

**UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA DOS MATERIAIS**

**ANÁLISE DE NANOCOMPÓSITOS POLIMÉRICOS POR  
MICROSCOPIA DE FORÇA ATÔMICA**

***LUIZ GUSTAVO DE MOURA DA SILVA BARBOSA***

**Tese de Doutorado**

**Porto Alegre, novembro de 2015**

**UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA DOS MATERIAIS**

**ANÁLISE DE NANOCOMPÓSITOS POLIMÉRICOS POR  
MICROSCOPIA DE FORÇA ATÔMICA**

***LUIZ GUSTAVO DE MOURA DA SILVA BARBOSA***

Tese de Doutorado realizada sob a orientação da Prof(a). Dra. Raquel Santos Mauler e sob co-orientação do Prof. Dr. Ricardo Meurer Papaléo, apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais da Universidade Federal do Rio Grande do Sul em preenchimento parcial dos requisitos para a obtenção do título de Doutor em Ciência dos Materiais.

**Porto Alegre  
2015**

There are places I remember all my life  
Though some have changed  
Some forever, not for better  
Some have gone and some remain

All these places had their moments  
With lovers and friends I still can recall  
Some are dead, and some are living  
In my life, I've loved them all

But of all these friends and lovers  
There is no one compares with you  
And these memories lose their meaning  
When I think of love as something new

Though I know I'll never lose affection  
For people and things that went before  
I know I'll often stop and think about them  
In my life, I'll love you more

Though I know I'll never lose affection  
For people and things that went before  
I know I'll often stop and think about them  
In my life, I'll love you more  
In my life, I'll love you more

John Lennon / Paul McCartney

## DEDICATÓRIA

*Dedico este trabalho à minha família  
Meu avô Gelcílio,  
minha avó Alzira  
meu pai Adão,  
minha mãe Vera,  
minha irmã Janice e  
ao amigo, que considero um irmão, Cleber Tuio.*

## AGRADECIMENTOS

São tantas pessoas que gostaria de agradecer, que já vou pedindo desculpas caso ocorra algum esquecimento.

Para começar, agradeço a todos os colegas do laboratório K212 por todos os momentos que passamos juntos. Cesar Pedrini, Cesar Wanke, Claudia Fontoura, Larissa Carli, Simone, Kelly, Evelise, Douglas e Eveline. Muito obrigado pelos momentos que passei com vocês e pela ajuda! Todos sempre estiveram muito dispostos a ajudar.

Aos grandes amigos Hugo Tiggemann e Fabrício Celso que muito me ajudaram nesta caminhada e que foram fundamentais em momentos difíceis da minha vida.

À grande amiga Creusa Ferreira, pois sem ela este trabalho não seria realizado e, eu não estaria onde estou hoje. Devo MUITO a você!

Aos amigos e colegas nas viagens, Otávio Bianchi, Johnny De Nardi Martins, Charles Dal Castel e Ricardo Oliveira. Como é bom relembrar nossa parceria!!

Aqui, cabe um agradecimento especial ao Gustavo Gonçalves, GUSTAVINHO, que foi um fiel escudeiro e que foi fundamental para a realização deste trabalho. Te devo essa!!

Aos colegas e amigos do NANOPUC, Dani Govoni, Christian Esteves, Marcos Rodrigo da Silva e, em especial a Raquel Thomaz e Leandro Gutierrez. Vocês são demais e me fazem lembrar que não importa a distância e o tempo, amigos são sempre amigos e podemos contar uns com os outros.

Aos colegas do IFRS Erechim, José Antônio Sala, Alisson Souza, Daniel Pires Nunes, Airton Bortoluzzi, Demian Boarolli, Enildo Oliveira, Evérton Farina, Fabio Knewitz, João Rogério e Luciano. Valeu pela força!!

Aos meus alunos do IFRS Erechim, pois busco em vocês a motivação para melhorar sempre.

Ao meu co-orientador Ricardo Papaléo, que me iniciou na carreira científica e que considero um exemplo de profissional e uma grande pessoa.

À minha orientadora Raquel Mauler pela oportunidade, ajuda e compreensão nos momentos difíceis que passei nesses anos de doutorado. O mundo precisa de pessoas como você!

Ao meu Tio Kikinho, tia Lica e dindo Paulo pela força de sempre.

