



Universidade de Brasília

Instituto de Física
Programa de Pós-graduação em Física

Dissertação de Mestrado

Preparação e caracterização de organo-argila nanoestruturada

Deborah Santos de Assis Liguori

Orientador
Geraldo José da Silva

Coorientadora
Elisabeth Andreoli de Oliveira

Brasília - DF, Brasil
13 de Dezembro de 2019



Universidade de Brasília

Instituto de Física
Programa de Pós-graduação em Física

Deborah Santos de Assis Liguori

Preparação e caracterização de organo-argila nanoestruturada

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-graduação em Física do Instituto de Física da UnB, como parte dos requisitos para a obtenção do título de Mestre em Física Experimental da Universidade de Brasília

Banca Examinadora:

Prof. Dr. Geraldo José da Silva
Dr^a. Barbara Bianca Gerbelli
Prof. Dr. Alex Fabiano Côrtez Campos
Dr. Pedro Leonidas Oseliero Filho

Presidente - IF/UnB
Membro - UFABC/SP
Membro - FUP/UnB
Suplente - IF/USP

“Aos meus amados sobrinhos:
Giovanni, Iuri e Gael.”

Agradecimentos

Agradeço primeiramente à minha família por sempre estar ao meu lado, me apoiando e me incentivando. Em especial aos meus pais, Vanda e Alfonso. Mamix, a você agradeço por ser essa mulher incrível, que me moldou, que me inspira e me faz sentir orgulho de quem me tornei. *Grazie Papi, per non avermi mai fatto dimenticare le mie origini e per ricordarmi sempre i miei obbiettivi.* Aos meus irmãos, Alessandro, Stefano e Giancarlo, por todos nossos momentos, inclusive os de briga, que sempre acabam nos aproximando ainda mais.

À minha amiga-irmã, Larissa, com a qual compartilhei horas e horas de bancada e que agora me orgulha fazendo ciência lá do outro lado do oceano. Abiga, obrigada pelas contribuições científicas na vida e neste trabalho e, principalmente, obrigada pelos momentos (bem dosados) de procrastinação!

À minha avó maravilhosa! Dona Isolina, obrigada por me ensinar a valorizar uma boa cachaça no momento certo! Aos meus primos, em especial ao Evandro, com o qual pude compartilhar os perrengues passados nessa trajetória. Aos meus queridos cunhados, Carol, Luiz e Ramon, por sempre me lembrarem que um ser humano precisa de um tempo para si (de preferência tomando uma cerveja) para continuar os trabalhos. Ao meu sogro, Afonso, por todo o apoio e pelas festanças.

Aos meus pequenos, que tornam a vida mais leve e divertida. Ao mais novo integrante da Família, Giovanni, que com seu sorriso enche o coração dessa tia coruja de amor. Ao Iuri, que me arranca gargalhadas com sua espontaneidade. E ao meu rabugento (e não tão pequeno assim) Gael, por me ensinar que “o verde sempre ganha”.

Ao Oliver e à Ludovica: o *romrom* de vocês alegra meu coração diariamente!

Ao meu companheiro de vida, àquele que me inspira dia após dia, àquele que me faz querer ir além, que é a melhor parte mim. A ele que, com um sorriso maravilhoso, aturou todo o stress que essa jornada traz. Que me apoia sempre e incondicionalmente. Que me tira do sério e que me faz colocar a cabeça no lugar. Que me ensinou tanto. Que é meu maior orgulho. A você, meu amor, meu mais sincero obrigada. Gratidão por ter você em minha vida.

Agradeço ao meu orientador, Professor Geraldo, e à minha coorientadora, Professora Elisabeth, por terem topado o desafio e por terem me guiado. Obrigada pela oportunidade, pelos conselhos e críticas, pela paciência e dedicação.

Aos membros da banca examinadora que se disponibilizaram a avaliar este trabalho. Obrigada pelas discussões e pelas contribuições!

Aos meus colegas de laboratório e amigos: Arthur, Caio, Bárbara, Tati, Clauber, Thiago, Helena, Ruth, Gustavo, Gabriel Jéssica, Rafael, Márcio e outros vários que passaram pelo lab durante minha trajetória. À Ana, sem a qual não teria sido possível preparar grande parte das amostras.

Um agradecimento especial também à equipe da escola Dom Bosco de Brasília, prin-

principalmente ao Fernando e à Renata, pelo apoio, compreensão e incentivo à qualificação de seus Professores.

Aos amigos que construí durante essa caminhada: Nina, Jéssica, Yessica e Emanoel. Agradeço também aos amigos que, infelizmente, não puderam estar por perto, mas estavam sempre torcendo por mim. À Mari (abraço de urso), Michele, Gabi (xero), Antonio Marcos, Fabi (tomo) e Carline.

Por fim, agradeço a todos que contribuíram direta ou indiretamente para a realização desse trabalho e que porventura não foram aqui citados.

“Wyrð þú aræð.”

Preparação e caracterização de organo-argila nanoestruturada

Resumo

A preparação de materiais compósitos que combinam componentes rígidos com materiais flexíveis consiste em uma estratégia promissora para o desenvolvimento de aplicações em diversas áreas, devido à possibilidade de controlar suas propriedades. Esta dissertação apresenta um estudo experimental sobre a preparação de uma organo-argila a partir da combinação de argila esmectita com um surfactante não-iônico. As propriedades estruturais e a auto-organização desses sistemas foram investigadas por meio das técnicas de difração de raios X (XRD), microscopia eletrônica de transmissão (TEM), espalhamento de raios X a baixo ângulo (SAXS) e espalhamento dinâmico de luz (DLS). As nanopartículas da argila comercial utilizada (Montmorilonita – Mt) apresentaram alta polidispersão e um tamanho elevado que impossibilitaria a combinação dos dois sistemas, de modo que um protocolo de fracionamento em tamanhos foi desenvolvido e culminou na redução do tamanho médio das partículas, assim como do desvio padrão. O surfactante utilizado se organiza em uma fase lamelar, composta por um empilhamento regular de bicamadas de moléculas anfifílicas separadas por uma camada de água. Assim, é possível controlar a configuração geométrica por meio do nível de hidratação, o que é particularmente interessante por permitir um controle do nível de confinamento das nanopartículas de argila entre as bicamadas. As organo-argilas preparadas neste trabalho tiveram sua estrutura investigada por meio da técnica de SAXS e os resultados mostram que a adição da argila introduziu modificações na estruturação da fase lamelar, indicando que houve incorporação. Através da análise das distâncias características de cada sistema, foi possível propor uma forma de organização desses compostos na solução.

Palavras chave: organo-argila, Montmorilonita, fase lamelar, aplicações biocompatíveis.

Preparation and characterization of a nanostructured organoclay

Abstract

The preparation of composite materials that combine rigid components with flexible materials is a promising strategy for the development of applications in various areas due to the possibility of controlling their properties. This dissertation presents an experimental study on the preparation of an organoclay from the combination of smectite clay with a nonionic surfactant. The structural properties and self-assembly of the two systems were investigated by X-ray diffraction (XRD), transmission electron microscopy (TEM), small-angle X-ray scattering (SAXS) and dynamic light scattering (DLS). The nanoparticles of the used clay (Montmorillonite - Mt) presented high polydispersity and a large size that would make it impossible to combine the two systems, so that a size fractionation protocol was developed and resulted in the reduction of the average particle size, as well as the reduction of the standard deviation. The surfactant used is organized in a lamellar phase, consisting of a regular stacking of bilayers of amphiphilic molecules separated by a water layer. Thus, it is possible to control the geometrical configuration through the hydration level, which is particularly interesting as it allows a control of the level of confinement of clay nanoparticles between the bilayers. The organoclays prepared in this work had their structure investigated by SAXS and the results show that the addition of clay introduced changes in the lamellar phase structure, indicating that there was incorporation. Through the analysis of the characteristic distances of each system, it was possible to propose a possible way of the self-assembly of the materials in the solution.

Keywords: organoclay, Montmorillonite, lamellar phase, biocompatible applications.

Sumário

Introdução	11
1 Fundamentação teórica	14
1.1 Nanossilicatos	14
1.2 Componente orgânico	16
1.2.1 Moléculas anfífilas	16
1.2.2 Fases lamelares	18
1.2.3 Parâmetros estruturais e elásticos das bicamadas	19
1.3 Organo-argila	21
1.3.1 Estabilidade da organo-argila	21
1.3.2 Métodos de preparação	22
2 Materiais, métodos e técnicas de caracterização	25
2.1 Montmorilonita	25
2.1.1 Fracionamento em tamanhos	25
2.1.2 Espalhamento Dinâmico de Luz	27
2.1.3 DRX e SAXS	30
2.1.4 Microscopia Eletrônica de Transmissão	34
2.2 Simulsol	35
2.2.1 Preparação de amostras	36
2.2.2 Experimentos de SAXS	37
2.2.3 Teoria de espalhamento de raios X a baixo ângulo em sistemas lamelares	38
2.2.4 Métodos de tratamento e ajustes das curvas experimentais de SAXS	38
2.3 Organo-argila	41
2.3.1 Preparação de amostras e caracterização estrutural	41
3 Resultados e Discussões	43
3.1 Caracterização da Montmorilonita	43
3.2 Caracterização da fase lamelar	47
3.3 Caracterização da organo-argila	54
Conclusões e perspectivas	59

Introdução

Nos últimos anos vários trabalhos científicos têm se dedicado à preparação e estudo de materiais compósitos que combinam componentes rígidos com materiais moles e flexíveis, devido a potenciais aplicações na engenharia de materiais e biomedicina. Em particular, argilas minerais têm sido consideradas como componentes fundamentais na preparação de sistemas para encapsulação de fármacos, remoção de contaminantes na água e materiais biocompatíveis para implantes[1, 2]. As argilas que sofreram alguma modificação em sua superfície com a adição de um composto orgânico são conhecidas como organo-argilas.

A primeira notícia da preparação de uma organo-argila remonta à 1949[3] e desde então esse material passou a ser empregado em escala industrial. As propriedades reológicas das argilas organicamente modificadas são importantes para aplicações variadas, tais como fluidos de arrefecimento em poços de petróleo, tintas, cosméticos e produtos de higiene pessoal[4, 5, 6, 7]. Organo-argilas tem sido também utilizadas em outras aplicações como adsorventes de poluentes orgânicos do solo, água ou do ar.

Desde a década de 90, organo-argilas tem sido amplamente utilizadas na preparação de nanocompósitos de polímeros, substituindo outros aditivos, em menor quantidade e com aumento expressivo nas propriedades mecânicas e térmicas, além de apresentar baixo custo. Levantamentos mostram que 55% do total dos recentes artigos científicos sobre organo-argilas são focados na preparação de nanocompósitos de polímeros.

A intercalação de espécies orgânicas entre as nanopartículas que constituem a argila é uma das estratégias empregadas para construir estruturas ordenadas. As primeiras tentativas de alterar a distância entre as placas de argila baseava-se na troca de íons por cátions quaternários de amônio[3], que, porém, revelou algumas limitações, como toxicidade, mal odor e degradação de polímeros quando empregados como aditivos nos nanocompósitos de polímeros.

O uso de surfactantes não iônicos, adsorvidos à superfície da argila por meio de interações íon-dipolo e ligações de hidrogênio, constitui uma alternativa aos surfactantes catiônicos. Essas moléculas são capazes de formar estruturas auto-organizadas, densas e compactas em solução aquosa. Os nanocompósitos preparados com esses surfactantes ampliam as possibilidades de aplicação e são biocompatíveis.

Neste trabalho é apresentado um método de preparação de uma organo-argila utilizando um surfactante não-iônico. A argila escolhida é a Montmorilonita (Mt), uma argila natural e abundante. Essa escolha deve-se à sua alta capacidade de expansão e troca

iônica, além de sua grande área superficial. Ainda, a Mt apresenta uma capacidade de adsorção de corantes orgânicos por troca iônica. Estudos recentes demonstram que a modificação da superfície dessa argila com surfactantes é uma estratégia poderosa para melhorar a eficiência para aplicações de remoção de contaminantes e poluentes, ou para uso como sistemas de transporte de drogas[8, 9].

O surfactante escolhido é bastante empregado industrialmente em diversas formulações de medicamentos, cosméticos e alimentos. As moléculas desse composto, em solução aquosa, se agregam formando estruturas planas, empilhadas de maneira periódica, com período da ordem de alguns nanômetros. Essa estrutura é uma mesofase líquido cristalina chamada de lamelar, na qual os planos contendo as moléculas orgânicas são separados por uma camada de água, cuja espessura depende da concentração relativa entre os componentes orgânicos e água e constitui a fase hospedeira para as nanopartículas de argila.

Essa estrutura periódica, atua como um molde, como se fossem prateleiras, onde nanopartículas podem se intercalar. As partículas de argila, por serem solúveis em água, tendem a se intercalar entre os planos de moléculas orgânicas. Essa é uma estratégia que permite construir uma estrutura de camadas intercaladas de moléculas orgânicas e partículas de argila tirando proveito da propriedade de auto-organização dos surfactantes em água. Além disso, interações íon-dipolo e ligações de Hidrogênio desempenham um papel relevante da modificação da superfície da argila.

Do ponto de vista geométrico é possível intercalar as partículas de argila na fase aquosa e o nível de hidratação é responsável por modificar como essas partículas se organizam em cada camada e entre camadas. A quantidade de água adsorvida na superfície das partículas de argila e pela fase lamelar, assim como a concentração de partículas, são os parâmetros experimentais que permitem explorar as diferentes formas de organização.

A escolha de uma argila abundante e de um surfactante comercial garantem baixo custo de preparação do compósito e facilidade de escalonar a preparação de grandes quantidades. Os detalhes sobre os materiais utilizados serão apresentados de maneira mais detalhada no Capítulo 2.

Objetivos

Os objetivos gerais deste projeto são desenvolver um método de preparação de uma organo-argila utilizando Montmorilonita e surfactante não iônico e investigar suas propriedades estruturais.

E os objetivos específicos são:

1. Caracterizar estruturalmente as partículas de argila por meio de difração de raios X, espalhamento de raios X a baixo ângulo e microscopia eletrônica de transmissão;
2. Desenvolver de um método de separação em tamanhos para selecionar apenas as menores partículas de argila;

3. Verificar a eficiência do método de separação em tamanhos por meio do espalhamento dinâmico de luz;
4. Caracterizar estruturalmente o surfactante por meio de espalhamento de raios X;
5. Utilizar o modelo de deconvolução de gaussianas[39] para extrair parâmetros estruturais dos dados experimentais obtidos para o surfactante;
6. Modelizar as configurações das moléculas do surfactante para os regimes confinado e diluído;
7. Desenvolver um método de preparação da organo-argila em meio aquoso;
8. Caracterizar estruturalmente a organo-argila.

Metodologia

Para a preparação do compósito foi necessária a caracterização inicial dos dois componentes: argila e surfactante. A argila é formada por nanopartículas com alta polidispersão e isso causa problemas para a estabilidade do complexo, uma vez que partículas muito grandes tendem a precipitar. Para enfrentar esse problema, foi desenvolvido um processo de fracionamento da suspensão inicial de argila. A técnica de espalhamento dinâmico de luz (DLS) foi utilizada para caracterização das dimensões das partículas nas diferentes etapas do fracionamento. A estrutura cristalina da argila foi determinada por difração de raios X (XRD) e a técnica de microscopia eletrônica de transmissão (TEM) permitiu a caracterização morfológica das partículas. A técnica de espalhamento de raios X a baixo ângulo (SAXS) foi aplicada à dispersão da argila em água para verificação da forma das partículas.

O SAXS também foi utilizado para a caracterização estrutural da fase lamelar formada pelas moléculas de surfactante e da organo-argila. Os dados experimentais obtidos para a fase lamelar do surfactante foram ajustados segundo o modelo de deconvolução de gaussianas proposto por Oliveira e colaboradores[39], o que permitiu a determinação de vários parâmetros estruturais e de um parâmetro que caracteriza a elasticidade da estrutura hospedeira. As técnicas utilizadas e o modelo citado acima serão apresentadas de maneira mais detalhada no Capítulo 2. No Capítulo 3 serão apresentados os resultados obtidos na caracterização das nanopartículas de argila, do componente orgânico e da organo-argila.

1 | Fundamentação teórica

A seguir serão apresentadas as principais características dos componentes de uma organo-argila, bem como os métodos de preparação utilizados na literatura.

1.1 Nanossilicatos

Os argilo minerais são fases de aluminossilicato em camadas formadas como produtos naturais da interação entre água e rocha em ambientes superficiais da Terra. Em termos de tamanho, as partículas possuem diâmetro médio menor que $2 \mu\text{m}$ e, devido à sua estrutura em nanoescala ($<100 \text{ nm}$) em pelo menos uma dimensão, são chamados de nanoargilas ou nanossilicatos. Entre estes, os mais comumente utilizados em aplicações ambientais são a Montmorilonita, a Kaolinita, a Halloysite e a Palygorskite[10].

As argilas são classificadas de acordo com a estrutura de suas camadas e sua carga líquida. Uma argila 1:1 consiste de uma folha tetraédrica e uma folha octaédrica. Argilas 2:1 possuem uma folha octaédrica entre duas folhas tetraédricas e são chamadas de argilas esmectitas. Essas argilas podem ser neutras ou possuir carga elétrica líquida caso exista um cátion entre as camadas.

Dentro do grupo esmectitas destaca-se a Montmorillonita (Mt), pertencente ao grupo dos filossilicatos, que são silicatos com a propriedade de se organizarem sob a forma de várias folhas empilhadas. Chama-se de espaçamento basal a distância entre duas folhas consecutivas. A nível atômico, a Mt possui estruturas constituídas por duas folhas tetraédricas de sílica e uma folha central octaédrica de alumina, unidas entre si por átomos de oxigênio comuns a ambas folhas[11]. Sua fórmula química geral é dada por $(\text{Ca}, \text{Na}, \text{H})(\text{Al}, \text{Mg}, \text{Fe}, \text{Zn})_2(\text{Si}, \text{Al})_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ e sua estrutura cristalina está representada na Figura 1.1.

A Mt tem capacidade alta de troca iônica, recebendo diversos nomes a depender do cátion que se instala no espaço entre suas folhas. Entre os tipos mais comuns, destacam-se a Na-Mt, que possui um íon de sódio intercalante, e a Ca-Mt, onde o íon é de cálcio.

As partículas de Mt têm aspecto de placas com espessura média de 1 nm e, devido a sua microestrutura, possuem capacidade de adsorver água em sua superfície, aumentando assim o espaçamento entre as camadas. As argilas esmectitas que apresentam essa propriedade são ditas expansíveis. A variação da distância entre as camadas devido à adsorção de água pode variar de acordo com o íon interplanar[13].

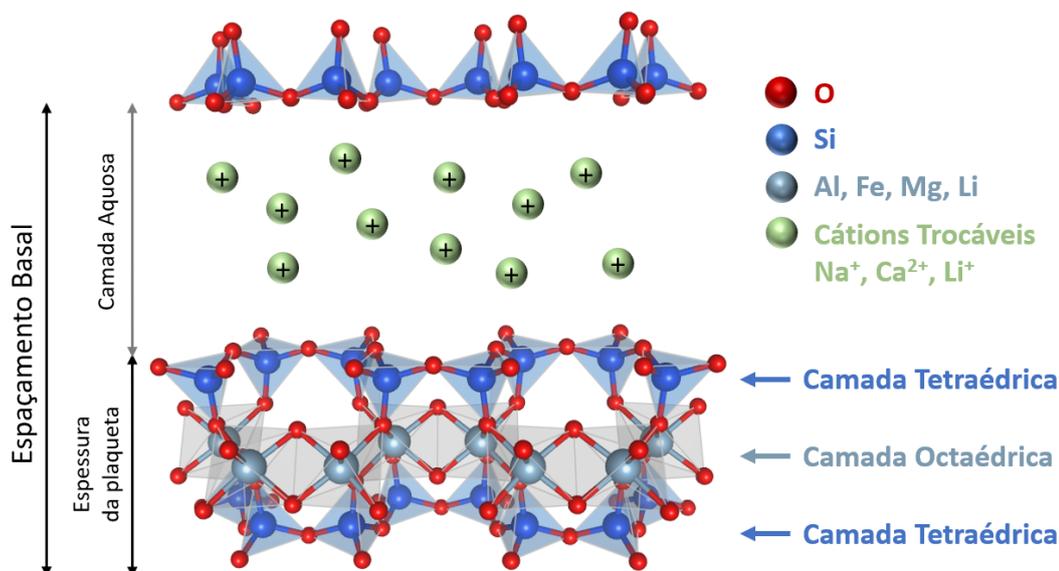


Figura 1.1: Representação ilustrativa da estrutura cristalina da Montmorilonita adaptada da referência [12].

Em função da quantidade de água, as partículas de Mt em solução podem apresentar diferentes formas de organização[14]. A Figura 1.2 mostra o diagrama de fases para a Na-Mt em função da concentração de Mt e da força iônica¹ da suspensão. A fase Sol, também conhecida como fase líquido isotrópica, é observada para concentrações menores que 15 g/L. Nessa fase, as partículas de Mt não apresentam ordem posicional nem orientacional. Na fase Gel, observada entre 26 e 34 g/L, as partículas de Mt possuem certo ordenamento, apresentando assim características de uma estrutura líquido cristalina, como a birrefringência. Na fase Flocs, que ocorre para altos valores de força iônica, há floculação.

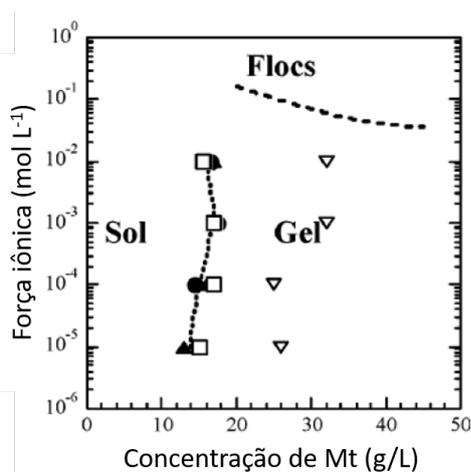


Figura 1.2: Diagrama de fase para a Montmorilonita com íon interplanar de sódio. Figura retirada da referência [14].

¹A força iônica é uma medida da concentração de íons na solução.

