

Título: Investigando a origem de nanocanais aquosos em minerais lamelares através da determinação das condições críticas de tratamento térmico para desidratação do mineral clinoclóro.

Pesquisadora Responsável/Unidade do CNPEM: Raphaela de Oliveira Gonçalves/Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (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 ou em sua própria estrutura. No entanto, a hidratação de filossilicatos na nanoescala não é um processo totalmente compreendido e varia entre os espécimes geológicos. Além disso, por ser uma molécula polar, a presença de água nos filossilicatos pode modificar significativamente as propriedades dielétricas desses minerais quando utilizados como isolantes na fabricação de nanodispositivos. 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. Para isso, o primeiro passo consiste em entender as condições nas quais estes minerais se desidratam a partir de tratamentos térmicos, como temperatura crítica e duração do tratamento, bem como a reatividade da atmosfera de tratamento. Neste projeto, o filossilicato clinoclóro em sua forma de poucas camadas será submetido a diferentes tratamentos térmicos variando temperatura, duração e atmosfera de tratamento (ambiente/ar ou N₂ gasoso). A desidratação do mineral será avaliada por mudanças no contraste dielétrico sondado por técnicas baseadas em microscopia de força atômica, como Kelvin probe force microscopy (KPFM) e microscopia de infravermelho em campo-próximo (IR SNOM).

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 clinoclóro com cargas opostas, dando origem a diferentes estruturas locais de hidratação em escala atômica [1]. 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% [2]. Essa construção de camadas de água pode ainda se comportar semelhante a gelo quando ocorre na superfície de filossilicatos, mesmo em temperatura ambiente [3]. Apenas recentemente foi mostrado que, para o mineral clinoclóro, há a formação de nanocanais aquosos capazes de modificar a resposta local mecânica, óptica e dielétrica do sistema [4]. A estabilidade desses canais, contudo, ainda segue sob investigação. Flocos ultrafinos de clinoclóro já passaram por algumas etapas de tratamentos térmicos em atmosfera inerte a temperaturas de 150 °C por 60 min e 250 °C por 60 min. Ambos os flocos demonstraram inversão no contraste de diferença de potencial contato (CPD) sondada por KPFM, que seguiu estável após repetir o tratamento. Com isso, foi possível concluir que um tratamento de 60 min a 150 °C em atmosfera inerte já é suficiente para inverter o contraste de CPD em uma amostra de clinoclóro de aproximadamente 50 nm de espessura. Ambos os flocos passaram ainda por um processo de reidratação através do despejo de gotas de água (D₂O e H₂O) sobre a amostra, que foi deixada em atmosfera inerte secando naturalmente. Observou-se que,

após o processo de reidratação, os flocos mantiveram o contraste qualitativo de antes da reidratação. Isso indica que ou os flocos não absorveram a água despejada, sendo necessária a realização de mais processos de hidratação, ou que a água absorvida corrobora para o padrão invertido de CPD, de tal forma que ela não hidrata o material da mesma forma como ele estava hidratado inicialmente – ainda que ela possa ocupar o mesmo espaço, ela pode estar conformada de outra forma.

Objetivos: Pretende-se avaliar de forma criteriosa se flocos de clinocloro submetidos a um mesmo tratamento térmico, porém variando a atmosfera de tratamento (em ar ou N₂ gasoso), sofrem mudanças distintas na CPD sondada por KPFM ou se sempre ocorre a inversão de contraste de CPD. Com isso, tem-se como objetivos específicos determinar em qual temperatura crítica a água interlamelar (ou não-estrutural) do filossilicato clinocloro é removida e qual o tempo necessário de duração do tratamento térmico na temperatura crítica para desidratação.

Metodologia: A metodologia deste trabalho consistirá em preparar as amostras de clinocloro por esfoliação mecânica e selecioná-las previamente por microscopia óptica, adquirir imagens de CPD e topografia por KPFM, bem como posteriormente avaliar as mesmas através de IR SNOM. O laboratório de amostras microscópicas (LAM/LNLS) será utilizado para preparação das amostras e realização de tratamentos térmicos. O Laboratório de Crescimento In-Situ (LCIS/LNNano) será utilizado para caracterização inicial e final dos flocos estudados por KPFM. Posteriormente, a linha de luz IMBUA (LNLS) poderá ser utilizada para investigação dos flocos por IR SNOM.

Cronograma de atividades: Para cumprir os objetivos, serão preparados vários flocos de clinocloro (reprodutibilidade) através do método de esfoliação mecânica sobre substratos de ouro (Au/Si) e dióxido de silício (SiO₂/Si). Os flocos de interesse (ultrafinos e de espessura uniforme) serão mapeados utilizando microscopia óptica. Tais amostras serão caracterizadas por KPFM e serão selecionados de 2-3 flocos que possuam canais aquosos aparentes para serem tratados termicamente. Estes flocos serão submetidos a um tratamento térmico de 150 °C por 60 min em atmosfera de ar com umidade relativa controlada 30-50%. Além disso, pretende-se estudar a partir de qual temperatura observa-se a inversão de CPD. Para isso, o mesmo processo de preparação será repetido para seleção de mais 4 flocos de clinocloro para serem tratados termicamente por 60 min em atmosfera inerte a temperaturas de 60, 80, 100 e 120 °C. É esperado que a desidroxilação do clinocloro ocorra apenas em temperaturas superiores a 400 °C, porém a desidratação da água interlamelar é esperada de ocorrer em temperaturas mais baixas, uma vez que esta água não é estrutural e, portanto, mais acessível. Caso os nanocanais aquosos no clinocloro tenham origem numa possível vermiculitização do mineral por ações hidrotermais, a desidratação dessas regiões possivelmente vermiculitizadas ocorreria também em temperaturas mais baixas, entre 50-150 °C. Esta hipótese será investigada. Após os tratamentos térmicos, as amostras serão novamente caracterizadas por KPFM e AFM (fase mecânica) dos flocos após os tratamentos térmicos. Os dados serão tratados utilizando o software livre Gwyddion. O projeto será finalizado com discussão de resultados, próximos passos e elaboração de relatório científico. Dentro dos próximos passos, será estabelecido a rota para avaliação das amostras através de absorção de IR por SNOM a fim de obter diretamente a resposta vibracional da água para correlacioná-la com a resposta dielétrica sondada por KPFM.

Referências:

- [1] K. Umeda et al. Atomic-resolution three-dimensional hydration structures on a heterogeneously charged surface. *Nature Communications* 8, 2111 (2017).
- [2] S. E. Yalcin et al. Direct observation of anisotropic growth of water films on minerals driven by defects and surface tension. *Science Advances* 6 (2020).
- [3] Y. Hong et al. Constructing two-dimensional interfacial ice-like water at room temperature for nanotribology. *Nano Research* 16, 9977 (2023).
- [4] R. de Oliveira et al. Water nanochannels in ultrathin clinocllore phyllosilicate mineral with ice-like behavior. *The Journal of Physical Chemistry C* 128, 14388 (2024).