À Laura Parker pelo carinho, apoio e compreensão nos últimos meses. Me desculpe pelo mau humor e a falta de tempo nos últimos tempos!

Aos meus tios Joel e Nane, que mesmo de longe me incentivaram e acreditaram em mim. Tio Joel, és o exemplo a ser seguido! E a minha prima Nathalie pelo carinho de sempre.

Ao meu falecido avô, que sempre me chamou de doutor, sinto muita saudade meu velhinho! Muito obrigado! A minha avó e a dinda Maria, que sempre zelaram por mim e que moram no meu coração.

Ao meu grande amigo “irmão” Cleber Bertotto por me incentivar sempre, por estar presente nos momentos bons e ruins, na praia ou na cidade, de moto pequena ou grande, de carro aspro ou turbo, tanto faz!! Você e sua família são extremamente importantes para mim!!

Enfim, agradeço a minha irmã Janice e ao Vini por serem um porto seguro e sempre estarem junto nesta batalha. A minha mãe Vera por seu AMOR incondicional, por ser uma verdadeira guerreira e um exemplo de determinação. E ao meu pai por ser um exemplo de caráter e honestidade, por mostrar-se sempre forte, sendo capaz de dar a vida por um filho. MÃE, PAI E MANA... EU DEVO TUDO QUE SOU A VOCÊS! MUITO OBRIGADO!

# SUMÁRIO

<b>DEDICATÓRIA</b> .....	<b>4</b>
<b>SUMÁRIO</b> .....	<b>7</b>
<b>LISTA DE FIGURAS</b> .....	<b>9</b>
<b>RESUMO</b> .....	<b>15</b>
<b>ABSTRACT</b> .....	<b>16</b>
<b>1. INTRODUÇÃO</b> .....	<b>17</b>
<b>2. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA</b> .....	<b>20</b>
<b>2.1. MICROSCOPIA DE VARREDURA POR SONDA</b> .....	<b>20</b>
2.1.1. Visão Geral dos Métodos de Microscopia de Varredura por Sonda.....	20
2.1.2. Microscopia de Força Atômica – Descrição e Princípios de Funcionamento	21
2.1.2.1. Modos de operação do AFM .....	23
2.1.2.1.1 <i>Modo de contato</i> .....	24
2.1.2.1.2 <i>Modos de não-contato e contato intermitente</i> .....	25
<b>2.2. NANOCOMPÓSITOS POLIMÉRICOS</b> .....	<b>28</b>
2.2.1. Cargas de Grafite, Argila e Dióxido de Titânio .....	33
<b>2.3. ANÁLISE DE NANOCOMPÓSITOS POR MICROSCOPIA DE FORÇA ATÔMICA</b> .....	<b>37</b>
<b>3. MATERIAIS E MÉTODOS</b> .....	<b>41</b>
<b>3.1. MATERIAIS</b> .....	<b>41</b>
<b>3.2. MÉTODOS</b> .....	<b>42</b>
3.2.1. Análise Granulométrica do Grafite .....	42
3.2.2. Ultrassonificação .....	42
3.2.3. Deposição das Soluções.....	42
3.2.4. Deposição por Spin Coating.....	43
3.2.5. Obtenção dos Nanocompósitos .....	44
3.2.6. Preparação das Amostras de Nanocompósito para Microscopia .....	44
3.2.7. Microscopia Eletrônica de Transmissão .....	44
3.2.8. Microscopia de Varredura por Sonda.....	45
3.2.8.1. Equipamento .....	45
3.2.8.2. Análise das imagens obtidas.....	46