1.2 Componente orgânico

1.2.1 Moléculas anfífilas

As moléculas que compõem o material orgânico escolhido são ditas anfífilas e, quando em solução, a partir de determinada concentração, tendem a se auto-organizar de modo a formar estruturas mais complexas. Esse fenômeno de auto-organização se dá devido ao fato de esse tipo de molécula possuir dois grupos com diferentes propriedades de solubilização. Uma das partes, chamada hidrofílica, é altamente solúvel em água enquanto a outra, dita hidrofóbica, é altamente solúvel em hidrocarbonetos ou solventes não polares.

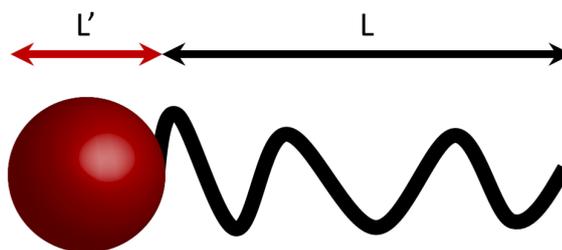


Figura 1.3: Representação de uma molécula anfífila, onde a parte hidrofílica é representada pela cabeça polar de comprimento L' e a parte hidrofóbica pela cauda apolar de comprimento L .

A Figura 1.3 representa esquematicamente uma molécula anfífila, onde a região polar (cabeça) corresponde à parte hidrofílica e a cauda apolar à parte hidrofóbica. Se o solvente utilizado for polar, as estruturas serão diretas, ou seja, com as regiões polares em contato com o solvente e as cadeias carbônicas voltadas para o interior da estrutura. Estruturas inversas são formadas quando é utilizado um solvente apolar e, nesse caso, serão as cadeias carbônicas que ficarão em contato com o solvente (Figura 1.4)[15].

Existe uma classificação para essas moléculas que é baseada na composição de sua região polar. Quando a carga líquida da parte polar é positiva, a molécula é catiônica, e quando essa carga é negativa, é aniônica. Se a região polar não apresentar carga, a molécula é classificada como não iônica. Há um caso especial de moléculas para as quais existe um dipolo elétrico na região polar, sendo denominadas zwitteriônicas[15, 16].

As possíveis estruturas formadas por essas moléculas são fortemente influenciadas por fatores físico-químicos como pH, força iônica, temperatura e, em particular, pela concentração. Em um regime diluído, as poucas moléculas irão se acomodar na interface solvente-ar, diminuindo assim a tensão superficial do solvente. Os materiais formados por moléculas anfífilas que apresentam a habilidade de modificar as propriedades de superfícies e de interfaces entre diferentes meios são chamados de tensoativos ou surfactantes. Quando a concentração aumenta a ponto de não serem mais comportadas novas moléculas na interface, estas se depositam no seio da dispersão, formando as chamadas micelas, na tentativa de reduzir a exposição das regiões polares ou apolares, a depender do solvente utilizado. A concentração acima da qual são formadas micelas é uma ca-

racterística de cada surfactante e é chamada de *concentração micelar crítica* (CMC)[17]. Além da natureza do solvente, a variação da concentração do surfactante também pode influenciar na formação de estruturas diretas ou inversas.

A auto-organização das moléculas também é influenciada por suas características geométricas, uma vez que a molécula anfifílica pode apresentar diferentes formatos. Nesse contexto, define-se o *parâmetro de empacotamento*, $P = V/a_0L$, onde V é o volume ocupado por um monômero, a_0 é a área ocupada pela região polar e L é o comprimento da cauda hidrofóbica[15], como sendo um indicador do tipo de estrutura que pode ser formada pelas moléculas em solução (Figura 1.4). Assim, por exemplo, para $P = 1/3$ há grandes chances de serem formadas miscelas esféricas, já para $P = 1/2$, as miscelas serão provavelmente cilíndricas e assim por diante. O balanço hidrofílico-lipofílico, HLB, é um sistema numérico utilizado para descrever a relação entre as partes solúveis em água e as solúveis em óleo de um surfactante não iônico. O HLB geralmente está em um intervalo entre 1 e 40, podendo alcançar valores maiores. Surfactantes com $HLB = 1$ são altamente solúveis em água, enquanto, por exemplo, um surfactante com $HLB = 10$ é considerado solúvel em água.

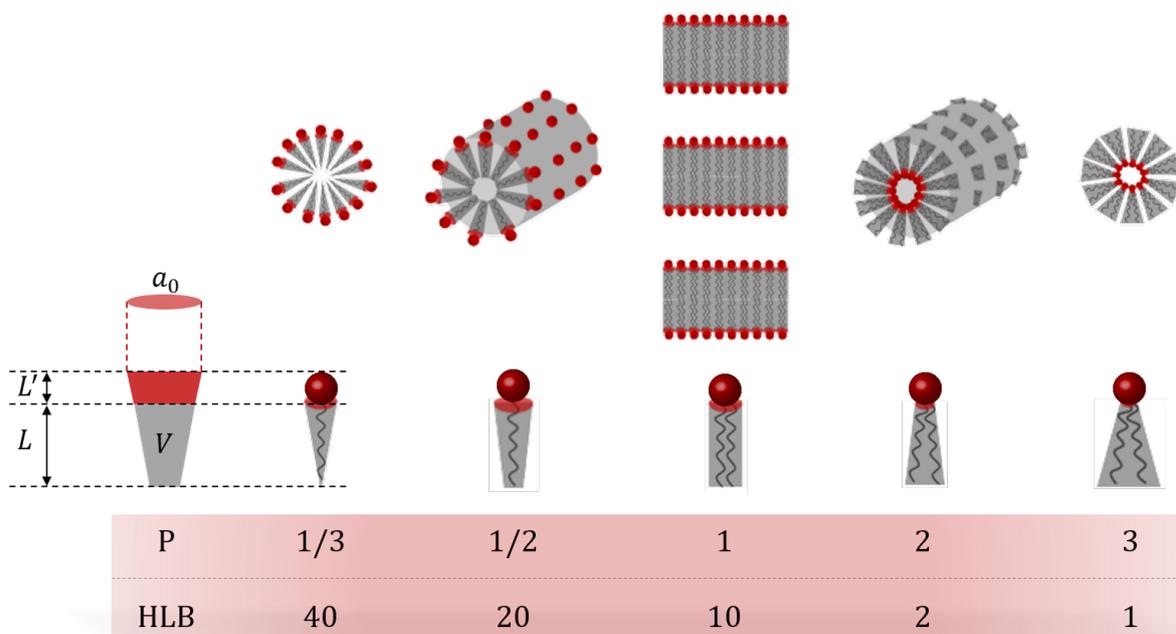


Figura 1.4: Esquema das geometrias típicas para moléculas anfifílicas e as respectivas estruturas esperadas com base no fator de empacotamento, P , e no balanço hidrofílico-lipofílico, HLB. Figura retirada e adaptada da referência [18].

Quando a concentração de moléculas anfifílicas de uma solução passa a ser muito maior que a CMC, aparecem fases líquido cristalinas anisotrópicas[16]. Neste trabalho estamos interessados na fase lamelar, que será apresentada com mais detalhes a seguir.

1.2.2 Fases lamelares

A fase lamelar consiste, basicamente, no empilhamento unidimensional de bicamadas separadas por um solvente, que pode ser polar ou apolar, resultando em bicamadas diretas e inversas, respectivamente. Neste trabalho, estamos interessados apenas em fases lamelares diretas, onde as bicamadas se formam de maneira a minimizar o contato da cadeia carbônica (parte hidrofóbica) com a água (Figura 1.6).

Diferentes tipos de fases lamelares foram observadas e classificadas de acordo com o ordenamento das cadeias carbônicas no interior da bicamada, como mostrado na Figura 1.5, e as transições entre elas podem ocorrer por variações da temperatura ou da concentração de surfactante.

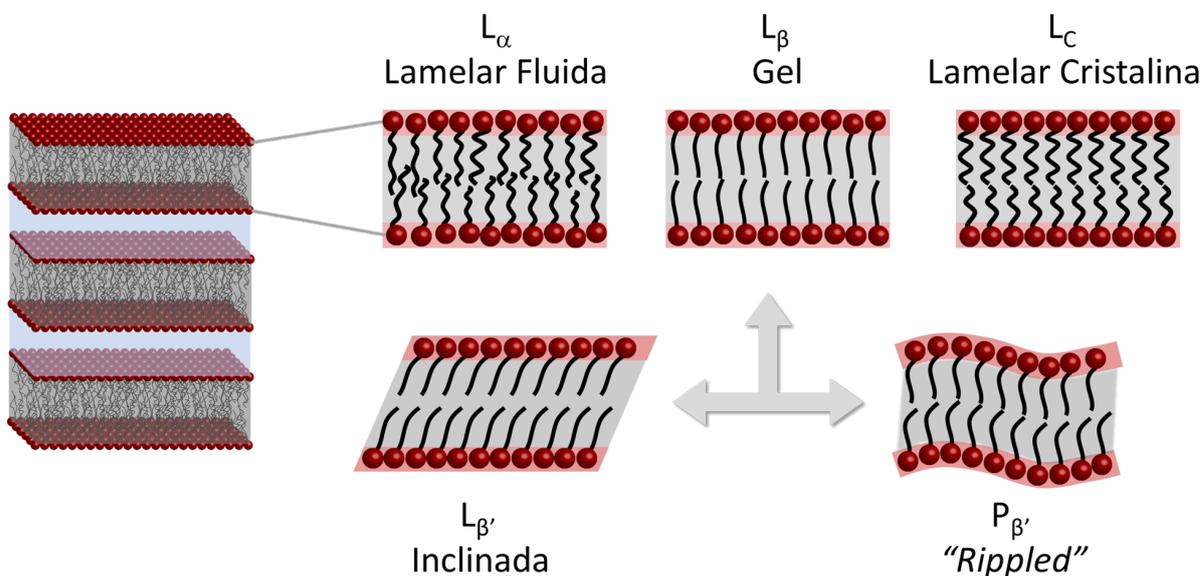


Figura 1.5: Possíveis organizações das moléculas anfífilas formando diferentes tipos de fases lamelares. Figura adaptada da referência [19].

Quando existe tanto ordem de curto como de longo alcance, a fase lamelar recebe o nome de cristalina, L_C , pois seu ordenamento se assemelha a de um cristal propriamente dito. A temperaturas mais baixas, as moléculas tendem a formar fases gel (denotadas por L_β), onde as cadeias carbônicas, em sua forma distendida, se empacotam em redes hexagonais 2-D. Nesta fase, as cadeias são ordenadas perpendicularmente ao plano da bicamada. A fase gel pode apresentar polimorfismos: um deles, a fase gel $L_{\beta'}$, aparece quando a razão entre a área necessária para o empacotamento das regiões polares e apolares supera um certo limite (a depender do surfactante), fazendo com que as cadeias carbônicas fiquem inclinadas em relação ao plano da bicamada e com ordem posicional de curto alcance, o que confere maior rigidez à membrana. As bicamadas da fase L_β também podem apresentar uma modulação periódica, resultando em uma fase do tipo *rippled* ($L_{\beta''}$), comumente observada a temperaturas logo abaixo da transição para a fase lamelar fluida, L_α . Esta última tem simetria de uma fase esméctica A encontrada em cristais líquidos liotrópicos[20] e surge por meio do aumento na temperatura das fases

crystalina e gel. L_α é caracterizada por apresentar um ordenamento fluido das cadeias carbônicas na membrana[19].

1.2.3 Parâmetros estruturais e elásticos das bicamadas

Este trabalho irá tratar apenas fases fluidas, caracterizadas por um ordenamento posicional de longo alcance na direção perpendicular às bicamadas (direção z da Figura 1.6), semelhante ao dos sólidos, e um ordenamento posicional de curto alcance no plano das bicamadas, semelhante ao dos líquidos, o que permite o movimento das moléculas no plano xy da Figura 1.6. A fase lamelar, representada na Figura 1.6 é um exemplo de uma fase fluida.

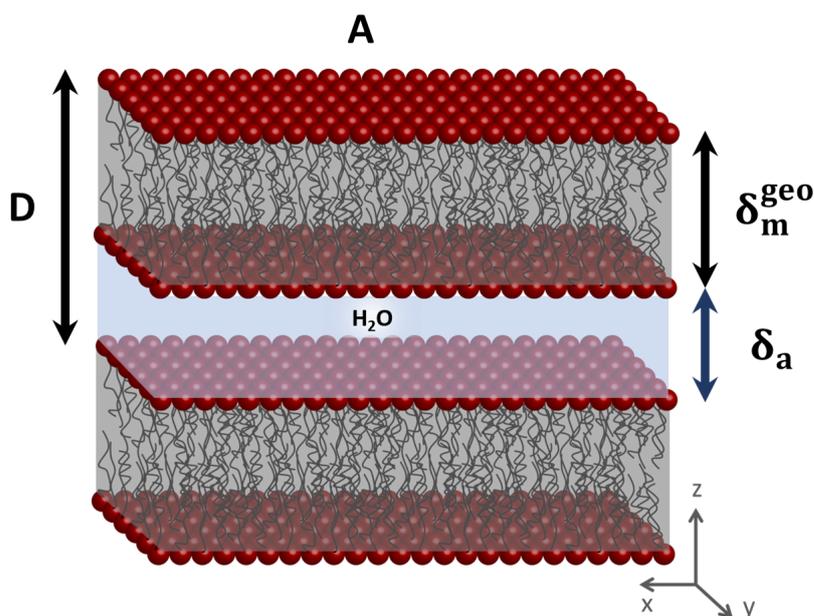


Figura 1.6: Representação de uma fase lamelar com espessura de bicamada geométrica δ_m^{geo} , espessura da camada aquosa δ_a , periodicidade lamelar D e área ocupada pela parte polar A .

Para um empilhamento regular de bicamadas de espessura δ_m^{geo} separadas por uma camada aquosa de espessura δ_a , é possível determinar a distância de repetição da estrutura de bicamadas da fase lamelar, definida como *periodicidade lamelar*, D .

$$D = \delta_m^{geo} + \delta_a \quad (1.1)$$

Considerando n bicamadas empilhadas, é possível relacionar a periodicidade lamelar com a fração volumétrica de surfactante (ϕ_s), definida como a razão entre o volume de surfactante ($A \cdot \delta_m^{geo} \cdot n$) e o volume total da fase lamelar ($A \cdot n \cdot D$).

$$\phi_s = \frac{V_s}{V_{Tot}} = \frac{A \cdot \delta_m^{geo} \cdot n}{A \cdot n \cdot D} \quad (1.2)$$

A partir da equação 1.2 definimos a chamada *lei de diluição* usual:

$$D = \frac{\delta_m^{geo}}{\phi_s} \quad (1.3)$$

Uma das propriedades mais interessantes da fase lamelar é a possibilidade de variar o D a partir da simples adição ou remoção do solvente. Essa grandeza pode variar desde tamanhos moleculares (~ 2 nm) até valores extremamente grandes (10-100 nm). Experimentalmente, observa-se que alguns sistemas lamelares apresentam um valor máximo de D e, nesse caso, alcança-se o *limite de diluição*[20].

Outro parâmetro importante para caracterizar o empacotamento das moléculas anfílicas é área ocupada por cabeça polar na superfície da bicamada, denota por Σ . Considerando \bar{v} o volume molecular médio do surfactante, podemos escrever[21]:

$$\Sigma = \frac{2 \cdot \bar{v}}{\delta_m^{geo}} \quad (1.4)$$

O modelo utilizado acima, chamado de modelo geométrico, considera bicamadas estáticas e rígidas. Sabe-se, porém, que na fase lamelar existem flutuações não desprezíveis proveniente de efeitos térmicos e cinéticos e, portanto, é preciso adicioná-las ao modelo.

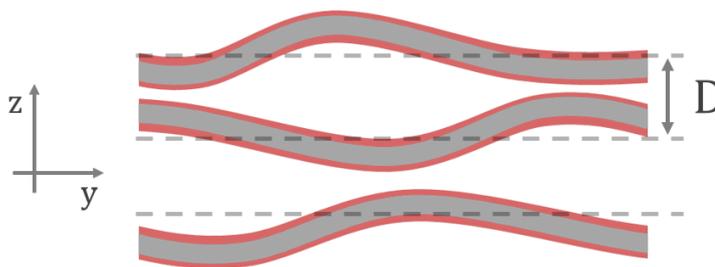


Figura 1.7: Flutuações térmicas das membranas em uma fase lamelar de periodicidade D .

As flutuações que ocorrem na direção z (Figura 1.7), ou seja, na distância de separação entre as bicamadas são caracterizadas pelo módulo de compressibilidade (B) da fase lamelar. Este parâmetro leva em consideração todas as interações entre membranas adjacentes e está relacionado com a dificuldade encontrada pelas bicamadas em se aproximarem umas das outras. Quando é considerada uma única bicamada, portanto, B será nulo.

Também podem ocorrer flutuações no plano xy (Figura 1.7), que estão relacionadas ao módulo de curvatura K .

De acordo com a teoria elástica contínua de cristais líquidos esmétricos e para pequenas amplitudes de flutuação em torno de uma posição de equilíbrio a energia elástica por unidade de volume pode ser escrita como[22]:

$$F = \frac{B}{2} \left(\frac{\partial u}{\partial z} \right)^2 + \frac{K}{2} \left(\frac{\partial^2 u}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 u}{\partial x^2} \right)^2 \quad (1.5)$$

onde $u(x, y)$ é a amplitude de flutuação da separação entre as bicamadas.

A elasticidade da membrana pode, portanto, ser analisada a partir dos valores dos módulos de compressibilidade e rigidez, que nos indicarão se a membrana é mais rígida ou flexível.

1.3 Organo-argila

1.3.1 Estabilidade da organo-argila

Para conseguir a esfoliação completa das plaquetas do nanossilicato na fabricação das organo-argilas, Bergaya e Lagaly utilizaram íons de alquilamônio ligados à superfície por meio de interação eletrostática. Esses íons se organizam no espaço entre as folhas de argila de diferentes maneiras, como mostrado na Figura 1.8. O arranjo formado vai depender da concentração e do tamanho das cadeias carbônicas do grupo alquila[23].

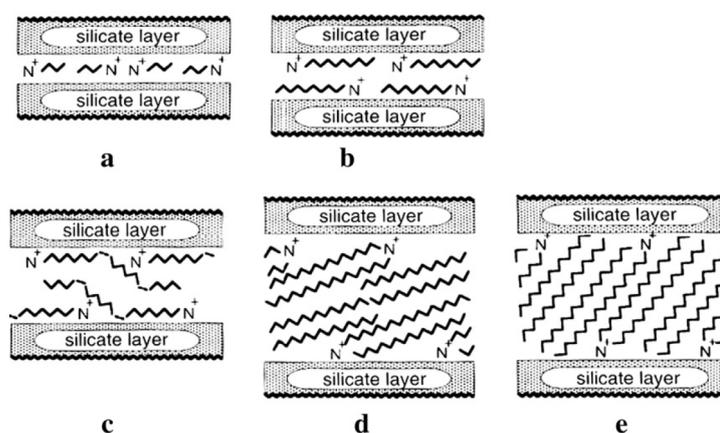


Figura 1.8: Representação da orientação dos íons de alquilamônio entre duas camadas de silicato: (a) monocamada; (b) bicamadas; (c) camadas pseudotrimoleculares e (d, e) arranjos do tipo parafina de íons alquilamônio com diferentes ângulos de inclinação das cadeias alquil. Figura retirada da referência [23].

Apesar de ser o mais conhecido, quando utilizados na produção de nanocompósitos de polímero-argila (NPA), este método de preparação traz alguns inconvenientes e limitações. Devido ao uso do íon alquilamônio, ocorrem reações químicas que resultam na geração de produtos de decomposição que degradam o polímero e alteram a cor, cheiro e sabor de maneira indesejável. Além disso, a alta toxicidade dos íons impede o uso desses compósitos para qualquer tipo de aplicação biológica[4].

Uma alternativa a esse método é a utilização de surfactantes orgânicos que contenham grupos com carga parcial negativa. A interação da molécula com a superfície da argila ocorre por meio de dois mecanismos. O primeiro se refere a interações íon-dipolo em sítios específicos da superfície da argila e o segundo envolve ligações de hidrogênio que favorecem a auto-organização dos grupos polares na interface, especialmente para moléculas que contêm OH, NH₂ e NH₃[24].

Outro fator que influencia na estabilidade da organo-argila é o tamanho da cadeia carbônica. Simulações realizadas por Beall e Goss indicam que existe um comprimento mínimo necessário para que haja auto-organização das moléculas. Para que esses complexos sejam de alguma utilidade na preparação de NPA o número de carbonos necessários nas cadeias alifáticas deve estar entre 18 e 22[4].

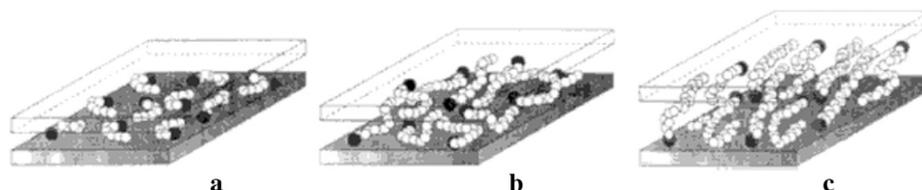


Figura 1.9: Modelo de agregação das cadeias alquílicas proposto por Vaia *et al*: (a) cadeias curtas, monocamada lateral; (b) cadeias médias, desordem planar e quase formando bicamadas; (c) cadeias longas; ordem líquido cristalina. Figura retirada da referência[25].

A Figura 1.9 mostra o modelo de agregação de moléculas orgânicas proposto por Vaia *et al*, onde verifica-se que moléculas com cadeias curtas se organizam ao longo da superfície, formando monocamadas e à medida que a quantidade de carbonos aumenta, forma-se uma estrutura mais ordenada com ordem líquido-cristalina.

A compreensão da estrutura e da dinâmica dos agregados de surfactantes é relevante para o desenvolvimento de rotas alternativas de preparação de materiais organizados em camadas híbridas, alternando materiais orgânicos e inorgânicos. Os surfactantes não iônicos têm atraído bastante atenção para pesquisa, pois, além de se organizarem em estruturas com diferentes morfologias quando em solução aquosa, também apresentam baixa toxicidade, o que possibilita aplicações biocompatíveis[8].

