

Título: Desvendando as propriedades dielétricas da água nanoconfinada em minerais lamelares por modelagem de técnicas avançadas de nanossondas

Pesquisadora Responsável: Raphaela de Oliveira Gonçalves

Unidade do CNPEM: LNLS

Introdução: A água é a matriz da vida e seu confinamento em nanocavidades é um tema central desde a geofísica até a nanotribologia. Os minerais filossilicatos de estrutura em camadas/lamelas atuam como nanocavidades naturais para a água devido à sua capacidade de se hidratarem ao confinar as moléculas de água no espaço de van der Waals entre as camadas. Abundantes na Terra, a ocorrência de minerais filossilicatos em outros planetas, como Marte, é uma assinatura da presença de água extraterrestre que é fundamental na busca por formas de vida semelhantes a que conhecemos. No entanto, a hidratação de filossilicatos na nanoescala não é um processo totalmente compreendido e varia entre os espécimes geológicos. Os minerais filossilicatos são ainda isolantes elétricos de largo bandgap e baixo-custo associado que têm sido recentemente explorados na fabricação de nanodispositivos baseados em materiais bidimensionais (2D). A água é uma molécula polar e, portanto, pode modificar significativamente a polarizabilidade elétrica (ou constante dielétrica) de um material, que é uma propriedade física fundamental que desempenha um papel crucial em uma variedade de fenômenos e disciplinas, desde a física e ciência dos materiais até a química e a biologia molecular. A polarizabilidade elétrica está inerentemente ligada ao transporte de cargas em dispositivos eletrônicos e armazenamento de energia. Ela determina várias interações como as Coulombianas, de van der Waals, solvatação e hidratação entre macromoléculas. Dessa forma, é crucial entender como a hidratação através do nanoconfinamento de água nos filossilicatos altera suas propriedades dielétricas e a forma como eles interagem com outros materiais e moléculas visando aplicações nanotecnológicas.

De acordo com estudos teóricos (Bleam, 1990), a presença de íons substitucionais nos filossilicatos leva a uma distribuição de carga eletrostática na estrutura desses minerais que modula a forma como a água fica confinada no espaço interlamelar. Nesse sentido, as cloritas se apresentam, dentre os demais filossilicatos que não incham, como os minerais que permitem maior incorporação de água interlamelar estritamente nanoconfinada entre suas camadas ou mesmo integrada à sua estrutura. Isso se deve ao fato de as cloritas terem uma estrutura mais complexa, sendo constituídas de uma camada adicional de hidróxido entre o empilhamento de camadas tetraédricas de silício e oxigênio intercaladas por camadas octaédricas de alumínio ou manganês com oxigênio e hidroxilas nos vértices. O clinocloro é um filossilicato do grupo das cloritas cuja composição é cerca de 14% em peso relacionada à presença de água no mineral (de Oliveira, 2022). Foi demonstrado que a água presente no clinocloro forma canais aquosos estritamente confinados nos espaços interlamelares com um comportamento semelhante ao de sólidos, indicando que esses canais possivelmente formam gelo.

É conhecido que a água confinada na nanoescala pode apresentar propriedades exóticas, como por exemplo uma constante dielétrica anormalmente baixa e estruturas 2D de gelo em temperatura ambiente. Contudo, as propriedades da água na nanoescala carecem de mais investigações, sendo ainda pouco compreendidas. Neste projeto, pretende-se dar um passo adiante na compreensão das propriedades da água em ambientes confinados na nanoescala. Para isso, serão investigadas as propriedades dielétricas da água confinada

no espaço interlamelar do mineral clinocloro através de técnicas avançadas de microscopia de força atômica (AFM), como a microscopia de potencial de superfície (KPFM). Serão realizados cálculos numéricos por elementos finitos em softwares apropriados como o COMSOL para modelar este sistema capacitivo, bem como para ajustar curvas de aproximação de força, associadas ao gradiente de capacitância do sistema, das quais a constante dielétrica da água nanoconfinada poderá ser quantificada.

Estado da arte: Poucas investigações foram realizadas até agora para entender como a hidratação dos filossilicatos alteram suas propriedades fundamentais na nanoescala e as interações desses minerais com outros materiais lamelares. Foi demonstrado que existem diferentes comportamentos de adsorção de íons em superfícies do clinocloro com cargas opostas, dando origem a diferentes estruturas locais de hidratação em escala atômica (Umeda, 2017). Além disso, é conhecido que filmes finos de água podem crescer anisotropicamente impulsionados por defeitos na superfície do material, que atuam capturando vapor de água em ambientes com umidade relativa alta, acima de 30% (Yalcin, 2020). Essa construção de camadas de água pode ainda se comportar semelhante a gelo quando ocorre na superfície de filossilicatos, mesmo em temperatura ambiente (Hong, 2023).

Para o clinocloro, há um trabalho em andamento que relata a formação de nanocanais aquosos no espaço interlamelar do mineral. Para isso, utilizou-se microscopia óptica de campo próximo de varredura do tipo espalhamento no infravermelho (IR s-SNOM) e KPFM. Foi demonstrado que o nanoconfinamento da água no clinocloro altera as propriedades mecânicas, ópticas e dielétricas gerais do sistema. Também foram observadas evidências de comportamento semelhante a gelo para os nanocanais aquosos por espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR). Um modelo capacitivo foi proposto para descrever qualitativamente a resposta dielétrica dos nanocanais aquosos, como mostrado na Fig. 1. Nesta figura, a imagem de potencial de superfície adquirida por KPFM corresponde a uma coleção de diferenças de potencial de contato local (CPDs) de cada posição da ponta durante a varredura, na qual uma diferença de tensão é aplicada entre a ponta e o substrato aterrado, que atuam como as placas condutoras de um capacitor, enquanto o floco isolante de clinocloro atua como dielétrico. Portanto, o padrão de estrias percebido no potencial superficial do clinocloro na Fig. 1 é composto por duas regiões: as estrias claras, que correspondem a uma maior diferença de potencial aplicada, e a região de estrias escuras, que corresponde a uma menor diferença de potencial aplicada. Isso indica que a região clara possui uma capacitância menor que a capacitância de uma região escura, sendo uma avaliação qualitativa das diferenças nas propriedades dielétricas locais do sistema devido ao nanoconfinamento de água no clinocloro.