<b>4. RESULTADOS E DISCUSSÕES .....</b>	<b>48</b>
<b>4.1. CARACTERIZAÇÃO DAS NANOPARTÍCULAS.....</b>	<b>48</b>
4.1.1. Análise Granulométrica das Partículas de Grafite.....	48
4.1.2. Microscopia de Força Atômica das Partículas de Grafite, Argila e Dióxido de Titânio submetidas à Ultrassonificação .....	49
<b>4.2. MICROSCOPIA DE FORÇA ATÔMICA DOS NANOCOMPÓSITOS DE POLIPROPILENO .....</b>	<b>56</b>
4.2.1. Morfologia e Contraste de Fase em Função do Teor de Grafite .....	56
4.2.2. Morfologia das Nanopartículas e Imagens de Fase em Função do Teor de Argila .....	69
4.2.3. Deslocamento de Fase em Função das Diferentes Cargas .....	75
4.2.4. Criação e Incremento de Canais de Corrente Elétrica em Função do Teor do Grafite.....	78
<b>4.3. MICROSCOPIA DE FORÇA ATÔMICA DOS NANOCOMPÓSITOS DE POLIESTIRENO.....</b>	<b>81</b>
4.3.1. Morfologia e Contraste de Fase em Função do Teor de Grafite .....	81
<b>4.4. MORFOLOGIA DOS NANOCOMPÓSITOS DE GRAFITE NAS DIFERENTES MATRIZES POLIMÉRICAS .....</b>	<b>89</b>
<b>5. CONCLUSÕES.....</b>	<b>93</b>
<b>6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....</b>	<b>96</b>



## LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Esquema básico de um AFM.....	22
Figura 2: Gráfico da energia potencial versus distância entre ponta e amostra mostrando as regiões de atuação do AFM.....	23
Figura 3: Movimento torcional da haste que sustenta a ponta durante a varredura de uma superfície e o conseqüente deslocamento da posição do feixe de laser que chega ao fotodetector.....	24
Figura 4: Circuito em série que envolve ponta, amostra, fonte de tensão elétrica e sensor de corrente elétrica no microscópio de força atômica <sup>11</sup> .....	25
Figura 5: Ilustração que vislumbra como ocorrem as mudanças no sinal de fase devido as variações na amplitude de oscilção da haste <sup>23</sup> .....	27
Figura 6: Tipos de estrutura dos nanocompósitos poliméricos <sup>32</sup> .....	30
Figura 7: Estrutura cristalina ideal do grafite <sup>58</sup> .....	34
Figura 8: Micrografias de MEV de (a) grafite intercalado e (b) grafite expandido <sup>58</sup> ..	34
Figura 9: Estrutura cristalina da Montmorilonita na qual a camada tetraédrica é composta por silicatos e a octaédrica por alumina <sup>61</sup> .....	36
Figura 10: Representação das estruturas cristalinas do (a) Anatase e (b) Rutilo <sup>67</sup> ..	37
Figura 11: Morfologia da superfície do nanocompósito polimérico (a) e mapeamento dos canais eletrocondutivos gerados pelas cargas de negro de fumo no poliisopreno (b) <sup>91</sup> .....	39
Figura 12: Imagens de fase de blendas de borracha butílica/borracha natural nas proporções de 30:70 (a), 40:60 (b), 60:40 (c), 70:30 (d), 80:20 (e) e 90:10 (f) <sup>102</sup> ....	40
Figura 13: Esquema mostrando as etapas do processo de <i>spin coating</i> .....	43

Figura 14: Estrutura do equipamento de microscopia de varredura por sonda (SPM) modelo 5500 AFM da Agilent Technologies <sup>11</sup> .....	45
Figura 15: Imagem de microscopia eletrônica (MEV) de uma ponta de Si com raio final de cerca de 10 nm, na extremidade de um cantilever ou haste <sup>104</sup> . Barra de escala = 100 μm. ....	46
Figura 16: Imagem de AFM apresentando uma partícula de argila sobre superfície de óxido de silício. Em (a) morfologia geral no plano em que os segmentos AB e CD são o comprimento e a largura e em (b) imagem em três dimensões na qual o segmento EF representa a altura da partícula de argila. ....	47
Figura 17: Distribuição de tamanho das partículas de grafite obtida via difração de laser.....	49
Figura 18: Em (a) uma imagem topográfica de AFM da amostra coletada da dispersão de DMF e grafite ultrassonificada por 1 hora. Em (b) o perfil topográfico da partícula apresentada em (a).....	50
Figura 19: Em (a) uma imagem topográfica de AFM da amostra coletada da dispersão de DMF e grafite ultrassonificada por 3 horas. Em (b) um perfil topográfico traçado sobre a imagem apresentada em (a).....	51
Figura 20: Em (a) uma imagem topográfica de AFM da amostra coletada da dispersão de DMF e grafite ultrassonificada por 7 hora. Em (b) um perfil topográfico traçado sobre a imagem apresentada em (a).....	52
Figura 21: Comprimento, largura e altura das partículas de grafite em função do intervalo de tempo de ultrassonificação.....	53
Figura 22: Em (a) imagem topográfica de AFM de partículas de grafite depositadas sobre superfície de mica. Em (b) um perfil topográfico traçado sobre a imagem apresentada em (a). ....	54