A seguir serão discutidos alguns métodos descritos na literatura para a preparação de organo-argila com ênfase na utilização de surfactantes não iônicos.

1.3.2 Métodos de preparação

Existem dois métodos de preparação das organo-argilas utilizados na literatura: o método de solvente e o método de estado sólido. Cada um deles interfere de maneira diferente na organização das moléculas orgânicas entre as nanopartículas inorgânicas.

O método de solvente prevê, como o próprio nome indica, a utilização de um solvente orgânico, por exemplo, etanol, decanol, etc., que é vaporizado após o processo de homogeneização. Já o método de estado sólido possibilita a intercalação das moléculas orgânicas no nanossilicato seco, sem a necessidade de solventes, tornando o processo de preparação ambientalmente sustentável e mais adequado para a industrialização[24]. Para conseguir a homogeneização do composto pelo método de estado sólido é preciso aquecer o componente orgânico até que se encontre no estado líquido. A argila é então adicionada e são realizados vários ciclos de agitação mantendo-se a mistura no estado líquido.

Nguyen *et al*[26] utilizaram os dois métodos para preparar uma organo-argila contendo Montmorilonita e um surfactante não iônico (monoestearato de glicerila - M-Gly). Os experimentos de raios X mostraram que, utilizando etanol como solvente, a distância entre as placas de argila é de 16 Å, enquanto com o método de estado sólido essa distância aumenta para 60 Å (Figura 1.10).

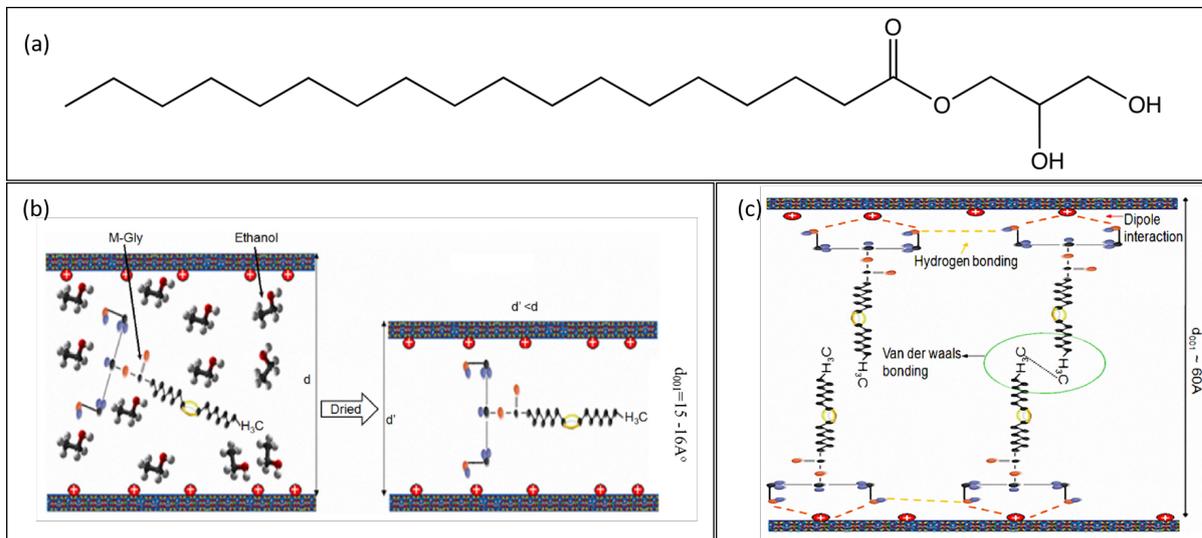


Figura 1.10: (a) Representação da molécula de surfactante utilizada por Nguyen e colaboradores. Ilustração da auto-organização das estruturas moleculares do M-Gly no espaço interlamelar da Montmorilonita após preparação (b) pelo método de solvente e (c) pelo método de estado sólido. Figura retirada de [26].

A Montmorilonita também foi utilizada por Wang *et al*[9] para a preparação de uma organo-argila, que se mostrou eficiente na remoção de corantes orgânicos catiônicos. Um surfactante não iônico (*octylphenol polyoxyethylene ether* - OP10) foi adsorvido na superfície da argila pelo método de estado sólido resultando em mono e bicamadas com distâncias de separação entre as placas de argila que variaram entre 0,6 a 0,9 nm. A estrutura da molécula e suas possíveis formas de organização estão apresentadas na Figura 1.11.

Outro surfactante não iônico (*triethylene glycol mono n-decyl ether* - C₁₀E₃) foi utilizado para a preparação de uma organo-montmorilonita por Guegan e colaboradores[8]. Nesse caso também foi observada a formação de estrutura de mono e bicamadas com a distância entre as placas atingindo até aproximadamente 40 Å (Figura 1.12).

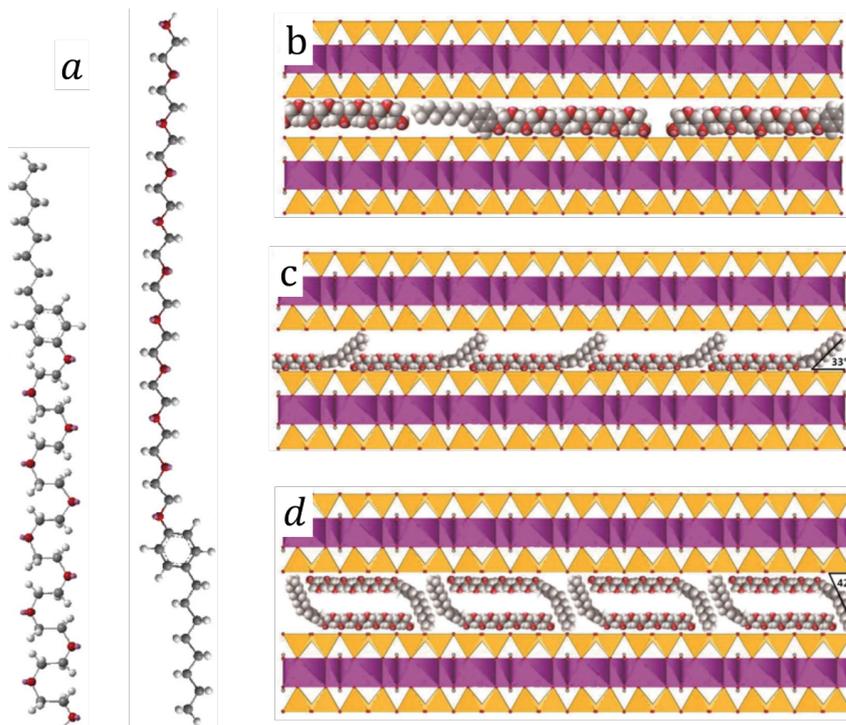


Figura 1.11: (a) Estrutura química dos surfactantes utilizados. Empacotamento das moléculas entre as placas de argila, formando (b) monocamadas estendidas, (c) monocamadas inclinadas e (d) bicamadas. Figura retirada de [9].

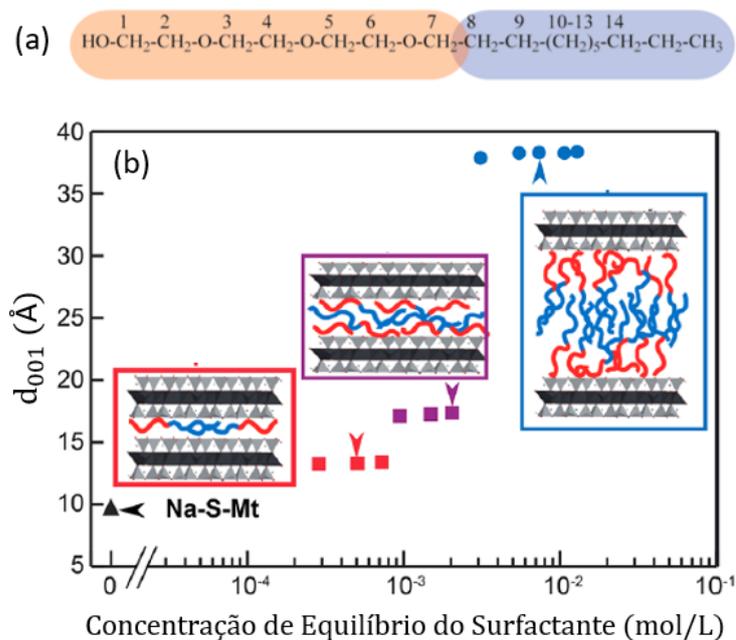


Figura 1.12: (a) Estrutura química do surfactante utilizado, onde a parte hidrofílica é representada em laranja e a hidrofóbica em azul. (b) Evolução da distância basal medida a partir da reflexão 001 dos difratogramas de raios X. Figura retirada de [8].

2 | Materiais, métodos e técnicas de caracterização

2.1 Montmorilonita

A argila esmectita utilizada neste trabalho foi a “*Nanoclay, hydrophilic bentonite*” produzida pela Sigma-Aldrich, CAS-No 1302-78-9, comumente conhecida como Montmorilonita (Mt). Sua fórmula química geral, fornecida pelo fabricante, é $\text{H}_2\text{Al}_2\text{O}_6\text{Si}$ e, por pertencer ao grupo dos filossilicatos 2:1 (Figura 1.1), suas placas são caracterizadas por estruturas constituídas por duas folhas tetraédricas de sílica com uma folha central octaédrica de alumina, que são unidas entre si por átomos de oxigênio comuns a ambas as folhas[11]. O pó original, de cor branca, possui plaquetas de Mt com tamanho médio de 25 μm . Com a intenção de selecionar apenas as menores partículas e, conseqüentemente, diminuir a polidispersão do material, foi desenvolvido um método de fracionamento em tamanhos (*size-sorting*). Esse procedimento se fez necessário tanto pela compatibilidade de tamanho da partícula de argila com o tamanho da fase lamelar, como também para garantir a estabilidade coloidal da solução de argila.

Para verificar a eficiência do fracionamento foi utilizada a técnica de Espalhamento Dinâmico de Luz (DLS). Além dessa técnica, foram utilizadas a Microscopia Eletrônica de Transmissão (TEM), a Difração de raios X (DRX) e o Espalhamento de raios X a baixo ângulo (SAXS) para a completa caracterização estrutural da Mt.

2.1.1 Fracionamento em tamanhos

Para realizar o procedimento de *size-sorting* foi preparada uma suspensão inicial com concentração de 12 g/L de Mt utilizando água tipo 1¹ e agitando magneticamente por tempo suficiente para obter uma suspensão sem corpo de fundo. A suspensão foi reservada em uma proveta graduada (Figura 2.1(a)) e mantida imóvel para a primeira decantação até que a quantidade de precipitado se estabilizasse.

¹Água ultrapura deionizada com resistividade > 18 M Ω ·cm, TOC < 10 ppb, bactérias < 10 CFU/mL e endotoxinas < 0,03 EU/mL.

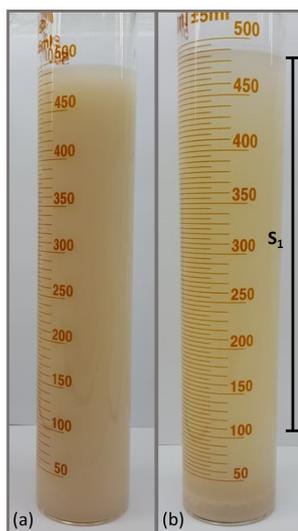


Figura 2.1: Fotografia da solução de Montmorilonita 12 g/L (a) antes e (b) depois da decantação. S₁ representa a fração recolhida do sobrenadante cujo volume não é fixo. A parte da suspensão mais parte do corpo de fundo não é recolhida para garantir que não seja contaminada com as partículas maiores que decantaram.

Decorridos cinco dias, não houve mais evolução na decantação e a suspensão apresentou grande quantidade de precipitado, como mostra a Figura 2.1(b). Foi, então, recolhido o primeiro sobrenadante (S₁) e reservado em tubos do tipo *falcon* com capacidade de 50 mL (Figura 2.2(a)) que, em seguida, foram centrifugados a 5000 rpm durante 60 minutos em uma ultracentrífuga da Beckman modelo J2-HS. Da centrifugação resultou uma dispersão com corpo de fundo (Figura 2.3(a)) cujo sobrenadante foi cuidadosamente recolhido e denominado S₂ (Figura 2.2(b)). A centrifugação foi repetida para o sobrenadante S₂ utilizando os mesmos parâmetros anteriores, o que também resultou em uma dispersão com corpo de fundo, porém, de volume visivelmente menor, como mostra a Figura 2.3(b). O sobrenadante recolhido é denominado S₃ (Figura 2.1(c)).

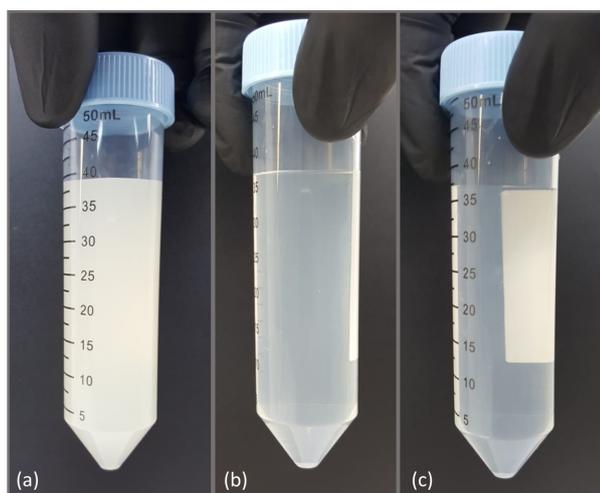


Figura 2.2: Fotografia dos tubos contendo: (a) o primeiro sobrenadante (S₁), recolhido após a primeira decantação, (b) o segundo sobrenadante (S₂), recolhido após a primeira centrifugação e (c) o terceiro sobrenadante (S₃), recolhido após a segunda centrifugação.

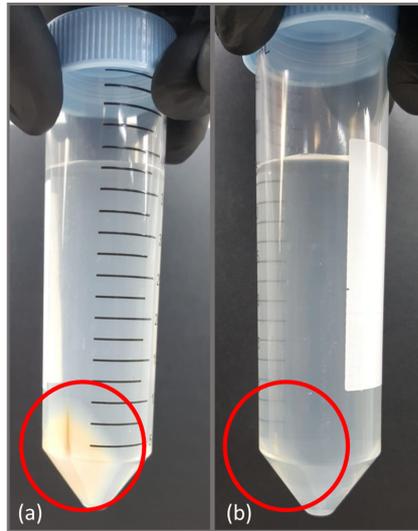


Figura 2.3: Fotografia dos tubos contendo (a) o segundo sobrenadante (S_2) com corpo de fundo (circulado em vermelho) devido à centrifugação de S_1 e (b) o terceiro sobrenadante (S_3) com corpo de fundo (circulado em vermelho) devido à centrifugação de S_2 .

2.1.2 Espalhamento Dinâmico de Luz

O Espalhamento Dinâmico de Luz, também conhecido como DLS (do inglês *Dynamic Light Scattering*), é uma técnica rápida e não invasiva utilizada para determinar o tamanho de partículas que se encontram em suspensão a partir das flutuações na intensidade de luz espalhada em função do tempo. A Figura 2.4 mostra esquematicamente o princípio da técnica, onde o espalhamento é medido para uma configuração com ângulo de 90° .

Quando iluminadas por uma fonte de luz, as partículas contidas em uma solução espalham a luz incidente em todas as direções. Devido ao movimento Browniano, há flutuações na intensidade da luz espalhada: partículas menores irão se difundir rapidamente, causando grande flutuação na intensidade da luz espalhada por elas, enquanto as partículas maiores terão menor contribuição nessa flutuação, por terem uma difusão mais lenta (Figura 2.5).

Para amostras monodispersas e diluídas, é possível extrair o raio hidrodinâmico, R_H , das partículas a partir da equação de Stokes-Einstein[27]:

$$R_H = \frac{k_B T}{6\pi\eta D'} \quad (2.1)$$

onde η é a viscosidade do fluido, k_B é a constante de Boltzmann, T é a temperatura absoluta da dispersão e D' é o coeficiente de difusão, obtido experimentalmente. Apesar de ser ideal para partículas com geometria esférica, a técnica também pode ser utilizada para outras geometrias, pois, o raio hidrodinâmico é definido como o raio de uma esfera que se difunde na mesma velocidade que a partícula medida[27].

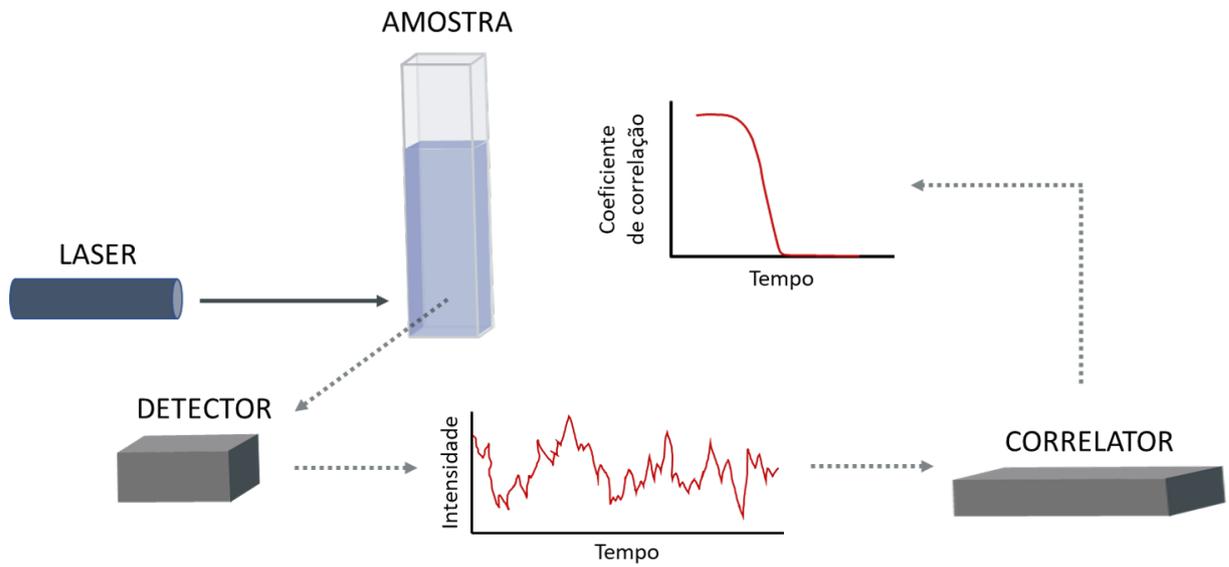


Figura 2.4: Representação esquemática da determinação do tamanho hidrodinâmico de partículas em solução por meio da técnica de DLS.

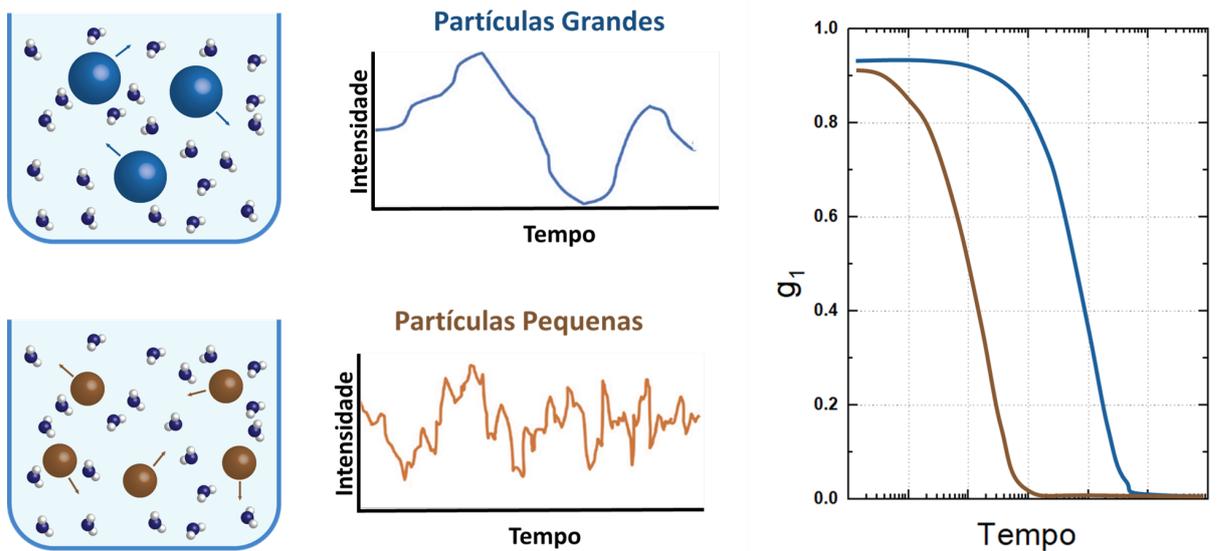


Figura 2.5: Relação entre o tamanho das partículas da solução, sua difusão (traduzida em um gráfico de intensidade espalhada em função do tempo) e sua função de autocorrelação.

A intensidade de luz espalhada é medida em um instante de tempo t , $I(t)$, e em um instante posterior $t + \tau$, $I(t + \tau)$. O equipamento possui um correlator que mede o grau de semelhança entre os dois sinais para todos os valores de t dentro de um intervalo T de observação. A função normalizada de autocorrelação da intensidade, $g_2(\tau)$, é dada por:

$$g_2(\tau) = \frac{\langle I(t) \cdot I(t + \tau) \rangle_T}{\langle I(t) \rangle^2} \quad (2.2)$$

Como não é possível saber como cada partícula se move a partir da flutuação de intensidade, a função normalizada de autocorrelação do campo elétrico, $g_1(\tau)$, é utilizada para correlacionar o movimento das partículas em relação umas às outras.

$$g_1(\tau) = \frac{\langle E(t) \cdot E(t + \tau) \rangle_T}{\langle E(t)E(t) \rangle} \quad (2.3)$$

onde $E(t)$ e $E(t + \tau)$ são os campos elétricos espalhados nos tempos t e $t + \tau$, respectivamente.

A correspondência entre as funções $g_1(\tau)$ e $g_2(\tau)$ se dá através da relação de Siegert[28, 29]:

$$g_2(\tau) = 1 + \beta |g_1(\tau)|^2 \quad (2.4)$$

onde β é o fator de coerência referente a parâmetros experimentais.