Por muitas décadas, a espectroscopia dielétrica tem sido um dos principais métodos utilizados para caracterização de amostras. No entanto, apesar de uma enorme quantidade de trabalhos na literatura, as propriedades de polarização dielétrica em nível molecular permaneceram essencialmente desconhecidas devido às grandes dificuldades na medição de uma resposta elétrica em uma escala tão pequena. Por exemplo, especulava-se há muito tempo que a constante dielétrica de poucas moléculas de água próxima às superfícies dos materiais deveria ser diferente daquela da água líquida. Contudo, somente em 2018 L. Fumagalli *et al* mostrou que é possível sondar a constante dielétrica da água confinada entre cristais atômica e que ela é 40 vezes menor que a da água líquida bulk. Normalmente, a constante dielétrica da água líquida é em torno

de 80, mas quando ela está nanoconfinada, ela cai para um valor de 2, um comportamento anômalo cuja origem física está sendo debatida. Dessa forma, seria de crucial relevância para o entendimento dos fenômenos físicos aquosos na nanoescala a quantificação da constante dielétrica da água nanoconfinada em minerais como o clinoclóro, cuja constante dielétrica em sua forma de poucas camadas fica entre 2-10.

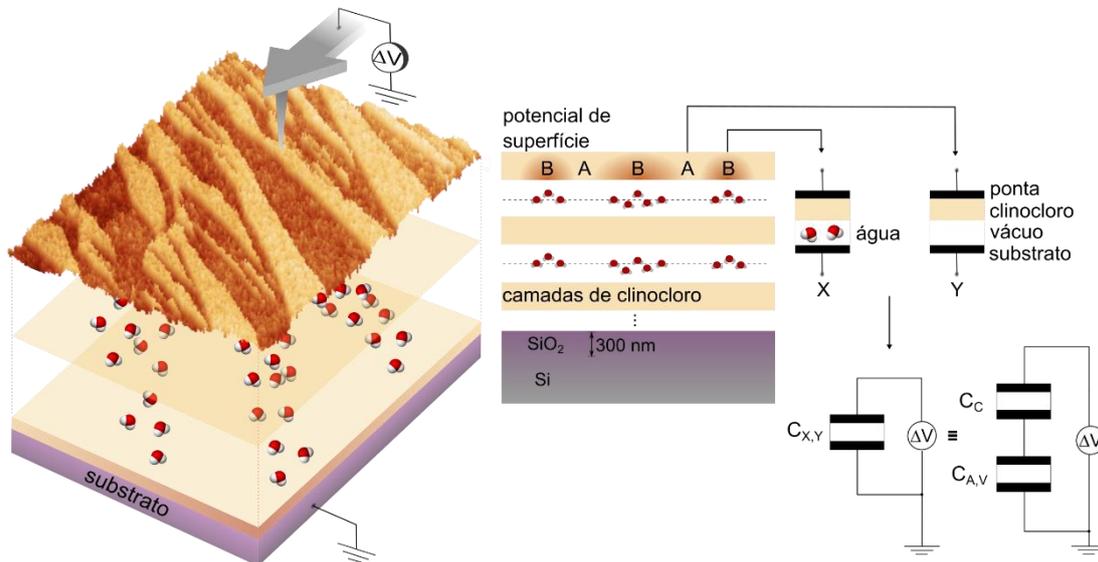


Figura 1 - Modelagem do nanoconfinamento de água no clinoclóro de acordo com suas propriedades dielétricas. O flocó de clinoclóro medido por KPFM está representado no painel superior em duas visualizações diferentes de acordo com o eixo de empilhamento c , nas quais são especificadas regiões de estrias claras (A) e escuras (B). O painel inferior mostra a modelagem capacitiva de um sistema X e Y formado pelo empilhamento de camadas de clinoclóro intercaladas e não intercaladas com camadas de água, respectivamente. A capacitância resultante de cada sistema é uma associação em série de capacitores individuais formados apenas por clinoclóro, água ou vácuo como meio dielétrico.

Objetivos: Quantificar a constante dielétrica da água nanoconfinada no mineral clinoclóro.

Metodologia: A metodologia deste trabalho consiste em preparar as amostras de clinoclóro por esfoliação mecânica e microscopia óptica, adquirir imagens de potencial de superfície e topografia por KPFM, bem como curvas de aproximação de força. Simulações capacitivas dos resultados obtidos serão realizadas através de cálculos numéricos pelo método de elementos finitos. Dessa forma, cronologicamente o projeto será dividido em:

- Preparação de amostras ultrafinas de clinoclóro através do método de esfoliação mecânica sobre substratos de ouro (Au/Si) e dióxido de silício (SiO₂/Si).
- Mapeamento de flocos de interesse utilizando microscopia óptica.
- Medição dos flocos selecionados de clinoclóro por modos eletrostáticos de microscopia de varredura por sonda, a citar KPFM.
- Medição de curvas de aproximação de força calibradas com referência a um substrato condutor.
- Simulação de elementos finitos do sistema capacitivo ponta-amostra-substrato.
- Implementação de curva de interpolação para ajuste de curvas de gradiente de capacitância e quantificação da constante dielétrica na posição dentro e fora dos canais aquosos do clinoclóro.