Figura 23: Em (a) imagem topográfica de AFM de partículas de argila depositadas sobre superfície de dióxido de silício. Em (b) um perfil topográfico traçado sobre a imagem apresentada em (a).....	55
Figura 24: Em (a) imagem topográfica de AFM de partículas de dióxido de titânio depositadas sobre superfície de dióxido de silício. Em (b) um perfil topográfico traçado sobre a imagem apresentada em (a).....	56
Figura 25: Em (a) e (c) imagens topográficas de AFM da superfície de polipropileno puro e em (b) e (d) as respectivas imagens de contraste de fases. Em (e) e (f), perfis traçados sobre as imagens apresentadas em (c) e (d).....	58
Figura 26: Imagens de AFM da topografia em (a) e de contraste de fases em (b) da amostra de polipropileno com 2% de grafite. Em (c) e (d), perfis traçados sobre as imagens apresentadas em (a) e (b).....	60
Figura 27: Em (a) imagem de microscopia eletrônica de transmissão (MET) da amostra de polipropileno com 2% de grafite com aumento de 10.000 vezes. Em (b) uma magnificação de 100.000 vezes realizada sobre a região da imagem de (a)...	60
Figura 28: Imagens de AFM da topografia em (a), (c), (e) e (g) e de contraste de fases em (b), (d), (f) e (h) das amostras de polipropileno com 2%, 5%, 10% e 20% de grafite, respectivamente. ....	62
Figura 29: Imagem de microscopia eletrônica de transmissão (MET) da amostra de polipropileno com 10% de grafite com aumento de 20.000 vezes.....	63
Figura 30: Comprimento e largura dos aglomerados (a) e deslocamento de fase na carga com relação à matriz (b) em função do teor de grafite no polipropileno. ....	64
Figura 31: Área superior exposta das cargas em função do teor de grafite na matriz de polipropileno. ....	65

Figura 32: Em (a) imagem topográfica de AFM da superfície de polipropileno puro e em (b) a respectiva imagem de microscopia de força lateral. Em (c) e (d), perfis traçados sobre as imagens de (a) e (b).....	66
Figura 33: Em (a) imagem topográfica de AFM da amostra de polipropileno com 2% de grafite e em (b) a respectiva imagem de microscopia de força lateral. Em (c) e (d), perfis traçados sobre as imagens de (a) e (b), respectivamente. ....	67
Figura 34: Em (a) imagem topográfica de AFM da amostra de polipropileno com 10% de grafite e em (b) a respectiva imagem de microscopia de força lateral. Em (c) e (d), perfis traçados sobre as imagens de (a) e (b), respectivamente. ....	68
Figura 35: Imagens de AFM da topografia em (a), (c) e (e) e de contraste de fases em (b), (d) e (f) das amostras de polipropileno com 1%, 5% e 7% de argila, respectivamente. ....	70
Figura 36: Comprimento e largura dos aglomerados (a) e diferenças de fase na carga (b) em função do teor de argila na matriz de polipropileno.....	72
Figura 37: Imagem de microscopia eletrônica de transmissão (MET) das amostras de polipropileno com argila montmorilonita. Em (a) e (b) 1%, em (c) e (d) 5% e em (e) e (f) 7% de argila. ....	74
Figura 38: Imagens de AFM da topografia em (a) e de contraste de fases em (b) da amostra de polipropileno com 1% de nanotubos de dióxido de titânio. ....	76
Figura 39: Imagem de microscopia eletrônica de transmissão (MET) da amostra de polipropileno com 1% de nanotubos de dióxido de titânio. Aumento de 30.000 vezes. ....	76
Figura 40: Médias dos deslocamentos de fase na carga com relação à matriz, para os diferentes tipos de carga no polipropileno. ....	78