Para um sistema em que, além de monodisperso e diluído, as partículas não interagem entre si, a função de autocorrelação do campo elétrico pode ser escrita como:

$$g_1(\tau) = A + B \exp[-\Gamma\tau] \quad (2.5)$$

onde A e B são constantes e Γ é a taxa de decaimento. Essa taxa está relacionada com o coeficiente de difusão (equação 2.1) e com o módulo do vetor de espalhamento, q' , pela equação:

$$\Gamma = q'^2 D' \quad (2.6)$$

onde $q' = \frac{4\pi n_0}{\lambda_0} \sin(\frac{\theta}{2})$ com n_0 sendo o índice de refração da solução, λ_0 o comprimento de onda da luz incidente e θ o ângulo de espalhamento.

O correlator compara cada um dos gráficos de intensidade em função do tempo obtidos durante o experimento: quando os picos de intensidade são parecidos entre uma medida e outra, dizemos que existe uma boa correlação entre eles. As medidas vão ficando cada vez mais distintas com o passar do tempo, diminuindo assim a correlação entre os picos. Com esses dados, o correlator é capaz de plotar um gráfico do coeficiente de correlação

em função do tempo. Quanto maiores forem as partículas, maior será o tempo necessário para perder completamente a correlação, devido ao fato de as flutuações das intensidades serem menores[30].

Para realização dos experimentos de DLS foi utilizado um equipamento convencional Zetasizer Nano ZS90 da Malvern Panalytical instalado no Laboratório de Nanociência Ambiental e Aplicada da Faculdade UnB-Planaltina (LNAA/FUP) em Planaltina, DF. Foram analisadas as dispersões de Mt resultantes do processo de fracionamento, S₁, S₂, S₃ e a suspensão de Mt inicial, sem tratamento prévio (*untreated montmorillonite*). Todas as amostras precisaram ser diluídas para melhor eficiência do experimento. Os porta amostras utilizados foram cubetas descartáveis de poliestireno com capacidade de 3,5 mL e passo ótico de 10 mm. Para cada amostra foram realizadas três medidas com $T = 60s$ e o resultado final foi obtido a partir da média dessas três medidas.

2.1.3 DRX e SAXS

O DLS nos permite acessar informações sobre o tamanho das partículas que constituem, por exemplo, as suspensões de Mt, no entanto, devido ao comprimento de onda da luz utilizada, a resolução se limita a algumas centenas de nanômetros. Para obter maiores detalhes é necessário utilizar comprimentos de onda menores e, em particular, para obter uma resolução atômica e conseguir dados estruturais, precisamos recorrer aos raios X, cuja comprimento de onda é da ordem de Ångström (10^{-10} m).

Ao interagir com a matéria, os raios X podem ser espalhados ou absorvidos. A teoria de espalhamento desse tipo de radiação nos ajudará a compreender melhor as técnicas de Difração de raios X (DRX) e de Espalhamento de raios X a baixo ângulo (SAXS).

Teoria de espalhamento de raios X

Em um experimento de espalhamento de raios X, o feixe é criado na fonte do equipamento e, em seguida, é colimado para que atinja a amostra. Esse processo pode ocorrer no vácuo ou na ausência dele, a depender da técnica. A propagação desse feixe é descrita pelo vetor de onda \vec{k} e, após sua interação com a matéria, pelo vetor de onda \vec{k}' . O espalhamento pode ocorrer com ou sem perda de energia, podendo ser do tipo Compton (espalhamento inelástico) ou dos tipos Rayleigh ou Thomson (espalhamentos elásticos)[31].

Nos espalhamentos elásticos, como não há perdas de energia, a radiação espalhada tem a mesma frequência da radiação incidente e, devido à sua natureza coerente, ocorre interferência entre os feixes incidente e espalhado, gerando um padrão de intensidade que pode ser coletado por um detector, padrão este que carrega informações a respeito da estrutura atômica do material. Em um espalhamento Compton esse padrão não aparece, pois os feixes incidente e espalhados são incoerentes. Estamos interessados, portanto, nos espalhamentos elásticos, mais especificamente no espalhamento Thomson, devido ao fato de a radiação ser raios X[32].

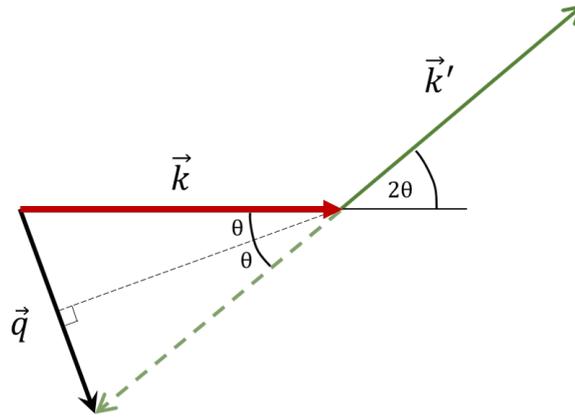


Figura 2.6: Representação esquemática dos vetores de onda incidente e espalhado, \vec{k} e \vec{k}' respectivamente, e do vetor de espalhamento \vec{q} no caso de um espalhamento elástico ($|\vec{k}| = |\vec{k}'|$).

Quando o espalhamento é elástico, os vetores de onda incidente e espalhado, \vec{k} e \vec{k}' , devem possuir o mesmo módulo $k' = k = 2\pi/\lambda$. A partir dessa informação podemos obter o módulo do vetor de espalhamento (\vec{q}), que é definido como a diferença entre os dois feixes, $|\vec{q}| = |\vec{k}' - \vec{k}|$. Deste modo, temos:

$$\begin{aligned} q^2 &= k'^2 + k^2 - 2kk' \cos(2\theta) \\ &= k^2(2 - 2\cos(\theta + \theta)) \\ &= 2k^2(1 - \cos^2(\theta) + \sin^2(\theta)) \\ &= 4k^2 \sin^2(\theta) \end{aligned}$$

E, portanto:

$$|\vec{q}| = \frac{4\pi \sin \theta}{\lambda} \quad (2.7)$$

A Figura 2.6 mostra esquematicamente a geração do vetor de espalhamento, \vec{q} , cuja módulo é explicitado na equação 2.7, onde o ângulo θ é metade do ângulo formado entre os feixes incidente e espalhado[31, 32]. A vantagem de se usar $|\vec{q}|$ é que pode-se comparar experimentos de espalhamento realizados com diferentes valores de λ e diferente fontes, como por exemplo, elétrons e neutrons.

Lei de Bragg

A distribuição de intensidade devido à difração depende, além do comprimento de onda da radiação incidente, da estrutura cristalina do material. Para um sólido cristalino, o fenômeno ocorre devido ao arranjo periódico de seus átomos, que gera famílias de planos com distância interplanar característica[33].

Para que ocorra interferência construtiva e, conseqüentemente, o surgimento de um padrão com picos de difração, é necessário que a diferença de caminho óptico entre o feixe incidente e o feixe espalhado, mostrado na Figura 2.7, seja um número inteiro de comprimentos de onda. Temos, portanto, a condição para a existência de um máximo de interferência, conhecida como Lei de Bragg[33, 34, 35, 36] e dada por:

$$2d\sin\theta = n\lambda \quad (2.8)$$

onde n é a ordem do máximo de interferência, λ é o comprimento de onda da radiação incidente, d é a distância entre os planos atômicos, e θ é o ângulo entre a família de planos e o feixe incidente sobre ela.

Combinando a equação 2.7 com a condição de Bragg, obtemos a equação matemática que nos permite calcular a distância interplanar, dada por:

$$d = \frac{2\pi}{|\vec{q}|} \quad (2.9)$$

Isso indica que, para um comprimento de onda constante, é possível ter maior resolução e acessar mais detalhes de um material apenas aumentando o ângulo de espalhamento.

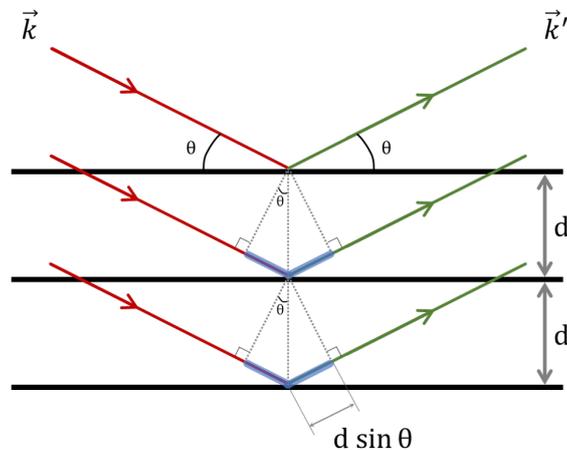


Figura 2.7: Representação esquemática da configuração de Bragg para reflexões provenientes de planos uniformemente espaçados. O ângulo entre os vetores de onda incidente e espalhado, \vec{k} e \vec{k}' , é igual a 2θ . A diferença de caminho óptico dos feixes incidente e refletido entre planos adjacentes está representada em azul.

A Lei de Bragg se aplica também aos sistemas estudados neste trabalho, uma vez que ambos, Mt e surfactante, apresentam fases lamelares que se comportam de maneira análoga aos planos cristalinos.

O estudo do fenômeno de difração permite a investigação do ordenamento interno do material, através da simetria do cristal, do valor do parâmetro de rede, da estrutura da célula unitária, da distância interplanar e dos defeitos estruturais[34, 35].

Difração de raios X – DRX

Os difratogramas de DRX que serão apresentados foram obtidos na Central Analítica do Instituto de Química da Universidade de Brasília (CAIQ/UnB) em um difratômetro D8 Focus da Bruker com comprimento de onda da linha $K\alpha$ do cobre ($\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$). Foram analisadas duas amostras de *untreated* Mt, uma em umidade ambiente (cerca de 50%) e outra hidratada com água (umidade 100%), para verificar a capacidade de expansão do nanossilicato. O ângulo de espalhamento explorado variou de 2 a 65° , utilizando um passo de $0,025^\circ$, de modo a acessar distâncias interplanares da ordem de 0,14 a 4,5 nm.

Espalhamento de raios X a baixo ângulo – SAXS

A principal diferença entre um experimento de difração de raios x convencional e um de SAXS está no intervalo de comprimentos sondados. No primeiro, devido aos altos valores do ângulo de espalhamento, as informações obtidas estão relacionadas a comprimentos reduzidos, na escala de Ångströms, permitindo a investigação da estrutura cristalina. Já nos experimentos de SAXS, a redução do ângulo de espalhamento implica na sondagem de comprimentos maiores, na escala de 1 a 100 nanômetros, que permite estudar a organização das nanopartículas na dispersão.

A Figura 2.8 representa esquematicamente um equipamento de SAXS, onde um feixe de raios X colimado incide sobre uma amostra e, por meio de um detector, coleta-se a intensidade do espalhamento em função do ângulo. A distância amostra-detector é variável, de modo a variar o ângulo de espalhamento e, conseqüentemente, o intervalo de comprimentos sondados. O resultado do experimento é uma imagem bidimensional, onde é realizada uma média (integração azimutal) em anéis com valores constantes do módulo do vetor de espalhamento, de modo a se obter uma curva de intensidade em função de $|\vec{q}|$ [36].

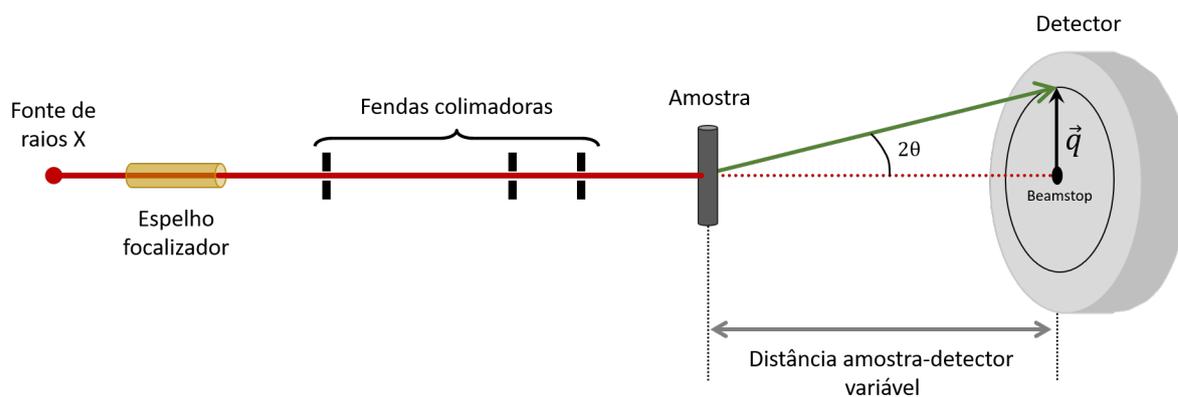


Figura 2.8: Representação esquemática de um equipamento de SAXS.

Para a realização dos experimentos de SAXS foi utilizado o equipamento de espalhamento a baixo ângulo Xeuss 2.0, produzido pela empresa francesa Xenocs, instalado no Laboratório de Fluidos Complexos do Instituto de Física da Universidade de Brasília. O

comprimento de onda utilizado foi o da linha K_α do cobre $\lambda_{\text{Cu}K_\alpha} = 1,5406 \text{ \AA}$, que equivale a uma energia de 8,04 KeV. O padrão 2D de espalhamento é coletado num detector bidimensional PILATUS3 R 200K-A produzido pela empresa Dectris, com 200 mil pixels e capacidade de detecção de até 10^7 fótons por segundo por pixel. As amostras foram contidas em tubos capilares de borossilicato com 2,0 mm de diâmetro interno que, por sua vez, foram distribuídos em um porta amostra plástico que acomodava até 12 capilares. As medidas foram realizadas à temperatura ambiente de cerca de 25 °C e com o equipamento configurado de maneira a obter duas distâncias amostra-detector: 54,3 cm e 248,8 cm. Para cada configuração as amostras foram irradiadas durante 1 hora.

2.1.4 Microscopia Eletrônica de Transmissão

A Microscopia Eletrônica de Transmissão (TEM) é uma das técnicas mais eficientes e versáteis para caracterização de materiais nanométricos, pois permite análises sobre a morfologia, a cristalografia e a composição química dos materiais. Além disso, é possível identificar defeitos como, por exemplo, defeitos de empilhamento[37].

A técnica consiste em irradiar a amostra com um feixe de elétrons com energia entre 80 e 300 keV, permitindo a observação tanto no plano da amostra (espaço direto) quanto no plano de Fourier (espaço recíproco). As fontes de elétrons mais utilizadas são a de emissão termiônica, por meio de um filamento de tungstênio ou de hexaboreto de lantânio, e a de emissão de campo (*Field Electron Gun* - FEG), utilizadas para TEM de alta resolução[35]. No microscópio eletrônico, os elétrons são acelerados por uma diferença de potencial (U), que pode ser relacionada com o comprimento de onda (λ) dos elétrons emitidos por meio da equação

$$\lambda = \frac{h}{(2m_e eU)^{1/2}} \quad (2.10)$$

onde h é a constante de Planck, e e m_e são a carga elementar e a massa do elétron, respectivamente. No entanto, é preciso fazer uma correção relativística, pois, para energias maiores que ~ 100 KeV, a velocidade adquirida pelo elétron (como partícula) é maior que a metade da velocidade da luz (c). Deste modo, podemos escrever o comprimento de onda dos elétrons como[37]:

$$\lambda = \frac{h}{[2m_e eU(1 + \frac{eU}{2m_e c^2})]^{1/2}} \quad (2.11)$$

A partir da equação 2.11 podemos verificar a resolução fornecida pela TEM. Para uma energia de 200 keV, por exemplo, o comprimento de onda dos elétrons é de 0,00251 nm, que é muito menor do comprimento de onda da luz e também dos raios X, fornecendo-nos, portanto, maior resolução comparada com as técnicas que utilizam esses tipos de radiação. Entretanto, a resolução do TEM se vê afetada pelos diferentes tipos de aberrações

(esférica, cromática, astigmatismo, entre outras).

As micrografias de TEM das amostras de Mt foram realizadas no Laboratório Multiusuário de Microscopia de Alta Resolução - LabMic, localizado na Universidade Federal de Goiás, utilizando o microscópio eletrônico de transmissão JEM2100[®] da empresa Jeol. Foi utilizada uma tensão de aceleração de 200 kV. Para preparar as amostras foi realizada uma diluição qualitativa da suspensão S₃ que, em seguida, ficou em banho ultrassônico à temperatura ambiente durante 30 minutos para evitar a presença de aglomerados. Foram depositadas algumas gotas da suspensão sobre o porta amostras - um *grid* de cobre com substrato de carbono - utilizando uma micropipeta. Os porta amostras ficaram à temperatura ambiente e imóveis até a secagem completa do solvente. Foram obtidas micrografias com escala na ordem de 10 a 500 nm, permitindo assim realizar a observação morfológica geral das plaquetas de Mt.

2.2 Simulsol

O surfactante utilizado neste trabalho é comercialmente conhecido como Simulsol[™] M45 e faz parte de uma linha produzida pela empresa SEPPIC. Trata-se de um ácido graxo etoxilado ou, mais especificamente, um surfactante não-iônico monoéster de polietilenoglicol com ácido esteárico cujo nome químico é *Macrogol stearate* ou *PEG-8*, CAS-No 9004-99-3. A cadeia de polietilenoglicol tem em média 8 monômeros, de modo que a fórmula química pode ser representada por CH₃(CH₂)₁₆CO(OCH₂CH₂)₈OH. Esse Simulsol possui um balanço hidrofílico-lipofílico (HLB) igual a 11, um percentual de etoxilação (EO) 8, massa molar média de aproximadamente 637 g/mol e massa específica de 1 g/cm³. O valor de HLB indica que as moléculas do surfactante tendem a se organizar em bicamadas, formando uma fase lamelar (Figura 1.4)[15].

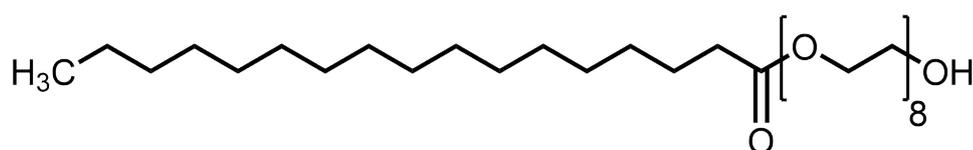


Figura 2.9: Fórmula estrutural química do surfactante Simulsol[™] M45 (PEG-8).

Usualmente, a parte hidrofílica da molécula é representada por uma cabeça polar, como na Figura 1.3, no entanto, o surfactante utilizado neste trabalho possui uma longa cadeia de PEG que é, em média, maior que a cadeia carbônica. Dessa forma, apesar da simplicidade, essa molécula não pode ser modelada como cabeça-cauda.

A Figura 2.10 (a) mostra uma representação mais fidedigna para essa molécula, onde a parte polar é indicada em vermelho e a da parte apolar em preto. O comprimento (L , Figura 1.3) da cadeia carbônica, considerando-a completamente distendida (*unfolded state*), pode ser obtida a partir da expressão empírica

$$L = 0,15 + 0,127n_c \quad (2.12)$$

onde L é dado em nanômetros e n_c é o número de carbonos da cadeia, excluindo o átomo de carbono presente grupo CH_3 final[16].

Já o comprimento da cadeia hidrofílica (L' , Figura 1.3) pode ser calculado a partir da multiplicação entre o comprimento da unidade monomérica (a_m) e o número de monômeros da molécula. Para o PEG-8 em solução aquosa o valor médio encontrado na literatura é $a_m \approx 0,4 \text{ nm}$ [38], de modo que $L' = 3,2 \text{ nm}$.

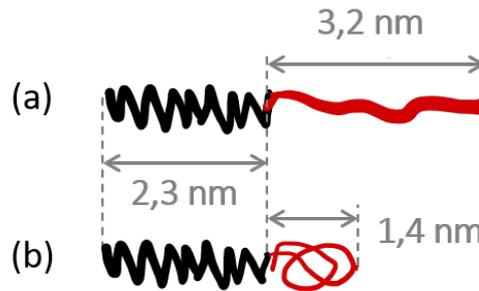


Figura 2.10: Representação da molécula de Simulsol™ M45 em sua configuração (a) estendida e (b) enovelada. A parte vermelha representa a região hidrofílica e a preta a região hidrofóbica.

Em determinadas condições, a cadeia hidrofílica pode enovelar-se, como na Figura 2.10 (b), passando a ocupar um espaço reduzido com valor médio dado pelo raio de Flory tridimensional[38]:

$$R_{F_{3D}} \approx a_m \cdot n_m^{3/5} \quad (2.13)$$

onde n_m é o número de monômeros da cadeia hidrofílica. Para o surfactante utilizado neste trabalho $R_{F_{3D}} \approx 1,4 \text{ nm}$.

2.2.1 Preparação de amostras

Para realizar a caracterização completa do Simulsol™ M45, foram preparadas amostras de maneira a explorar toda linha de diluição, variando-se as frações volumétricas da água e do surfactante dadas por:

$$\phi_i = \frac{m_i}{\rho_i V_T} \quad (2.14)$$

onde ϕ_i é a fração volumétrica do componente, m_i é a massa de surfactante (ou água) usado na preparação da amostra, ρ_i é a massa específica do composto e V_T é o volume total da amostra. Em nosso protocolo de preparação, as amostras foram preparadas com $V_T = 200 \mu\text{L}$ ou $V_T = 500 \mu\text{L}$ e com a fração volumétrica do Simulsol™ M45 variando de 0,18 a 0,96. As amostras foram preparadas em tubo do tipo *ependorf* (Figura 2.11)

utilizando uma micropipeta e uma balança analítica de precisão 0,1 mg. Após a pesagem, as amostras passaram por um processo de homogeneização que se repetiu durante uma semana: 60 minutos de banho ultrassônico a 42 °C seguido de agitação mecânica por meio de um agitador Vortex. A Tabela 3.1 mostra os dados referentes às massas e frações volumétricas de água e de Simulsol™ M45 para a primeira série de amostras preparadas.

Amostra	Massa água (mg)	Massa simulsol (mg)	Volume total (μL)	$\phi_{\text{água}}$	ϕ_s
M45_01	82,5	120,2	202,7	0,41	0,59
M45_02	75,6	124,7	200,3	0,38	0,62
M45_03	70,7	130,1	200,8	0,35	0,65
M45_04	65,4	134,6	200,0	0,33	0,67
M45_05	61,0	140,2	201,2	0,30	0,70
M45_06	60,7	143,8	204,5	0,30	0,70
M45_07	49,9	152,2	202,1	0,25	0,75
M45_08	45,7	154,6	200,3	0,23	0,77
M45_09	39,9	160,9	200,8	0,20	0,80
M45_10	37,7	164,1	201,8	0,19	0,81
M45_11	26,6	172,5	199,1	0,13	0,87
M45_12	19,5	180,1	199,6	0,10	0,90

Tabela 2.1: Série típica de amostras preparadas, onde a fração volumétrica do surfactante (ϕ_s) foi variada de 0,59 a 0,90.

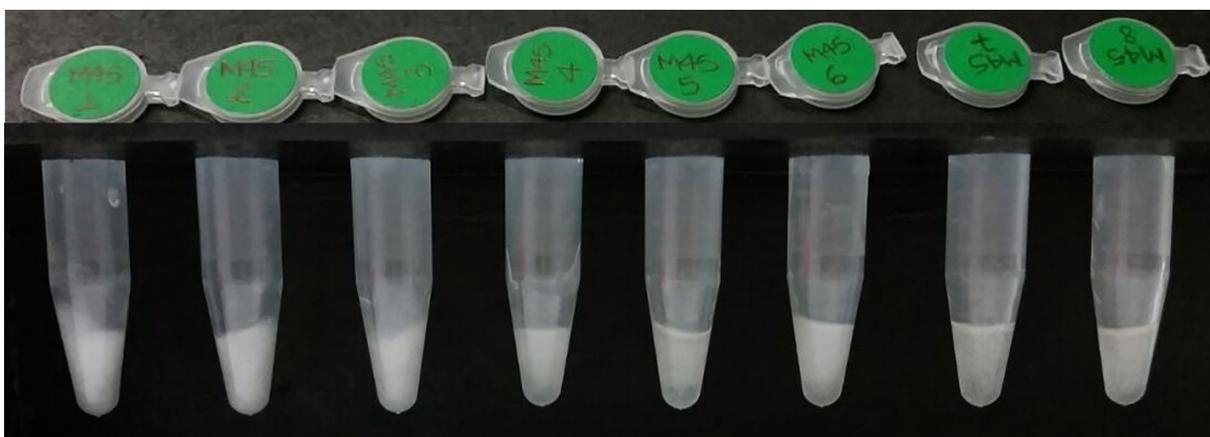


Figura 2.11: Fotografia de parte das amostras preparadas para o Simulsol™ M45, onde o ϕ_s varia entre 0,59 e 0,77.

A caracterização estrutural foi realizada por meio de experimentos de espalhamento de raios X a baixo ângulo (SAXS).

2.2.2 Experimentos de SAXS

Os experimentos de SAXS para o Simulsol também foram realizados no Laboratório de Fluidos Complexos da UnB, utilizando-se os mesmos porta-amostras de borossilicato e as

mesmas configurações, exceto pela distância amostra-detector, que nesse caso foi apenas utilizada a de 54,3 cm.

2.2.3 Teoria de espalhamento de raios X a baixo ângulo em sistemas lamelares

A intensidade espalhada ($I(q)$) para uma fase lamelar pode ser descrita como o produto entre o fator de forma $P(q)$, que carrega informações a respeito da forma e contraste do objeto, e o fator de estrutura $S(q)$, que carrega informações sobre o ordenamento das partículas e possíveis interações entre elas[39].

Uma vez que a espessura das bicamadas é muito menor quando comparada à extensão nas demais direções, podemos dizer que a fase lamelar é composta por objetos bidimensionais. Nesses casos, é comum especificar o fator de forma ($P(q)$) como o produto entre o Fator de Lorentz, $\sim 1/q^2$ [40], e a função de espalhamento da espessura da bicamada ($P_b(q)$)[41], como descrito na equação 2.15.

$$P(q) \propto \frac{P_b(q)}{q^2} \quad (2.15)$$

Podemos, portanto, escrever $I(q)$ como:

$$I(q) \propto \frac{S(q) \cdot P_b(q)}{q^2} \quad (2.16)$$

onde q é o módulo do vetor de espalhamento (equação 2.7).

A partir da curva de espalhamento $I(q)$ resultante é possível determinar alguns parâmetros estruturais. Utilizando a lei de Bragg (equação 2.8) podemos obter a periodicidade lamelar (D). Para obter outros parâmetros, como os relacionados com a flexibilidade da membrana, foi necessário ajustar os dados obtidos para $I(q)$, como será demonstrado a seguir.

2.2.4 Métodos de tratamento e ajustes das curvas experimentais de SAXS

Estamos interessados em obter informações estruturais a respeito da fase lamelar e, para tanto, devemos analisar apenas a intensidade espalhada pelo SimulsolTM M45, porém, o valor de $I(q)$ obtido experimentalmente ($I_{\text{exp}}(q)$) carrega contribuições adicionais provenientes do solvente e do porta-amostras. Para obter a intensidade de interesse, $I_{\text{tratada}}(q)$, é necessário, portanto, realizar um tratamento de dados, onde as contribuições do capilar de borossilicato e da água (nosso solvente) sejam subtraídas. Deste modo, além das medidas das amostras, foram realizadas também aquisições de dados do capilar vazio e do capilar contendo apenas água.

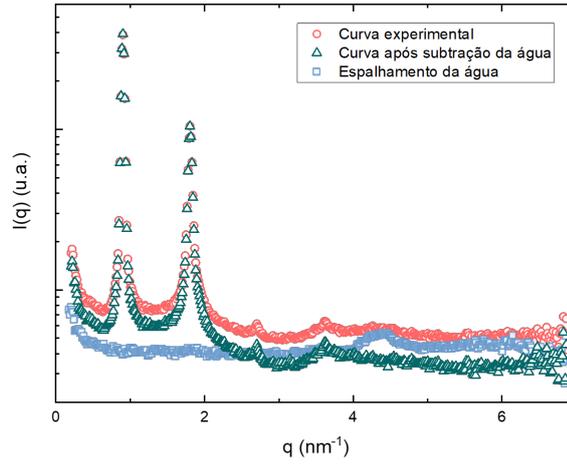


Figura 2.12: Curvas de espalhamento de SAXS para o SimulsolTM M45 com $\phi_s = 0,67$ antes (círculos) e após subtração (triângulos) do espalhamento da água (quadrados).

O primeiro passo para obter $I_{tratada}(q)$ foi a normalização de $I_{exp}(q)$ a partir da equação

$$I_{normalizada} = \frac{I_{exp}}{T \cdot \Delta t \cdot e \cdot \alpha} \quad (2.17)$$

onde e é a espessura da amostra irradiada e Δt é o tempo de exposição. O fator α leva em consideração os parâmetros instrumentais, como a eficiência do detector e a intensidade do feixe incidente (I_0), e seu valor foi obtido através da calibração utilizando o glassy carbon, cuja intensidade absoluta de espalhamento é conhecida. O coeficiente de transmissão é representado por T e foi calculado pela equação

$$T = \frac{I_{exp} - I_b}{I_0 - I_b} \quad (2.18)$$

onde I_0 é a intensidade do feixe incidente e I_b é o *background*, ou seja, a intensidade detectada quando a fonte é bloqueada por um aparato.

A equação 2.17 também foi utilizada para realizar a normalização dos espalhamentos obtidos para o capilar vazio (I_{norm_cap}) e para a o capilar contendo apenas água ($I_{norm_cap+H_2O}$). A contribuição do capilar, já normalizada, foi então subtraída da $I_{normalizada}$, de modo que:

$$I'_{normalizada} = I_{normalizada} - I_{norm_cap} \quad (2.19)$$

Por fim, para obter $I_{tratada}(q)$, é preciso subtrair a contribuição da água e do capilar no espalhamento total. Para a correta subtração, é preciso levar em consideração que cada amostra possui diferente quantidade de água e de surfactante, assim, é preciso fazer uma ponderação pela fração volumétrica de simulsol, ϕ_s , como mostrado na equação

$$I_{tratada} = I'_{normalizada} - (1 - \phi_s)I_{H_2O} \quad (2.20)$$

onde I_{H_2O} é a intensidade espalhada pela água ($I_{H_2O} = I_{norm_cap+H_2O} - I_{norm_cap}$).

Um exemplo desse tratamento de dados é ilustrado na Figura 2.12, onde são apresentadas as curvas de espalhamento para a amostra, para a água e para a amostra após subtração da água. Nota-se uma linha de base horizontal para ambos espalhamentos da amostra.

Os dados obtidos para o espalhamento do surfactante, a partir da equação 2.20, foram utilizados para fazer os ajustes que serão apresentados na seção 3.2.

Ajustes das curvas de espalhamento

Realizar o desacoplamento de $I(q)$ e analisar separadamente os fatores de estrutura e de forma é uma estratégia comumente utilizada para a interpretação da curva de espalhamento[39].

Para um sistema lamelar com periodicidade D , o fator de estrutura ($S(q)$) é bem descrito pela teoria modificada de Caillé[42], a partir da qual é possível extrair o parâmetro de Caillé (η):

$$\eta = \frac{\pi k_B T}{2D^2 (BK)^{1/2}} \quad (2.21)$$

onde k_B é a constante de Boltzmann, T a temperatura absoluta e K e B são o módulo de compressibilidade e de curvatura, respectivamente, apresentados na seção 1.2. A Figura 2.13 mostra a influência das flutuações térmicas discutidas na seção 2.2 no fator de estrutura.

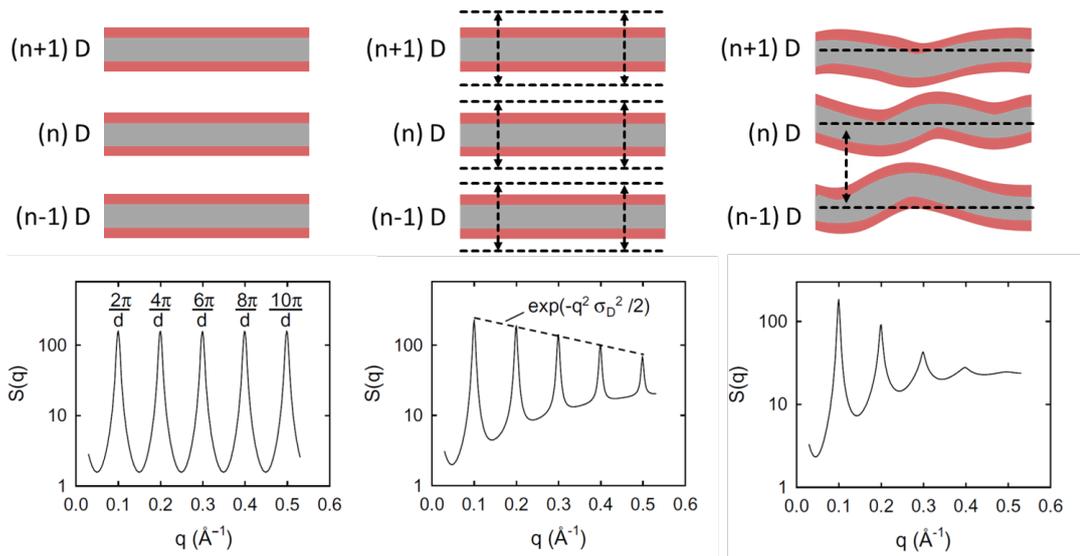


Figura 2.13: Influência das flutuações térmicas sobre o fator de estrutura. Representação esquemática da fase lamelar e a intensidade de espalhamento $I(q)$ correspondente para membranas: (a) rígidas; (b) com flutuações da periodicidade lamelar (c) com flutuações de ondulações internas. Figura adaptada de [43].

O fator de forma deve descrever as diferenças na densidade eletrônica das moléculas que constituem a bicamada. No modelo proposto por Oliveira e colaboradores[39], o perfil de contraste de densidade eletrônica é descrito por um conjunto de gaussianas igualmente espaçadas, de maneira a obter um perfil suave e que descreve mais acuradamente a densidade eletrônica da bicamada quando comparado ao obtido por um modelo mais simples, proposto por Nallet *et al*[44], conhecido como “modelo de dois degraus”. A Figura 2.14 (a) mostra o perfil de contraste de densidade eletrônica obtido a partir de ajustes utilizando o modelo de Nallet e em (b) o obtido pelo método de deconvolução de gaussianas proposto por Oliveira *et al*.

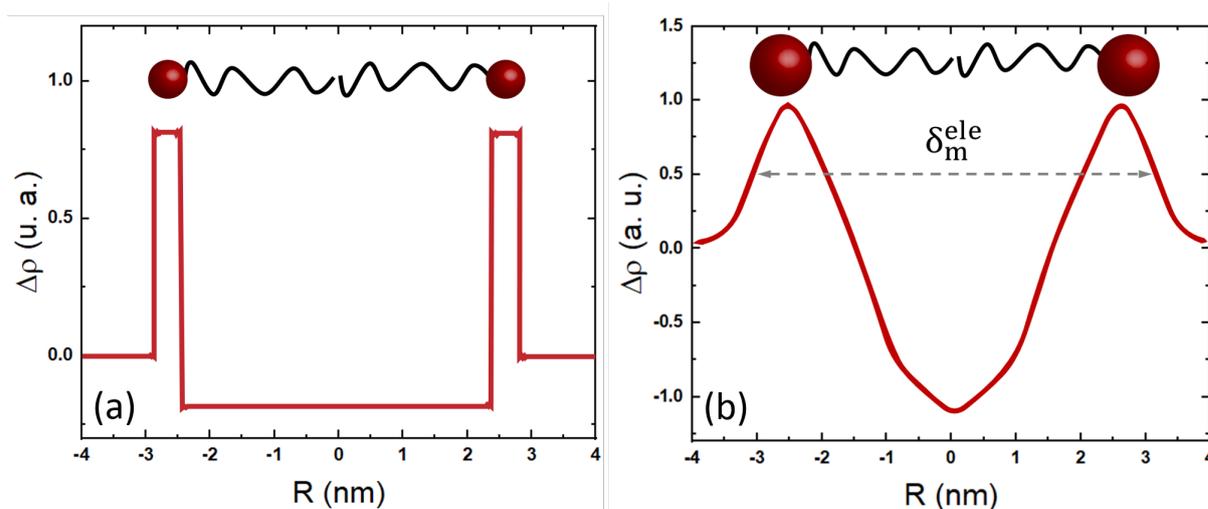


Figura 2.14: (a) Perfil de contraste de densidade eletrônica obtido pelo modelo de Nallet e em (b) o obtido pelo método de deconvolução de gaussianas proposto por Oliveira *et al*[21].

Neste trabalho usaremos o método proposto por Oliveira *et al* utilizando 4 gaussianas. A partir do perfil de contraste de densidade eletrônica iremos obter a espessura δ_m da bicamada a partir da largura meia altura, como mostrado na Figura 2.14 (b), a qual chamaremos de δ_m^{ele} . O ajuste também nos fornece os valores de η , que serão utilizados para análise da rigidez da bicamada.

2.3 Organo-argila

A organo-argila preparada neste trabalho é constituída por uma base orgânica formada pela fase lamelar do SimulsolTM M45 e por nanopartículas da argila Montmorilonita.

2.3.1 Preparação de amostras e caracterização estrutural

Para preparar a série de organo-argila foi necessário, primeiramente, preparar uma solução de Mt com concentração conhecida. Para isso, a suspensão S₃ de Mt, obtida no processo de separação em tamanhos, foi liofilizada utilizando o liofilizador Terroni[®]

modelo L3000 instalado no Laboratório de materiais e combustíveis (LMC) do Instituto de Química da Universidade de Brasília. O pó resultante da liofilização foi pesado utilizando uma balança analítica com precisão de 0,1 mg e, em seguida, foi adicionada água tipo 1 suficiente para que a concentração final fosse de 3% w/w. Essa concentração foi escolhida devido ao fato de a Mt se encontrar na fase isotrópica (Sol, Figura 1.2).

As amostras, com volume total de $V_T = 500 \mu\text{L}$, foram preparadas em tubos do tipo *eppendorf*. A razão entre as frações volumétricas de Mt e de água permaneceu constante e igual a 0,0125 enquanto a fração volumétrica do surfactante variou de 0,17 a 0,94. As amostras passaram pelo mesmo processo de homogenização das séries de Simulsol: 60 minutos de banho ultrassônico a 42 °C seguido de agitação mecânica por meio de um agitador Vortex repetindo-se durante uma semana.

A caracterização estrutural da série de organo-argila foi realizada por SAXS no Laboratório de Fluidos Complexos da UnB. As medidas foram realizadas à temperatura ambiente de cerca de 25 °C e com o equipamento configurado de maneira que a distância amostra-detector fosse de 54,3 cm. Cada amostra, contida em tubo capilar de borossilicato com 2,0 mm de diâmetro interno, foi irradiada durante 1 hora.

3 | Resultados e Discussões

Nesse capítulo serão apresentados os resultados obtidos pelas técnicas experimentais descritas no capítulo 2. Primeiramente será discutida a caracterização da Montmorilonita, seguida da fase lamelar apresentada pelo SimulsolTM M45. Enfim, serão apresentados os resultados para a organo-argila.

3.1 Caracterização da Montmorilonita

Para a caracterização da Mt foram realizadas técnicas de XRD, SAXS, DLS e TEM. Os dados obtidos permitiram análises a respeito da morfologia e estrutura da argila.

O difratograma da *untreated*-Mt obtido por XRD a partir da amostra em pó da argila, a umidade e temperatura ambiente, é apresentado na Figura 3.1 e está em bom acordo com os encontrados na literatura[45], confirmando a estrutura cristalina da Mt ilustrada na Figura 1.1. O primeiro pico se relaciona pela Lei de Bragg (equação 2.8) a uma distância de 1,34 nm no espaço real. Distâncias dessa ordem de grandeza não são compatíveis com o espaçamento entre planos cristalinos internos a uma plaqueta, indicando que esse valor se refere a uma separação periódica entre as partículas de argila. Os demais picos se referem a características da composição da Mt e não serão explorados neste trabalho.

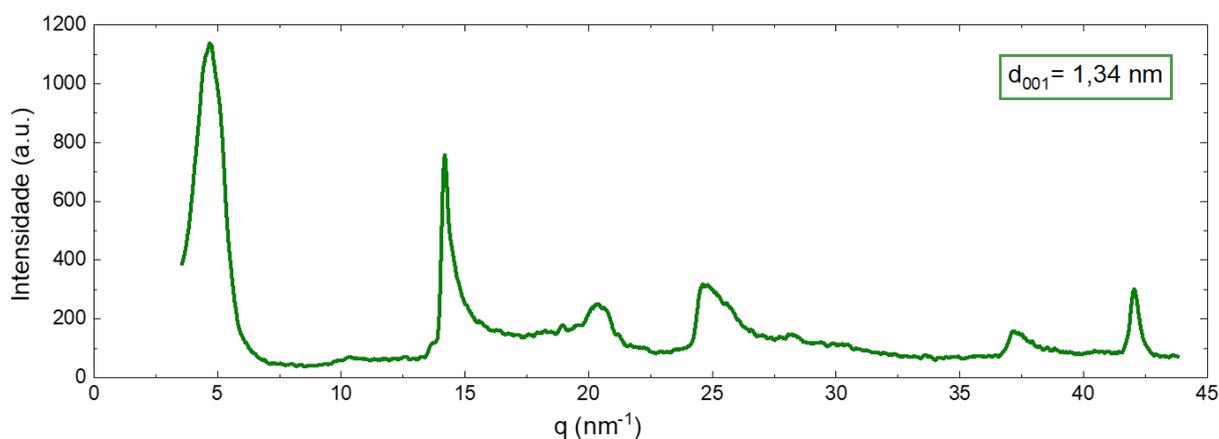


Figura 3.1: Difratograma da *untreated*-Mt obtido por XRD a partir da amostra em pó ($\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$).

A Mt também foi analisada por meio de experimentos de SAXS. A curva de espalhamento apresentada na Figura 3.2 foi obtida para a suspensão S₃ de Mt. Foi realizado

um ajuste linear sobre a curva experimental em escala log-log, que indica um decaimento proporcional a q^{-2} . Esse expoente indica que as partículas possuem geometria planar[32], como previsto na literatura[11].

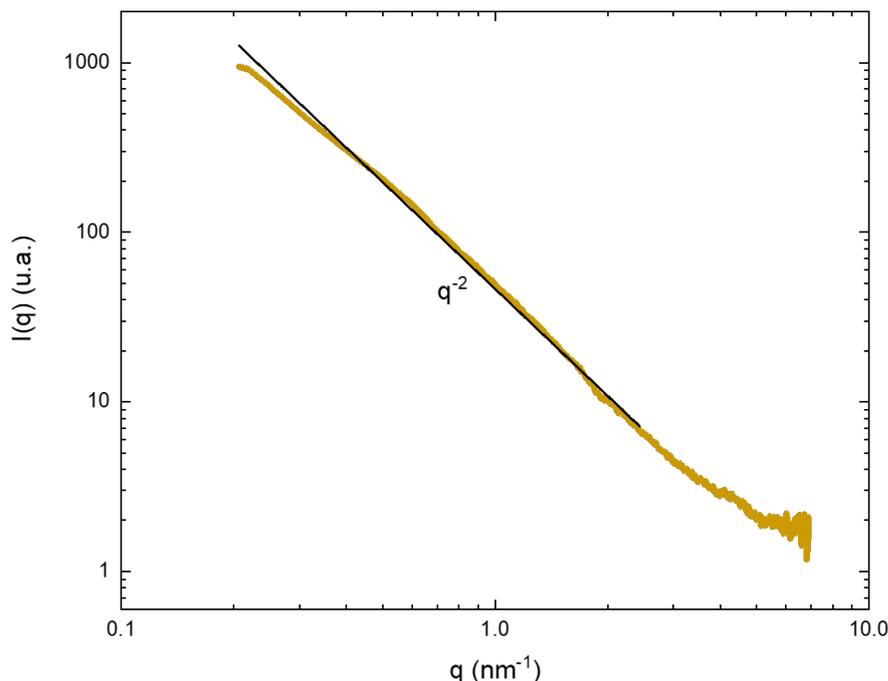


Figura 3.2: Curva de espalhamento da suspensão de Mt utilizada para preparação da organo-argila (S_3 3% w/w) obtida por SAXS ($\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$).