Figura 41: Imagens de AFM da topografia em (a) e do mapeamento de corrente elétrica em (b) da amostra de polipropileno com 2% de grafite. Em (c), um perfil traçado sobre um dos canais de corrente elétrica mostrados em (b). .....	79
Figura 42: Imagens de AFM da topografia em (a) e do mapeamento dos canais de corrente elétrica em (b) da amostra de polipropileno com 10% de grafite. Em (c), um perfil traçado sobre um dos canais de corrente elétrica mostrados em (b). .....	79
Figura 43: Imagens de AFM da topografia em (a) e do mapeamento de corrente elétrica em (b) da amostra de polipropileno com 20% de grafite. Em (c), um perfil traçado sobre um dos canais de corrente elétrica mostrados em (b). .....	80
Figura 44: Em (a), (c) e (e) imagens topográficas de AFM e em (b), (d) e (f) as respectivas imagens de microscopia eletrônica de transmissão das amostras de poliestireno com 2%, 5% e 10% de grafite, respectivamente. ....	83
Figura 45: Imagem de AFM da topografia da amostra de poliestireno com 20% de grafite.....	84
Figura 46: Em (a) comprimento e largura e em (b) área dos aglomerados em função do teor de grafite na matriz de poliestireno.....	85
Figura 47: Em (a) imagem topográfica de AFM da superfície de poliestireno puro e em (b) a respectiva imagem de microscopia de força lateral. Em (c) e (d), perfis traçados sobre as imagens de (a) e (b). ....	86
Figura 48: Em (a) imagem topográfica de AFM da amostra de poliestireno com 2% de grafite e em (b) a respectiva imagem de microscopia de força lateral. Em (c) e (d), perfis traçados sobre as imagens de (a) e (b), respectivamente. ....	87
Figura 49: Em (a) imagem topográfica de AFM da amostra de poliestireno com 10% de grafite e em (b) a respectiva imagem de microscopia de força lateral. Em (c) e (d), perfis traçados sobre as imagens de (a) e (b), respectivamente. ....	88

Figura 50: Em (a) imagem topográfica de AFM da amostra de poliestireno com 20% de grafite e em (b) a respectiva imagem de microscopia de força lateral. Em (c) e (d), perfis traçados sobre as imagens de (a) e (b), respectivamente. .... 89

Figura 51: Comprimento (a) e largura (b) dos aglomerados em função do teor de grafite nas matrizes de poliestireno (PS) e polipropileno (PP)..... 90

Figura 52: Área exposta dos aglomerados em função do teor de grafite nas matrizes de poliestireno (PS) e polipropileno (PP)..... 92

## RESUMO

Neste trabalho, foi realizado um estudo de nanocompósitos poliméricos por microscopia de força atômica (AFM) e, complementarmente, por microscopia eletrônica de transmissão (MET). Primeiramente, dispersões contendo as cargas (grafite, argila e dióxido de titânio) foram ultrassonificadas e depositadas sobre superfícies planas para caracterização de suas morfologias por AFM. Com a mesma técnica, foram obtidas imagens de topografia e de fase dos nanocompósitos de polipropileno com grafite, argila e dióxido de titânio. Observou-se que o aumento do teor de carga no nanocompósito promove aglomeração das mesmas e diminuição no sinal de fase, e que este é alterado de acordo com a rigidez do material. Também foi realizado um mapeamento de condutividade elétrica dos nanocompósitos e os resultados mostraram que com o aumento do teor de grafite no polipropileno, ocorre um aumento no número de canais condutivos por unidade de área bem como nos valores de corrente elétrica. Ainda, foram comparadas as morfologias adotadas pelas partículas de grafite em nanocompósitos de polipropileno e poliestireno e foi observado que os aglomerados de grafite são maiores na matriz de poliestireno.

## ABSTRACT

In this work, a study was conducted of polymeric nanocomposites by atomic force microscopy (AFM) and in addition, by transmission electron microscopy (TEM). First, dispersions containing fillers (graphite, clay and titanium dioxide) were ultrasonicated and deposited on flat surfaces to characterize their morphology by AFM. With same technique were obtained topography and phase images of polypropylene nanocomposites with graphite, clay and titanium dioxide. It was observed that the increasing the filler content of the nanocomposite promotes agglomeration of the same and decrease in the phase signal, that is changed according to the rigidity of the material. Was it also realized an electrical conductivity mapping of the nanocomposites and the results showed that with the increase in the graphite content on polypropylene, occurs an increasing of the number of conducting channels per area unit and of values of electric current. Furthermore, the morphology adopted by the graphite particles in polypropylene and polystyrene nanocomposites were compared and it was observed that the graphite agglomerates are larger in the polystyrene matrix.