As micrografias obtidas por TEM nos permitiram verificar que as placas de Mt de fato se empilham umas sobre as outras (Figura 3.3a) e, a partir da imagem e do auxílio do programa Image J, confirmar a distância de separação entre duas plaquetas. A partir da diferença de contraste visível entre uma placa e outra é possível plotar o gráfico (c) da Figura 3.3. Medindo a diferença na posição entre dois picos consecutivos quaisquer obtemos a distância de separação de 1,23 nm, confirmando assim o que foi determinado a partir da análise do difratograma de XRD.

A capacidade de expansão da Mt foi verificada por XRD, realizando medidas do pó da *untreated*-Mt a umidade ambiente e com umidade 100%. A última foi obtida apenas hidratando o pó da argila com algumas gotas de água, para que a amostra ficasse completamente molhada. No difratograma apresentado na Figura 3.4 é claramente visível o deslocamento do primeiro pico para ângulos menores após a hidratação. Esse deslocamento representa um aumento na distância entre as plaquetas de Mt de 1,33 nm para 1,89 nm. Considerando que a espessura média das placas é de 1 nm, a adsorção de água em sua superfície teve um aumento de 42%.

Com o intuito de garantir a estabilidade coloidal da Mt e torná-la compatível, em relação ao tamanho, com a fase lamelar escolhida para compor a organo-argila, foi aplicado o procedimento de separação em tamanhos citado no capítulo 2. Foram realizadas medidas de DLS para obter o diâmetro hidrodinâmico das partículas selecionadas.

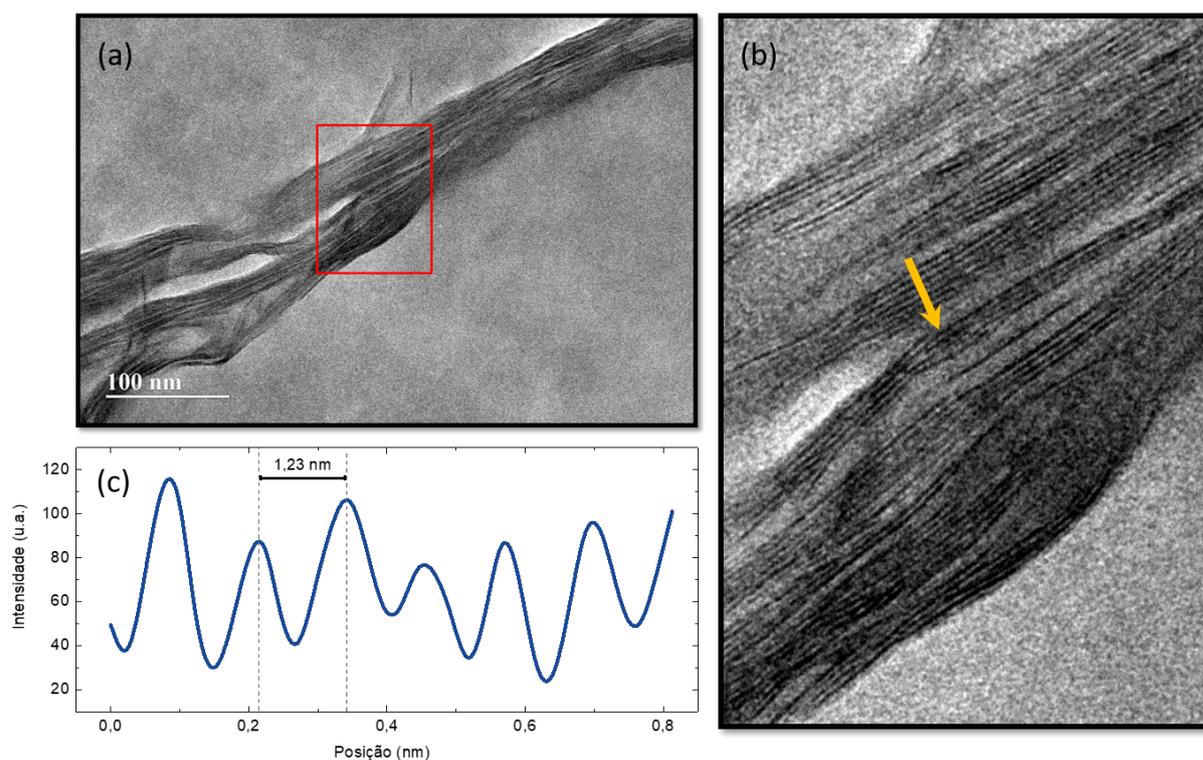


Figura 3.3: (a) Micrografia da amostra da argila não tratada. (b) Zoom da região destacada em vermelho em (a). A seta amarela indica a área e direção de análise, mostrada no gráfico em (c).

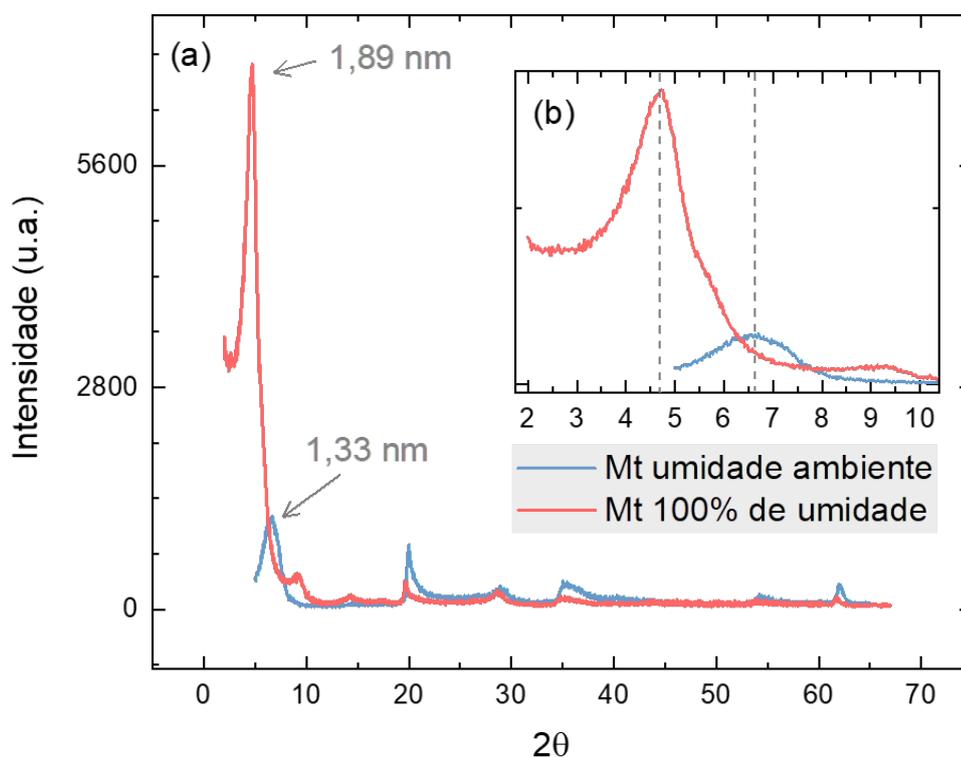


Figura 3.4: (a) Difratoograma da *untreated*-Mt a umidade ambiente (curva azul) e com 100% de umidade (curva vermelha). (b) Zoom dos picos de primeira ordem, enfatizando o deslocamento para ângulos menores após hidratação.

Os histogramas apresentados na Figura 3.5 mostram a distribuição em tamanhos para as dispersões de Mt sem tratamento e após o último passo do processo de fracionamento. Para ajustar os dados foi utilizada a distribuição log-normal:

$$P(d) = \frac{1}{\sqrt{2\pi} \cdot d \cdot \sigma} e^{-\frac{\ln^2(d/d_0)}{2\sigma^2}} \quad (3.1)$$

onde d_0 é o diâmetro mediano da distribuição e σ o índice de polidispersão.

Apesar de termos obtidos valores de σ maiores para a dispersão fracionada, os histogramas nos permitem verificar que houve uma diminuição do desvio padrão, uma vez que claramente os picos tornam-se mais estreitos após o tratamento. Além disso, verificou-se redução do diâmetro hidrodinâmico médio das partículas de 398 nm para 145 nm.

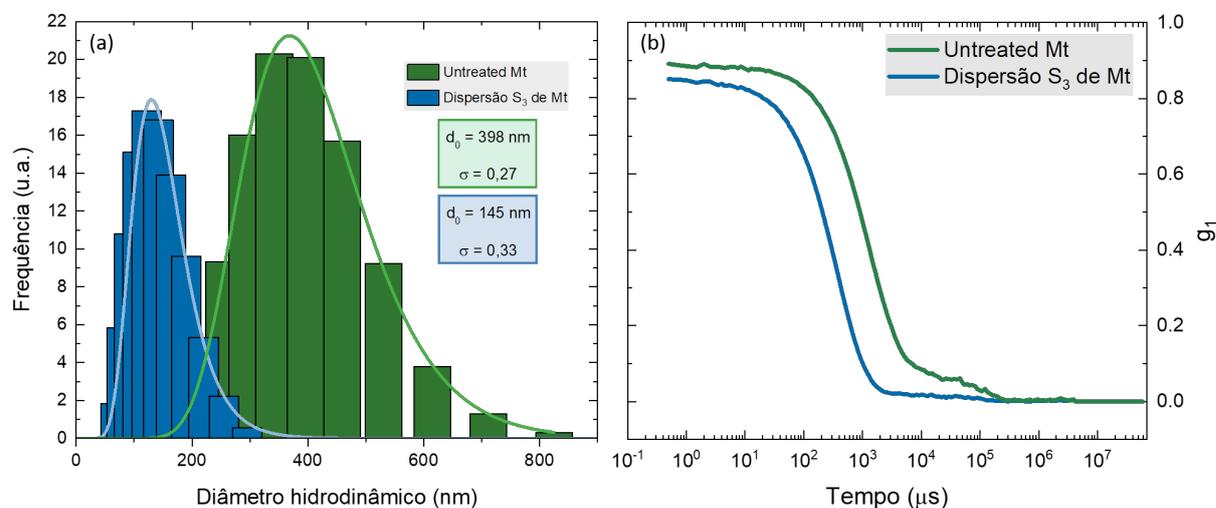


Figura 3.5: (a) Histogramas de distribuição obtidos por DLS para o diâmetro hidrodinâmico das plaquetas de Mt antes e após o procedimento de fracionamento e (b) suas respectivas funções de autocorrelação.

Também foram realizadas medidas de TEM da suspensão S₃ (Figura 3.6) na tentativa de realizar contagem das nanopartículas de Mt e corroborar o resultado obtido por DLS. No entanto, devido ao processo de preparação das amostras, necessário para a adequação às configurações de medida do microscópio, ocorre formação de estruturas complexas que apresentam um tipo de craquelamento, como verificado na micrografia apresentada na Figura 3.6. Isso provavelmente se deve ao fato de que, à medida que o solvente evapora e a concentração de Mt aumenta, ocorrem transições de fase relacionadas à diminuição da distância entre as partículas. Para conseguir observar as plaquetas de modo mais efetivo, seria necessário realizar medidas de cryo-TEM, onde a amostra é congelada junto ao solvente, possibilitando o acesso à configuração das plaquetas quando em solução[46].

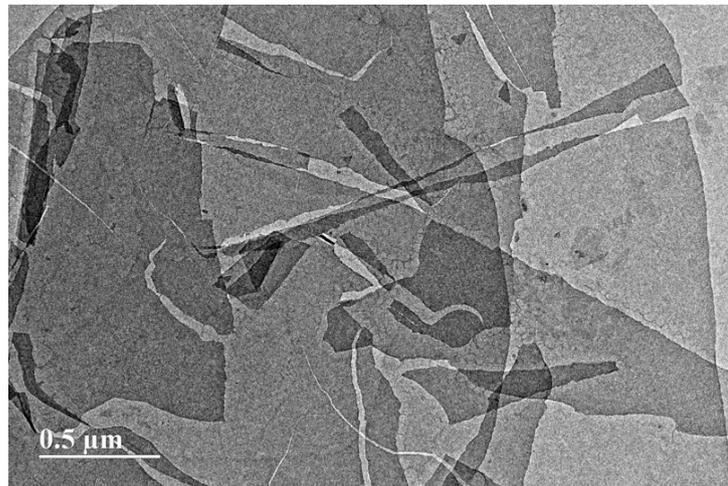


Figura 3.6: Micrografia da suspensão S_3 de Mt.

3.2 Caracterização da fase lamelar

Todas as amostras preparadas para o Simulsol foram analisadas por SAXS. Duas curvas de espalhamento são mostradas na Figura 3.7, uma no regime diluído ($\phi_s = 0,32$) e outra no confinado ($\phi_s = 0,81$), cada uma com seu respectivo difratograma, onde é possível observar um espalhamento anisotrópico. Isso ocorre devido ao processo de preparação das amostras, onde as lamelas adquirem uma orientação preferencial ao serem inseridas no capilar.

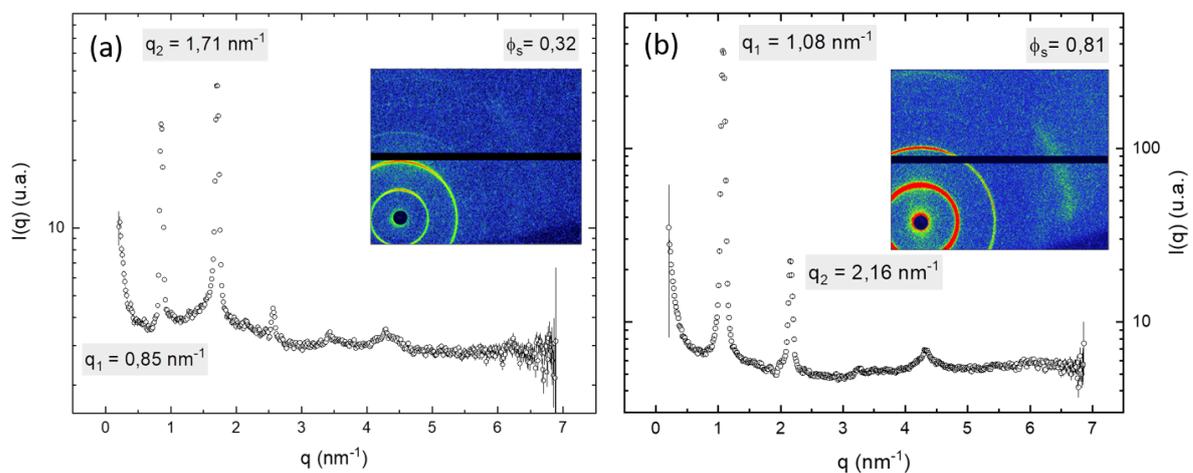


Figura 3.7: Curvas de espalhamento de SAXS para amostras de SimulsolTM M45 em regime (a) diluído e (b) concentrado. Em destaque o respectivo difratograma.

Nas curvas de espalhamento aparecem picos de primeira e segunda ordem que seguem uma relação $q_n = nq_1$, onde q_n é o módulo do vetor de onda para o pico de n -ésima ordem e q_1 para o pico de primeira ordem. Essa relação corresponde a uma fase lamelar onde o período do empilhamento regular das bicamadas pode ser calculado por $D = \frac{2\pi}{q_1}$.

Na Figura 3.8 são apresentadas algumas curvas de espalhamento que, por questão de visualização, representam apenas parte do intervalo de ϕ_s explorado neste trabalho. Ao

acompanhar as linhas tracejadas, que são apenas guias para os olhos, é possível fazer uma análise das alterações estruturais em função da hidratação.

Com o aumento da hidratação, os picos se deslocam para valores menores de q , o que indica um aumento no período lamelar D . Para algumas concentrações, além dos picos de primeira e segunda ordem, são visíveis também os de terceira e quarta ordem. A relação $q_n = nq_1$ entre eles se mantém, indicando que as estruturas lamelares permanecem tanto no regime concentrado quanto no regime diluído.

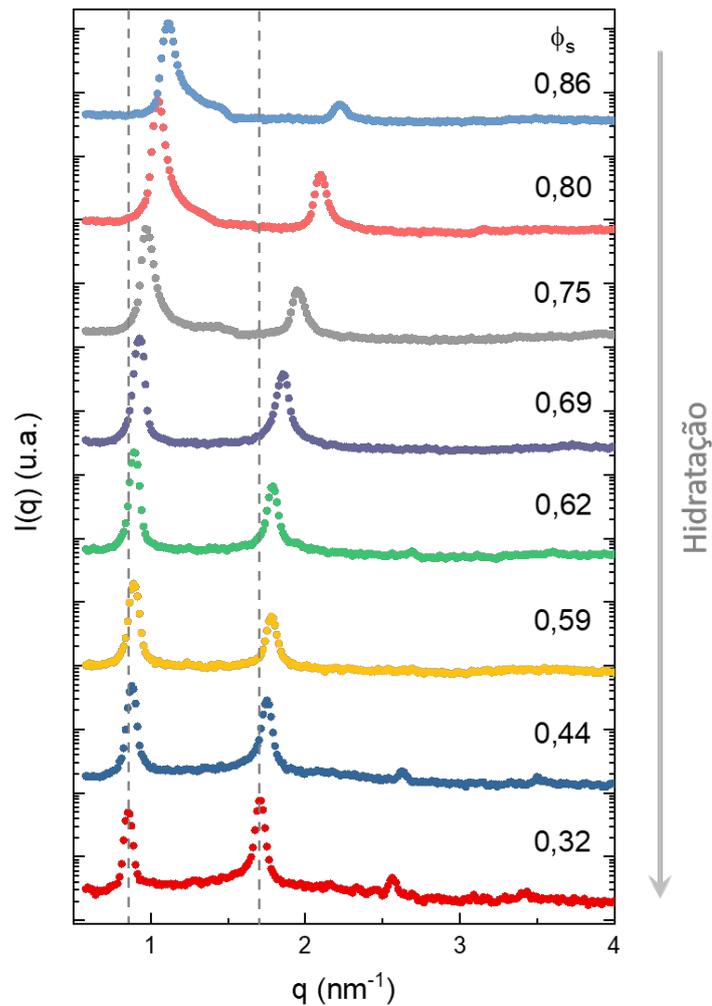


Figura 3.8: Curvas de espalhamento de SAXS para amostras de Simulsol™ M45 variando a fração volumétrica do surfactante de 0,32 a 0,86. As linhas tracejadas são apenas guias para os olhos.

As curvas de espalhamento obtidas por SAXS foram ajustadas pelo método de convolução de gaussianas descrito na seção 2.2. A Figura 3.9 mostra as curvas de espalhamento e os respectivos ajustes para duas amostras, uma no regime diluído (a) e outra no regime confinado (b). Os dados experimentais são representados por círculos abertos e os ajustes pela linha sólida. As linhas tracejada e pontilhada descrevem o fator de estrutura e de forma respectivamente.

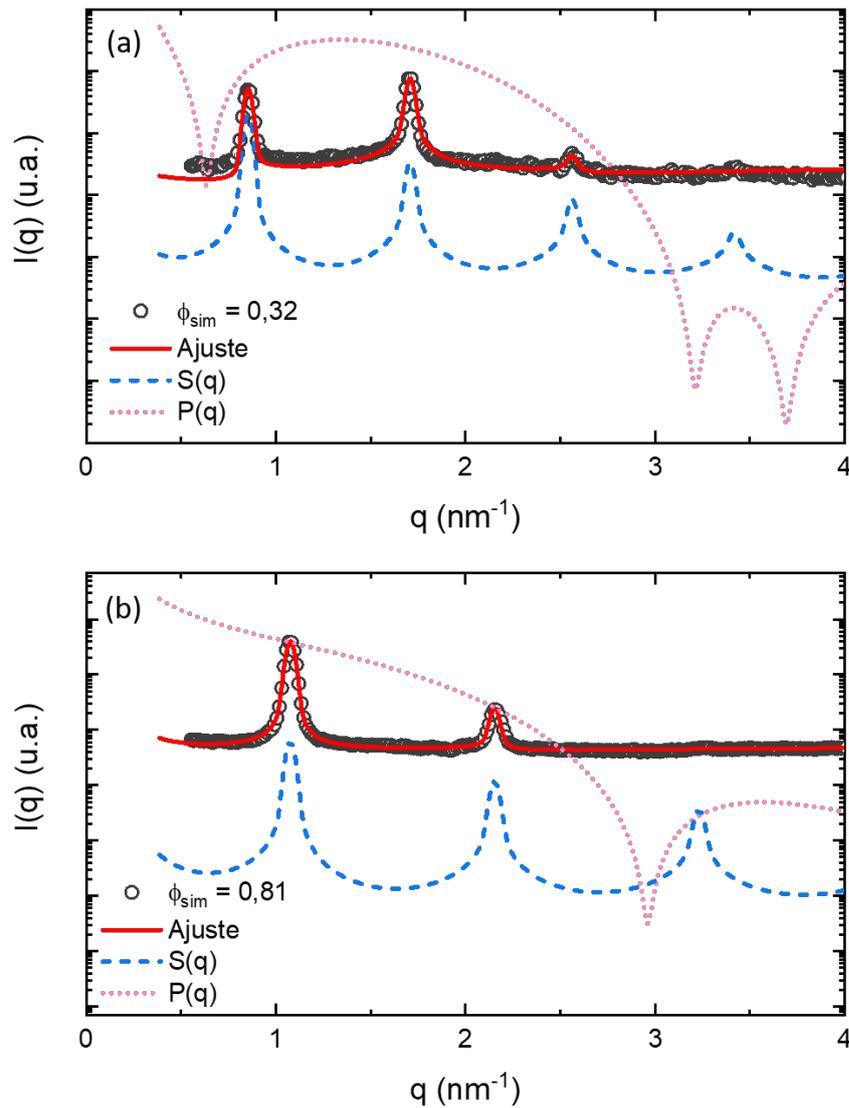


Figura 3.9: Curvas de espalhamento e seus respectivos ajustes para amostra no regime diluído (a) e outra no regime confinado (b). Os dados experimentais são representados por círculos abertos e os ajustes pela linha sólida. As linhas tracejada e pontilhada descrevem o fator de estrutura e de forma respectivamente.

Nota-se que a forma da curva de $S(q)$ não se altera do regime confinado para o diluído, isso porque, como observado na Figura 3.8, a fase lamelar se mantém para ambos os regimes e, como discutido na seção 2.2, o fator de estrutura carrega informações justamente a respeito do ordenamento das bicamadas. O deslocamento dos picos de $S(q)$ está de acordo com o esperado: q menores no regime diluído (D maior) e, q maiores no regime confinado (D menor). Já a curva para $P(q)$ é bem diferente de um regime para outro. Isso também era esperado, uma vez que a estrutura da bicamada pode sofrer alterações dependendo da concentração, podendo ficar mais comprimida ou mais estendida. A curva do ajuste (em vermelho) é obtida através do produto entre os fatores de forma e de estrutura, como mostrado na equação 2.16.

Podemos dizer, portanto, que o modelo descreve satisfatoriamente o comportamento das curvas de espalhamento. O ajuste fornece parâmetros importantes para a caracterização da fase lamelar, como discutido na seção 2.2, tais como o período lamelar, dado

pela posição do primeiro pico, o contraste de densidade eletrônica da bicamada em relação à água, a espessura eletrônica e o parâmetro de Caillé, que serão apresentados a seguir.

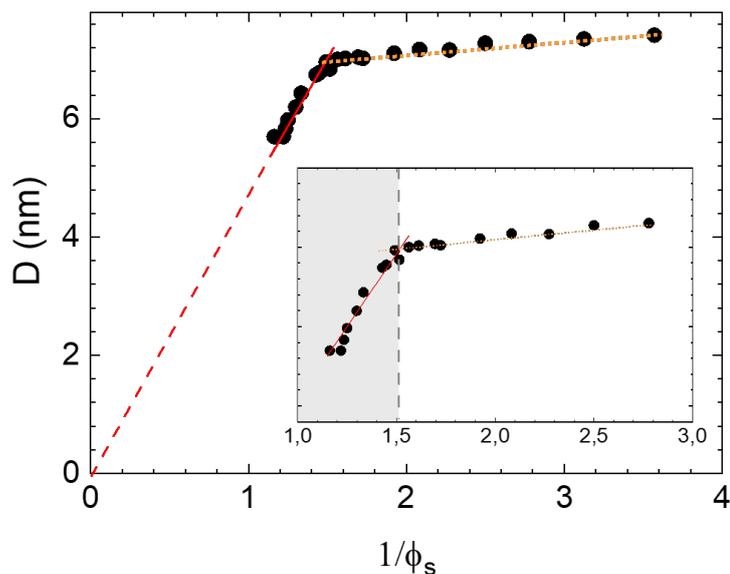


Figura 3.10: Comportamento da periodicidade lamelar em função de $1/\phi_s$. Observam-se dois regimes, um confinado ($1/\phi_s < 1,5$) e outro diluído ($1/\phi_s > 1,5$). A linha sólida vermelha representa o ajuste linear, enquanto a linha tracejada indica a extrapolação do ajuste. A linha pontilhada serve de guia aos olhos. No detalhe, ampliação da curva e destaque na mudança de regime: a região cinza do gráfico corresponde ao regime confinado e a linha cinza pontilhada serve de guia aos olhos.

O gráfico apresentado na Figura 3.10 mostra o comportamento do período lamelar D em função de $1/\phi_s$. São claramente identificados dois regimes: o primeiro, para $1/\phi_s < 1,5$, será chamado de regime confinado, onde o período lamelar aumenta rapidamente em função da hidratação, enquanto para $1/\phi_s > 1,5$ temos um regime que chamaremos de diluído, onde o período lamelar aumenta mais lentamente. A fronteira entre esses dois regimes está indicada no gráfico em detalhe pela linha tracejada.

De acordo com o modelo geométrico descrito na seção 1.2, quando $1/\phi_s$ tende a zero, o período lamelar é nulo ($D = 0$), o que é verificado com o ajuste linear dos dados experimentais para o regime confinado. Portanto, podemos utilizar a lei de diluição (equação 1.3) para determinar a espessura geométrica da bicamada (δ_m^{geo}) que, no gráfico, equivale ao coeficiente angular da reta, assim, temos $\delta_m^{geo} \approx 4,0$ nm. Essa mesma análise, porém, não pode ser feita para o regime diluído, uma vez que a extrapolação do ajuste linear dos dados não passa pelo ponto (0,0). Desde modo, o modelo da bicamada rígida é adequado apenas para o regime confinado.

Ainda para o regime confinado, é possível fazer a análise da área ocupada por grupo polar (Σ) na superfície da bicamada, para isso, foi analisado o comportamento da espessura geométrica calculada ponto a ponto, utilizando a equação 1.3. O resultado é mostrado na Figura 3.11 (a) e os valores foram utilizados para o cálculo de Σ a partir da equação 1.4. O gráfico de Σ em função de ϕ_s está ilustrado na Figura 3.11 (b). O valor médio encontrado para Σ ($0,42$ nm²) é comparável com valor encontrado na literatura

($\Sigma = 0,36 \text{ nm}^2$) para um surfactante sintetizado em laboratório (polidispersão menor) e que possui mesmo número de carbonos na cadeia hidrofóbica e 6 monômeros de PEG[18].

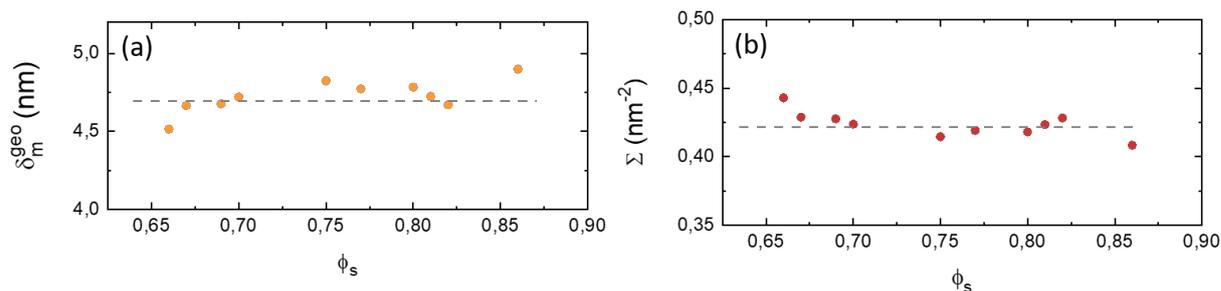


Figura 3.11: (a) Espessura geométrica da bicamada em função de ϕ_s calculada para as amostras do regime confinado utilizando a equação 1.3. (b) Área por cabeça polar em função de ϕ_s calculada utilizando a equação 1.4, também para as amostras do regime confinado. As linhas tracejadas são apenas guias para os olhos.

Utilizando as informações sobre as dimensões da molécula de Simulsol nas configurações estendida e enovelada (Figura 2.10) e os dados obtidos para a periodicidade lamelar, é pertinente fazer uma análise da possível configuração das moléculas nos regimes diluído e confinado.

Sabe-se que a distância de separação entre as bicamadas é equivalente à espessura da camada aquosa e pode ser calculada por $\delta_a = D - \delta_m^{geo}$. Analisando o regime confinado com $D \approx 5,8 \text{ nm}$ e o regime diluído com $D \approx 7,5 \text{ nm}$, encontramos o intervalo de variação da espessura aquosa, $1,8 \text{ nm} \leq \delta_a \leq 3,5 \text{ nm}$. Comparando essas dimensões com às da molécula, temos indicações que, no regime confinado, a cadeia hidrofóbica deve estar na configuração enovelada, uma vez que o seu comprimento na forma estendida é de aproximadamente $3,0 \text{ nm}$ [38, 15].

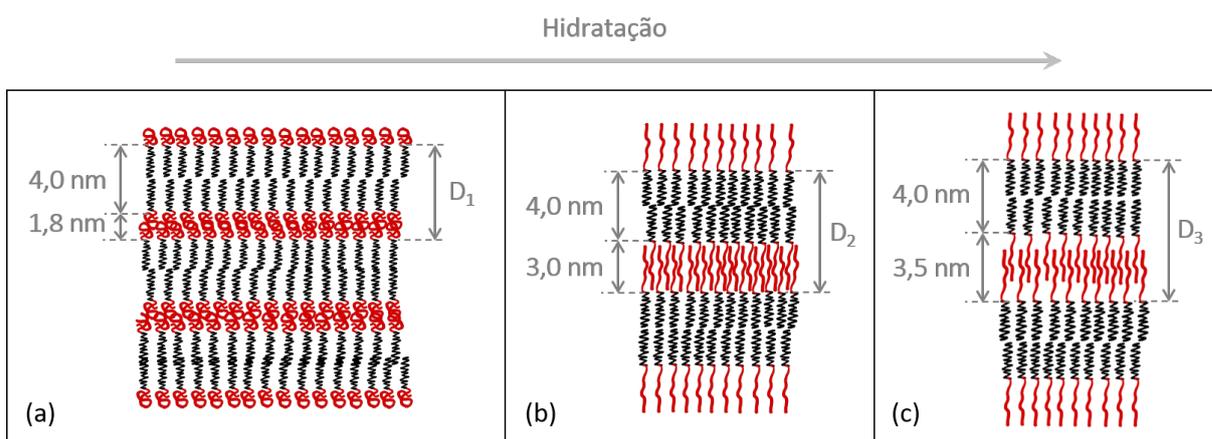


Figura 3.12: Modelo para descrever a configuração das moléculas na fase lamelar no (a) regime confinado com $D_1 = 5,8 \text{ nm}$, (b) no limite do regime confinado com $D_2 = 7,0 \text{ nm}$ e (c) no regime diluído com $D_3 = 7,5 \text{ nm}$.

Marsh e colaboradores[38] apresentam uma equação a partir da qual é possível determinar a separação crítica entre as membranas (d_{crit}) abaixo da qual a compressão torna-se suficiente para que as cadeias polares passem a ter uma configuração enovelada bidimensional (achatada):

$$d_{crit} = a_m \left(\frac{a_m^2}{A_s} \right)^2 X_s^2 n_m^2 \quad (3.2)$$

onde A_s é a área superficial da membrana ocupada por molécula, X_s é a fração molar de surfactante e a_m é o comprimento da unidade monomérica[38].

No regime diluído $X_s = 0,04$ e no confinado $X_s = 0,21$ [38]. No regime confinado $d_{crit} \approx 3,6$ nm. A Figura 3.12 mostra um modelo para descrever a configuração das moléculas nos regimes diluído e confinado.

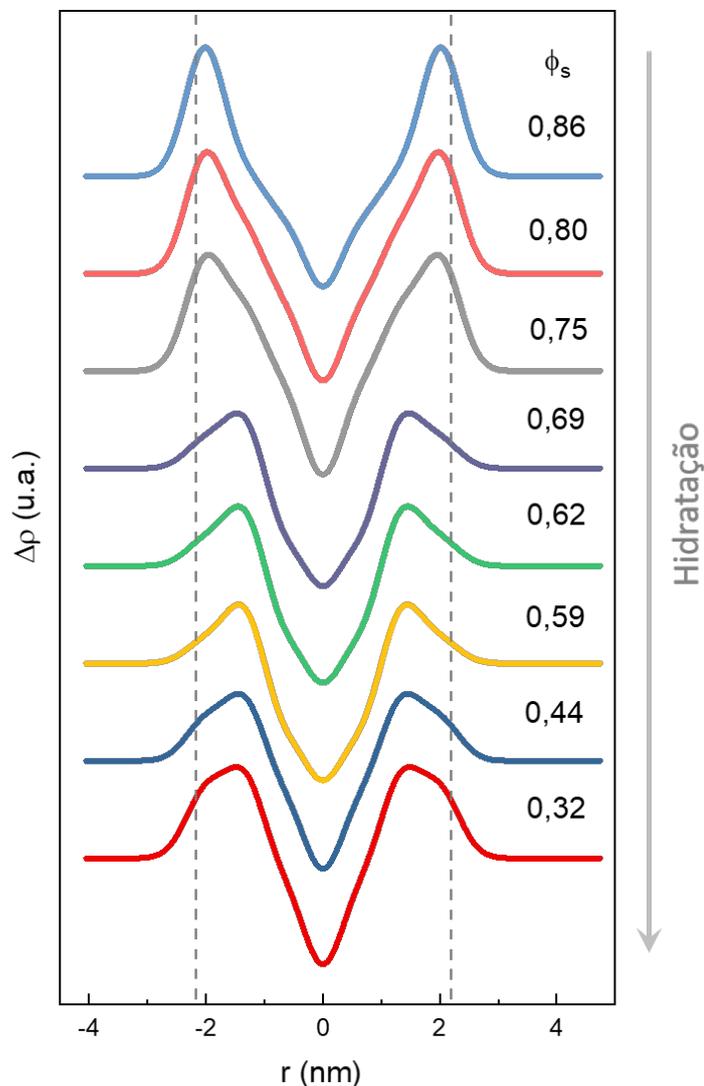


Figura 3.13: Perfil de contraste de densidade eletrônica obtido a partir do método de deconvolução de gaussianas[39] para algumas frações volumétricas de surfactante. As linhas tracejadas são apenas guias para os olhos.

Desta forma, no regime confinado, onde a separação entre as bicamadas é de $\approx 1,8$ nm, as cadeias ficam tão comprimidas que a distribuição espacial passa a ser bidimensional (achatada) e, nesse caso, ficam superpostas. Já no regime diluído, as moléculas assumem a configuração estendida, porém com interdigitação. Essa mudança na configuração das moléculas pode ser associada com a mudança de inclinação da reta observada na curva de diluição (Figura 3.10). É possível que para concentrações de surfactante ainda menores que as investigadas neste trabalho, exista um limite de diluição.

Essas hipóteses de configuração são corroboradas ao analisar os perfis de contraste de densidade eletrônico obtidos a partir do método de deconvolução de gaussianas[39] apresentados na Figura 3.13. No regime diluído, os picos que representam a região polar da bicamada, na interface com a água, são mais largos e, à medida que a concentração aumenta, os picos ficam mais finos. Esse comportamento pode ser entendido a partir da configuração das moléculas, pois, no regime confinado as cadeias estão enoveladas e se comportam como um grupo polar (mais parecido com o modelo cabeça-cauda). Além disso, na Figura 3.14, onde são mostrados os contraste de densidade eletrônico para bicamadas consecutivas, podemos perceber que, para o regime confinado (Figura 3.14a), a camada aquosa entre uma bicamada e outra é praticamente inexistente, enquanto para o regime diluído (Figura 3.14b) verifica-se um platô que indica a presença de uma camada aquosa.

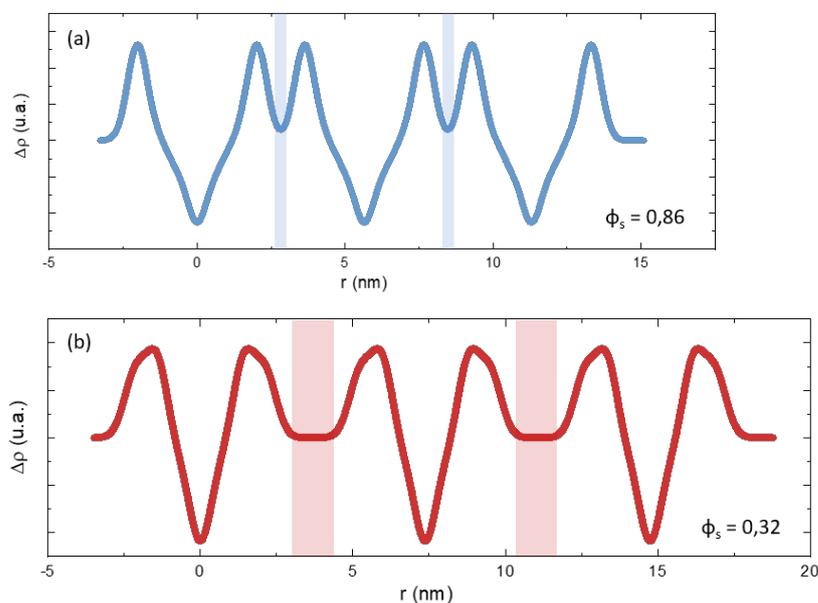


Figura 3.14: Perfil de contraste de densidade eletrônico obtido a partir do método de deconvolução de gaussianas[39] para bicamadas consecutivas do surfactante com fração volumétrica igual a (a) 0,86 e (b) 0,32. As regiões destacadas em (a) azul e (b) em vermelho representam o contraste eletrônico da camada aquosa entre as bicamadas.

As propriedades elásticas, descritas pelo parâmetro de Caillé (η), também estão de acordo com as configurações descritas acima. Na Figura 3.15 está ilustrado o gráfico de η em função de ϕ_s para os valores obtidos pelo ajuste das curvas experimentais.

No regime diluído, as cadeias hidrofílicas estão estendidas, porém interdigitadas, por

isso obtemos um valor constante do parâmetro de Caillé e $\approx 0,06$. Esse valor é comparável ao encontrado na literatura para a fase lamelar de lecitina, que no regime diluído apresenta um valor constante igual a $\approx 0,08$ [39].

No regime confinado, as bicamadas ficam mais próximas e a amplitude das flutuações térmicas diminui. Como as cadeias de PEG estão enoveladas e superpostas, a estrutura lamelar se torna mais rígida e, por isso, o parâmetro de Caillé diminui à medida que a concentração de surfactante aumenta.

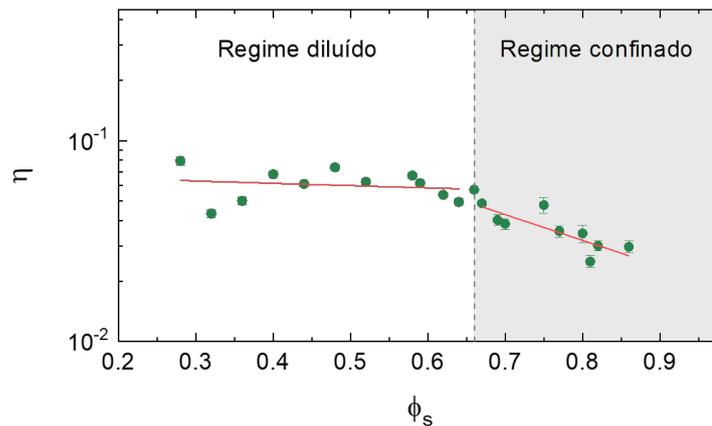


Figura 3.15: Valores do parâmetro de Caillé (η), obtidos pelo método de deconvolução de gaussianas[39], em função do ϕ_s .

3.3 Caracterização da organo-argila

As amostras de organo-argila (WSM) foram analisadas por SAXS. Na Figura 3.16 são apresentadas as curvas de espalhamento obtidas para o regime diluído ($\phi_s = 0,29$) (a) e para o regime confinado ($\phi_s = 0,82$) (b). Em destaque estão os correspondentes difratogramas.

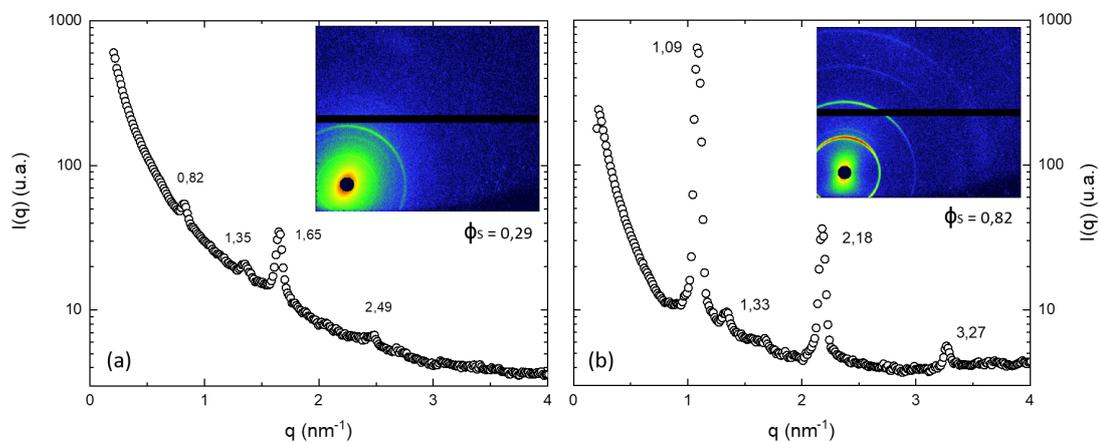


Figura 3.16: Curvas de espalhamento de SAXS para amostras de organo-argila (WSM) em regime (a) diluído e (b) concentrado. Em destaque o respectivo difratograma. Os valores de q para os picos estão assinalados na figura.

Ao comparar estes gráficos com os obtidos para o surfactante e água, apresentados na Figura 3.7, percebe-se uma mudança na linha de base do sistema binário para o ternário. A linha, que era horizontal, passa a ter uma inclinação característica do espalhamento das nanopartículas de argila dispersas em água. Também é possível perceber a assinatura da fase lamelar através das posições dos picos, que seguem mantendo a relação $q_n = nq_1$. No regime diluído, porém, a intensidade destes picos decai bruscamente para pequenos valores de q , indicando que o espalhamento $I(q)$ possui maior contribuição vinda das nanopartículas de Mt. Além disso, é possível notar o surgimento de um pico difuso e não muito intenso em $q \approx 1,3 \text{ nm}^{-1}$ que não aparece nos espalhamentos para os sistemas puros de Mt e de Simulsol. A análise das curvas de espalhamento da WSM indica, portanto, uma coexistência de fases, apesar de, macroscopicamente, as amostras se apresentarem homogêneas.