## 1. INTRODUÇÃO

A incorporação de nanoestruturas funcionais como nanopartículas metálicas, argilas, grafites e nanotubos de carbono em polímeros tem recebido grande atenção nas últimas décadas devido à melhoria sinérgica nas propriedades das estruturas compósitas resultantes e, em alguns casos, a novas propriedades ausentes em cada um dos componentes isolados. O microscópio de varredura por sonda (conhecido pela sigla em inglês *SPM – Scanning Probe Microscopy*), em especial na sua modalidade de microscopia de força atômica (conhecida pela sigla em inglês *AFM – Atomic Force Microscopy*), tem-se mostrado uma ferramenta de grande valia para estudar a morfologia das partículas e a microestrutura desses nanomateriais. A poderosa combinação de varredura em alta resolução espacial sob uma ampla variedade de condições, em conjunto com sua capacidade para medir propriedades espacialmente (mecânicas, elétricas e térmicas) com resolução em nanoescala, fazem do microscópio de força atômica uma ferramenta única nas pesquisas com nanocompósitos poliméricos. Uma imagem de microscopia de força atômica pode revelar claramente a separação de nanofases, a correspondente morfologia e os aspectos interfaciais destes sistemas.

Além de varredura de alta resolução para identificar a distribuição e orientação dos componentes individuais, o que se tornou uma tarefa de rotina há muito tempo, a microscopia de força atômica tem mostrado ser extremamente valiosa para sondar propriedades físicas e químicas locais dos sistemas multicomponentes com resolução nanométrica e freqüentemente em um nível atômico. Assim, interações interfaciais e morfologias de cadeias de diferentes polímeros, ou cadeias de polímeros com material de preenchimento, e seus efeitos sobre as propriedades macroscópicas (como dureza, resistência mecânica,

hidrofilicidade, condutividade elétrica, ou aparência óptica) podem ser investigadas por meio de microscopia de força atômica.

Vários são os exemplos de como a técnica de microscopia de força atômica tem sido empregada para fornecer uma visão crítica no estudo de nanocompósitos tradicionais, bem como para classes mais específicas. Alguns destes exemplos são encontrados a seguir, no capítulo 2, e foram utilizados como guia para a realização deste trabalho.

Sabendo-se então da potencialidade da técnica supramencionada e, sabendo-se também do pouco conhecimento existente acerca das morfologias das partículas e interações em escala nanométrica em materiais multicomponentes, como os nanocompósitos, o presente trabalho visou estudar alguns sistemas de nanocompósitos poliméricos por meio de microscopia de varredura por sonda. Para tanto, foram preparados nanocompósitos de polipropileno e poliestireno via intercalação no estado fundido com diferentes tipos de carga (ou preenchimento): argila, grafite e dióxido de titânio, em diferentes proporções e suas características foram estudadas por microscopia de força atômica.

Assim, objetivo geral deste trabalho foi realizar a análise de nanocompósitos de polipropileno e poliestireno por microscopia de força atômica e os objetivos específicos deste trabalho foram:

- Analisar os tamanhos e as formas adotadas pelos agregados de partículas nos diferentes nanocompósitos poliméricos quanto ao tipo de matriz, o tipo de carga e a quantidade de carga adicionada à matriz polimérica;

- Avaliar as imagens de contraste de fase das superfícies dos nanocompósitos de polipropileno em função do tipo de carga e sua quantidade na matriz polimérica;

- Estudar a influência da adição de grafite na matriz de polipropileno sobre as propriedades elétricas deste nanocompósito, mais especificamente na criação de canais de corrente elétrica neste material;



## 2. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

### 2.1. MICROSCOPIA DE VARREDURA POR SONDA

#### 2.1.1. Visão Geral dos Métodos de Microscopia de Varredura por Sonda

A nanociência e a nanotecnologia tornaram-se possíveis graças a invenção dos chamados Microscópios de Varredura por Sonda (*SPM . Scanning Probe Microscopes*), que são instrumentos que possibilitam a caracterização e manipulação da matéria em escala atômica.