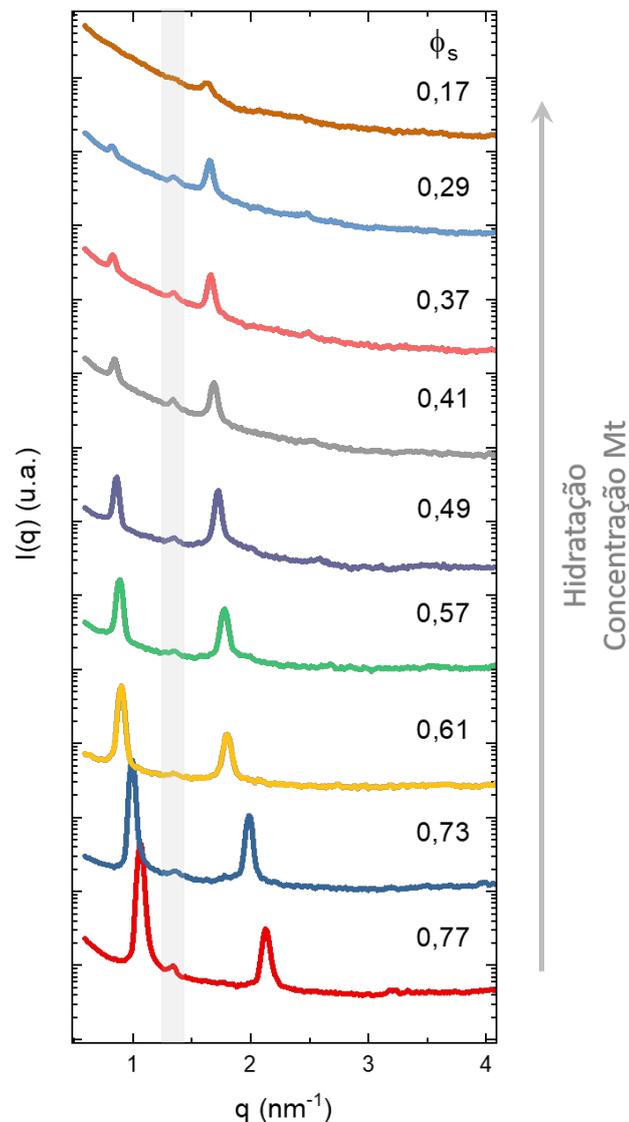


Figura 3.17: Curvas de espalhamento de SAXS para amostras de organo-argila (WSM) variando a fração volumétrica do surfactante de 0,17 a 0,77. A razão entre as frações volumétricas de água e argila permanece constante e igual a 0,0125. A área em cinza apenas destaca o aparecimento de um pico entre a primeira e segunda ordem.

O decaimento do pico de primeira ordem pode ser melhor observado no gráfico da Figura 3.17, onde são apresentadas as curvas de espalhamento para a organo-argila variando a fração volumétrica do surfactante de 0,17 a 0,77. No regime mais confinado, o pico de primeira ordem é mais intenso que o de segunda ordem e a linha de base já apresenta uma inclinação. Na curva para a amostra mais diluída ($\phi_s = 0,17$), o pico de primeira ordem desaparece enquanto a inclinação da linha de base se atenua. A região destacada em cinza evidencia o pico que surge em $q \approx 1,3 \text{ nm}^{-1}$, visível em praticamente todas as curvas. Nota-se também que, apesar dos picos característicos da fase lamelar se deslocarem para menores valores de q à medida que a hidratação aumenta, a posição do pico em $q \approx 1,3 \text{ nm}^{-1}$, que corresponde a uma distância de repetição de aproximadamente 4,8 nm, permanece inalterada.

A Figura 3.18 mostra a comparação entre curvas de espalhamento para amostras de Simulsol e água (M45) e amostras de organo-argila (WSM) que possuem a mesma periodicidade lamelar D . A posição dos picos de primeira e segunda ordem se mantem, como discutido anteriormente, o que indica que a fase lamelar se preserva. Ao analisarmos a relação entre as frações volumétricas de surfactante nos dois casos observamos que, para um mesmo D , o valor de ϕ_s é menor para a WSM. Esse fato indica que parte da água da solução é utilizada para hidratar a Mt presente na organo-argila.

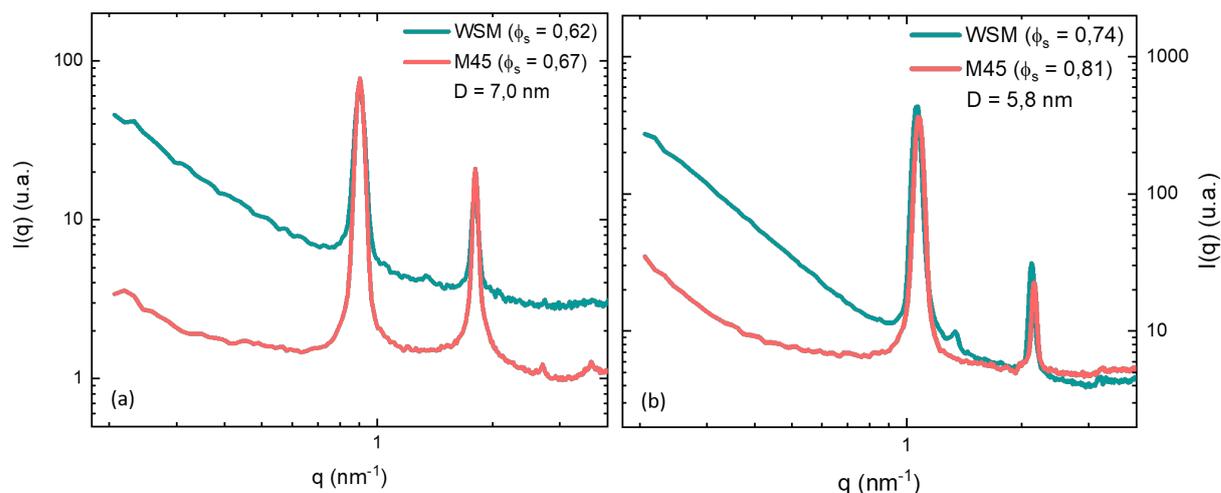


Figura 3.18: Curvas de espalhamento para amostras de Simulsol e água (M45) e amostras de organo-argila (WSM) com mesma periodicidade lamelar D . No gráfico da direita também é possível perceber o surgimento do pico em $q \approx 1,3 \text{ nm}^{-1}$.

A evolução do período lamelar da organo-argila (D_{WSM}) e do pico difuso (d_{Mt}) em $q \approx 1,3 \text{ nm}^{-1}$ em função da hidratação é apresentada na Figura 3.19. A curva de diluição da fase lamelar do Simulsol em água também é apresentada para fins de comparação.

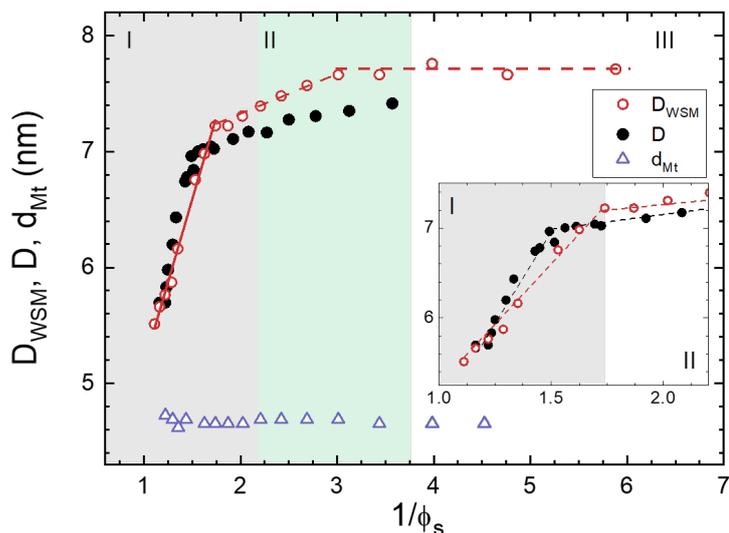


Figura 3.19: No gráfico é possível acompanhar a evolução do período lamelar da organo-argila (D_{WSM}) pelos círculos abertos em vermelho e do pico difuso em $q \approx 1,3 \text{ nm}^{-1}$ (d_{Mt}) pelos triângulos, ambos em função da hidratação. A curva de diluição da fase lamelar do Simulsol (D) em água é apresentada pelos círculos fechados para fins de comparação. São observados três regimes: I, II, III. No destaque uma ampliação das curvas.

No gráfico é possível destacar três regimes para o comportamento de D_{WSM} . No regime I, que corresponde ao regime confinado para o Simulsol em água, a inclinação da linha reta que ajusta os dados não passa pelo ponto $(0,0)$, pois o modelo geométrico que prevê esse comportamento foi construído para o sistema binário e não se aplica ao sistema ternário.

Nos regimes I e II, a evolução do período lamelar apresenta uma dependência linear com $1/\phi_s$, indicando que a expansão se dá predominantemente pela hidratação da fase lamelar. Assim, podemos assumir que a estrutura da bicamada de surfactante não se altera de maneira significativa. No regime III, a organo-argila atinge um limite de diluição para $\phi_s < 0,33$, onde a periodicidade lamelar atinge o valor máximo de $\approx 7,8 \text{ nm}$. O gráfico em destaque, mostra uma ampliação dos regimes I e II para WSM e M45.

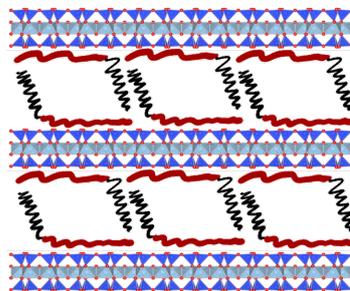


Figura 3.20: Modelo para a configuração das moléculas de Simulsol entre as plaquetas de argila.

Uma hipótese para a explicação do surgimento do pico em $q \approx 1,3 \text{ nm}^{-1}$ é que algumas moléculas de Simulsol possam estar intercaladas entre plaquetas de Mt aumentando assim a separação entre elas. Essa hipótese é coerente com os valores da distância de separação

obtidos para a Mt com 100% de umidade (Figura 3.4) e com os tamanhos das moléculas de Simulsol. A Figura 3.20 mostra a possível organização das moléculas entre as plaquetas. Existe também a possibilidade de que as cadeias hidrofílicas estejam enoveladas.

Nguyen e colaboradores obtiveram uma distância de separação entre as folhas de Mt de 1,6 nm com o método de solvente e de 6,0 nm para o método de estado sólido[26]. Considerando que a cadeia hidrofílica da molécula orgânica utilizada por eles é menor que a utilizada neste trabalho, espera-se que, ao realizar a preparação da WSM pelo método de estado sólido, seremos capazes de detectar uma separação ainda maior entre as camadas de argila.

Conclusões e perspectivas

O método de fracionamento desenvolvido para selecionar apenas as partículas menores de Mt foi bem sucedido, resultando em uma redução do desvio padrão da distribuição de tamanhos e no aumento da estabilidade coloidal da suspensão.

A morfologia da Mt foi investigada por meio de SAXS, confirmando o caráter planar das partículas. A capacidade de expansão dessas folhas foi confirmada por XRD.

O surfactante foi caracterizado por SAXS, onde foi identificada a presença de uma fase lamelar que se estende por um longo intervalo de variação da fração volumétrica ϕ_s .

A utilização do método de convolução de gaussianas[39] para o ajuste das curvas de espalhamento para o Simulsol permitiu a análise do perfil de contraste de densidade eletrônica, o que corroborou o modelo proposto para a configuração das moléculas anfílicas em cada um dos regimes (diluído e concentrado). Além desse parâmetro, o ajuste nos deu acesso a informações sobre a elasticidade da membrana.

O objetivo de produzir um material híbrido com estrutura em camadas, proposto neste trabalho, foi alcançado ao utilizarmos a solução de Mt para hidratar a fase lamelar, o que resultou na intercalação de uma fase orgânica com uma inorgânica (Figura 3.20). A utilização de um surfactante não iônico na composição da organo-argila abre portas para aplicações biocompatíveis, permitindo a utilização desse material para eventual encapsulamento de drogas, em cosméticos ou em remoção de poluentes da água.

A caracterização da organo-argila foi realizada por SAXS, o que permitiu a identificação de uma coexistência de fases na WSM e, conseqüentemente, a hipótese da auto-organização das moléculas de surfactante entre as plaquetas de Mt.

Perspectivas futuras envolvem a investigação do potencial da organo-argila produzida neste trabalho em aplicações de remoção de poluentes de águas residuais por meio de ensaios de adsorção controlada e a realização de experimentos de espalhamento de raios X a alto ângulo para confirmação da suposta configuração inclinada das moléculas orgânicas entre as bicamadas de argila. Além do desenvolvimento de um método que permita a separação das duas fases coexistentes da organo-argila, obtendo um composto que contenha apenas configurações como as mostradas na Figura 3.20.

A produção de novas organo-argilas também é um possível desdobramento deste trabalho, onde o estudo da influência do comprimento da cadeia de PEG na estrutura do novo composto é um dos focos. Assim como testar e comparar os resultados obtidos para processos de produção diferentes: de solvente e de estado sólido.

Perspectivas com teor mais teórico são voltadas para o desenvolvimento de um modelo capaz de extrair informações a respeito do fator de forma desse sistema ternário.

Referências Bibliográficas

- [1] C. Aguzzi, P. Cerezo, C. Viseras, and C. Caramella. Use of clays as drug delivery systems: Possibilities and limitations. *Applied Clay Science*, 36(1-3):22–36, apr 2007.
- [2] Maria Isabel Carretero and Gerhard Lagaly. Clays and health: An introduction. *Applied Clay Science*, 36(1-3):1–3, apr 2007.
- [3] John W. Jordan. Organophilic Bentonites. I. Swelling in Organic Liquids. *The Journal of Physical and Colloid Chemistry*, 53(2):294–306, feb 1949.
- [4] Gary W. Beall and Marcus Goss. Self-assembly of organic molecules on montmorillonite. *Applied Clay Science*, 27(3-4):179–186, dec 2004.
- [5] Yun Hwei Shen. Preparations of organobentonite using nonionic surfactants. *Chemosphere*, 44(5):989–995, 2001.
- [6] Souza Santos. P. Ciência e Tecnologia de Argilas. *São Paulo: Ed. Edgard Blücher, 408p*, 1989.
- [7] Yunfei Xi, Zhe Ding, Hongping He, and Ray L. Frost. Infrared spectroscopy of organoclays synthesized with the surfactant octadecyltrimethylammonium bromide. *Spectrochimica Acta - Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 61(3):515–525, 2005.
- [8] Régis Guégan, Emmanuel Veron, Lydie Le Forestier, Makoto Ogawa, and Sylvian Cadars. Structure and Dynamics of Nonionic Surfactant Aggregates in Layered Materials. *Langmuir*, 33(38):9759–9771, sep 2017.
- [9] Gaofeng Wang, Shan Wang, Zhiming Sun, Shuilin Zheng, and Yunfei Xi. Structures of nonionic surfactant modified montmorillonites and their enhanced adsorption capacities towards a cationic organic dye. *Applied Clay Science*, 148:1–10, nov 2017.
- [10] Bhabananda Biswas, Laurence N. Warr, Emily F. Hilder, Nirmal Goswami, Mohammad M. Rahman, Jock G. Churchman, Krasimir Vasilev, Gang Pan, and Ravi Naidu. Biocompatible functionalisation of nanoclays for improved environmental remediation, jul 2019.

- [11] A R V Silva and ; H C Ferreira. Argilas bentoníticas: conceitos, estruturas, propriedades, usos industriais, reservas, produção e produtores/fornecedores nacionais e internacionais. *Revista Eletrônica de Materiais e Processos*, 3(2):26–35, 2008.
- [12] L. B. De Paiva, A. R. Morales, and F. R.V. Díaz. Organophilic clays: Characteristics, preparation methods, intercalation compounds and characterization techniques. *Ceramica*, 54(330):213–226, 2008.
- [13] Leander Edward Michels Brito Miranda and Geraldo DA José Silva. *Dinâmica da umidade no preenchimento de meso e nanoporos em nanosilicatos sintéticos*. PhD thesis, Universidade de Brasília, 2013.
- [14] Laurent J. Michot, Isabelle Bihannic, Katharina Porsch, Solange Maddi, Christophe Baravian, Julien Mougel, and Pierre Levitz. Phase Diagrams of Wyoming Na-Montmorillonite Clay. Influence of Particle Anisotropy. *Langmuir*, 20(25):10829–10837, dec 2004.
- [15] Jacob Israelachvili. *Intermolecular and Surface Forces*. Elsevier Inc., 3rd editio edition, 2011.
- [16] Antônio M. Figueiredo Neto and Silvio R.A. Salinas. *The Physics of Lyotropic Liquid Crystals: Phase Transitions and Structural Properties*, volume 9780198525. Oxford University Press, jan 2010.
- [17] Richard M. Pashley and Marilyn E. Karaman. *Applied Colloid and Surface Chemistry*. John Wiley & Sons, Ltd, Chichester, UK, oct 2004.
- [18] Kévin Bougis. *Fluctuations et interactions en situation de nano-confinement anisotrope*. PhD thesis, Université de Bordeaux, 2016.
- [19] Chandrashekhar V. Kulkarni. Lipid crystallization: From self-assembly to hierarchical and biological ordering. *Nanoscale*, 4(19):5779–5791, 2012.
- [20] Didier Roux, Cyrus R. Safinya, and Frederic Nallet. Lyotropic Lamellar $L\alpha$ Phases. In *Micelles, Membranes, Microemulsions, and Monolayers*, chapter 6, pages 303–346. 1994.
- [21] Barbara B. Gerbelli. *Propriedades estruturais e elásticas de fases lamelares: o efeito da composição da membrana*. PhD thesis, Universidade de São Paulo, 2012.
- [22] William M. Gelbart, Avinoam Ben-Shaul, and Didier Roux, editors. *Micelles, Membranes, Microemulsions, and Monolayers*. Partially Ordered Systems. Springer New York, New York, NY, 1994.
- [23] F Bergaya and G Lagaly. GENERAL INTRODUCTION: CLAYS, CLAY MINERALS, AND CLAY SCIENCE. In Handbook of Clay Science (F. Bergaya, B. G. K. Theng and G. Lagaly). 1(05), 2006.

- [24] Lucilene Betega de Paiva, Ana Rita Morales, and Francisco R. Valenzuela Díaz. *Organoclays: Properties, preparation and applications*, dec 2008.
- [25] Richard A. Vaia, Rachel K. Teukolsky, and Emmanuel P. Giannelis. Interlayer Structure and Molecular Environment of Alkylammonium Layered Silicates. *Chemistry of Materials*, 6(7):1017–1022, jul 1994.
- [26] Dang Mao Nguyen, Thi Mai Loan Nguyen, Julien Colin, Patrick Perré, Trinh Duy Nguyen, Huy Ha Thuc, and Chi Nhan Ha Thuc. Monoglyceride as an effective and friendly modification agent for nano-layered structure of Montmorillonite. *Applied Clay Science*, 179, oct 2019.
- [27] Paul Hiemenz and Raj Rajagopalan. *Principles of Colloid and Surface Chemistry*. Marcel Dekker, New York, 3rd ed., r edition.
- [28] Wyn. Brown. *Dynamic light scattering : the method and some applications*. Clarendon Press, 1993.
- [29] Bruce J. Berne and Robert Pecora. *Dynamic light scattering : with applications to chemistry, biology, and physics*. Dover Publications, 2000.
- [30] Malvern Instruments. Zetasizer Nano User Manual MAN0485 Issue 1.1 April 2013 English. Technical report, 2013.
- [31] D. S. Sivia. *Elementary scattering theory: for X-ray and neutron users*. Oxford University Press, 2011.
- [32] Heimo Schnablegger, Yashveer Singh, and Jill Trehwella. *The SAXS Guide: Getting acquainted with the principles*. Anton Paar GmbH, Austria, 4th ed. edition, 2017.
- [33] Charles Kittel. *Introduction to Solid State Physics*. Wiley, 8 edition, 2004.
- [34] Franco Bassani and Umberto M. Grassano. *Fisica Dello Stato Solido*. Bollati Boringhieri, 2000.
- [35] Rafael Cabreira Gomes. *Dispersões de nanopartículas magnéticas do tipo core-shell: propriedades magnéticas e termodifusivas*. PhD thesis, Universidade de Brasília, dec 2014.
- [36] Guilherme Gomide. *Uma contribuição ao nanomagnetismo: dependência térmica da coercividade e da anisotropia magnética em sistemas polidispersos de partículas ferrimagnéticas*. PhD thesis, Universidade de Brasília, 2018.
- [37] David B. Williams and C. Barry Carter. *The Transmission Electron Microscope: A Textbook for Materials Science*. Springer US, Boston, MA, 2009.

- [38] Derek Marsh, Rosa Bartucci, and Luigi Sportelli. Lipid membranes with grafted polymers: Physicochemical aspects, sep 2003.
- [39] Cristiano L.P. Oliveira, Barbara B. Gerbelli, Emerson R.T. Silva, Frédéric Nallet, Laurence Navailles, Elisabeth A. Oliveira, and Jan Skov Pedersen. Gaussian deconvolution: A useful method for a form-free modeling of scattering data from mono- and multilayered planar systems. *Journal of Applied Crystallography*, 45(6):1278–1286, dec 2012.
- [40] O. Glatter. Evaluation of small-angle scattering data from lamellar and cylindrical particles by the indirect transformation method. *Journal of Applied Crystallography*, 13(6):577–584, dec 1980.
- [41] Thomas Frühwirth, Gerhard Fritz, Norbert Freiburger, and Otto Glatter. Structure and order in lamellar phases determined by small-angle scattering. *Journal of Applied Crystallography*, 37(5):703–710, oct 2004.
- [42] Ruitian Zhang, Robert M. Suter, and John F. Nagle. Theory of the structure factor of lipid bilayers. *Physical Review E*, 50(6):5047–5060, 1994.
- [43] GEORG PABST. GLOBAL PROPERTIES OF BIOMIMETIC MEMBRANES: PERSPECTIVES ON MOLECULAR FEATURES. *Biophysical Reviews and Letters*, 01(01):57–84, jan 2006.
- [44] F. Nallet, R. Laversanne, and D. Roux. Modelling X-ray or neutron scattering spectra of lyotropic lamellar phases : interplay between form and structure factors. *Journal de Physique II*, 3(4):487–502, apr 1993.
- [45] Pere Borralleras, Ignacio Segura, Miguel A.G. Aranda, and Antonio Aguado. Influence of experimental procedure on d-spacing measurement by XRD of montmorillonite clay pastes containing PCE-based superplasticizer. *Cement and Concrete Research*, 116:266–272, feb 2019.
- [46] M. Segad, S. Hanski, U. Olsson, J. Ruokolainen, T. Åkesson, and Bo Jönsson. Microstructural and Swelling Properties of Ca and Na Montmorillonite: (In Situ) Observations with Cryo-TEM and SAXS. *The Journal of Physical Chemistry C*, 116(13):7596–7601, apr 2012.