Os SPM's são todos derivados do Microscópio de Varredura por Tunelamento (*STM . Scanning Tunneling Microscopy*). Eles funcionam com uma sonda, uma ponta muito fina que varre a superfície da amostra, sendo deslocada horizontalmente por um mecanismo de varredura controlado por um computador. A distância entre a ponta e a amostra, que geralmente é uma fração de nanômetro, também é controlada por computador<sup>1-5</sup>.

No *STM*, ao se aplicar uma diferença de potencial elétrico entre a ponta e a superfície da amostra condutora, surge uma corrente elétrica entre as duas. Como inexistente um contato direto entre a ponta (sonda) e a superfície da amostra, esta corrente está associada ao tunelamento quântico de elétrons provenientes da amostra. Quando operado no modo de altura constante, no qual a distância ponta-amostra não é alterada, um mapa da corrente em função da posição horizontal (*xy*) da sonda sobre a superfície examinada é registrado no computador, que a partir daí

produz uma imagem da topografia da superfície<sup>1, 3, 6</sup>. Já, quando operado no modo de corrente constante, os sinais que o sistema de retroalimentação envia para o equipamento alterar a distância ponta-amostra é que são utilizados para gerar a imagem da topografia da superfície.

Outra variante do SPM, o microscópio de força atômica (*AFM . Atomic Force Microscope*), permite medir a força entre a ponta (sonda) e a superfície da amostra<sup>3</sup>. A ponta “reconhece” a superfície de forma semelhante ao nosso tato. Quando passamos os dedos sobre uma superfície, o que sentimos é a força de interação entre a superfície e nossos dedos. O cérebro “processa” esse “mapa” de força de forma a construir uma imagem da topografia da superfície<sup>1, 2</sup>.

### **2.1.2. Microscopia de Força Atômica É Descrição e Princípios de Funcionamento**

O microscópio de varredura por sonda (SPM), que inclui o microscópio de varredura por tunelamento (STM)<sup>6</sup> e o microscópio de força atômica<sup>7</sup>, foi desenvolvido para observar características de superfícies pela detecção de interações entre a sonda e a superfície do material em análise. O AFM oferece a vantagem sobre o STM de que qualquer tipo de material pode ser medido e a operação pode ser conduzida sob condições atmosféricas normais, em condições controladas e em meios líquidos<sup>2, 4, 7</sup>.

O microscópio de força atômica é constituído basicamente por uma ponta aguda (raio da ordem de 10 nm ou menor), localizada próximo da extremidade de uma haste, por um dispositivo de varredura espacial de alta resolução (*scanner*), que geralmente é uma cerâmica piezoelétrica que realiza o movimento da ponta (ou da amostra) nas direções XYZ; por um sistema de fotodetectores alimentado por um feixe de laser de diodo que é direcionado à extremidade superior da haste e por um sistema eletrônico que recebe o sinal do fotodetector, controlando o scanner e transformando as informações de posição na direção Z em uma imagem topográfica. A Figura 1 mostra um esquema básico de um AFM.

Ao fazer a varredura de uma superfície, as mudanças na força de interação existente entre ponta e amostra, causam deflexões da haste que, medidas ponto a ponto, permitem ao computador gerar um mapeamento topográfico da superfície. Para medir estas flexões da haste, o feixe do laser incidente na parte superior da haste é refletido em direção a um fotodetector que mede as variações de posição do feixe do laser.

O sinal da deflexão da haste enviado ao fotodetector alimenta um sistema eletrônico de *feedback* (retroalimentação) que envia um comando para o *scanner* se mover no sentido vertical de modo a manter a força de interação ponta-superfície ou a distância ponta-superfície constante.

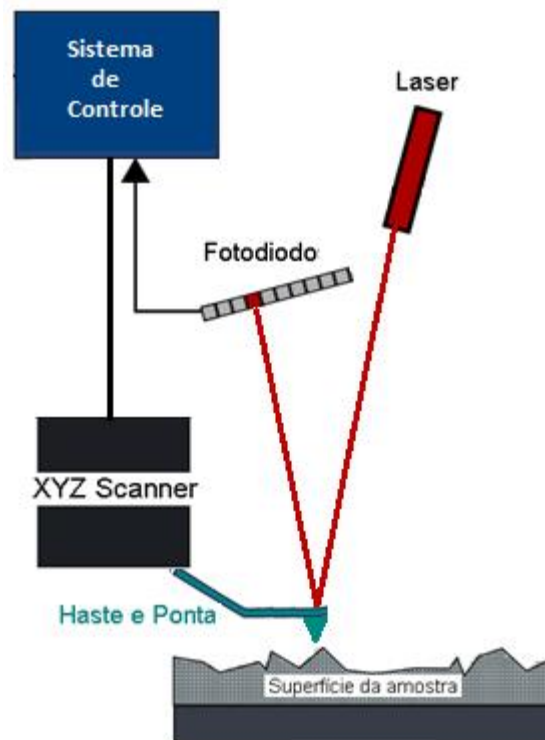


Figura 1: Esquema básico de um AFM.

A força de interação ponta-superfície é controlada por um parâmetro operacional, o *set point*, que é um valor fixo de tensão elétrica que estabelece indiretamente a distância entre ponta e amostra, determinado pelo operador do microscópio. Quando a ponta passa por uma elevação na superfície da amostra, por exemplo, o sistema de controle envia um sinal elétrico para que o scanner suba, até

que o valor do *set point* seja retomado. Quando a superfície da amostra possui uma cavidade, o sistema de controle faz com que o scanner desça para que novamente seja retomado o valor de referência (*set point*). Os valores de tensão elétrica enviados ao scanner para movimentá-lo verticalmente a cada ponto da superfície, convertidos em distância após adequada calibração, são armazenados por um *software* que transforma estes dados em imagens topográficas.

#### 2.1.2.1. **Modos de operação do AFM**

Existem basicamente três regiões de interação entre sonda e amostra que dependem da distância entre ambas: região livre, região atrativa e região repulsiva<sup>2, 3, 5, 8</sup>. Essas regiões podem ser visualizadas pelo gráfico da energia potencial versus distância, mostrado Figura 2.



Figura 2: Gráfico da energia potencial versus distância entre ponta e amostra mostrando as regiões de atuação do AFM.

Cada modo de operação de um microscópio de força atômica é estabelecido de acordo com a região de interação em que atua de forma majoritária. São basicamente três os modos de operação: contato, não-contato e contato intermitente, que oferecem informações adicionais obtidas paralelamente à imagem de topografia.

### 2.1.2.1.1 Modo de contato

No modo de contato, ponta e amostra atuam na região de repulsão devido à pequena distância entre ambas. Esse modo é tipicamente utilizado na análise de superfícies duras que não são danificadas com facilidade pela ação da ponta<sup>8,9</sup>.

A microscopia de força lateral pode ser realizada simultaneamente à obtenção da topografia no modo de contato. Durante a varredura de uma superfície, torções da haste que sustenta a ponta são originadas pelo atrito entre a extremidade da ponta e a superfície que está sendo sondada. Dessa forma, é possível detectar diferenças de coeficiente de atrito em uma superfície por meio de microscopia de força lateral<sup>8-10</sup>. A Figura 3 mostra como uma torção da haste durante a varredura de uma superfície gera o deslocamento da posição do feixe de laser que chega ao fotodetector e altera o sinal elétrico no mesmo.

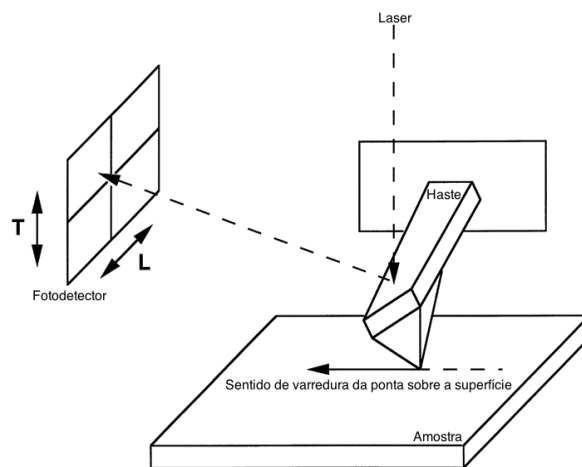


Figura 3: Movimento torcional da haste que sustenta a ponta durante a varredura de uma superfície e o conseqüente deslocamento da posição do feixe de laser que chega ao fotodetector.

Ainda no modo de contato, é possível realizar o mapeamento de corrente elétrica proveniente da superfície da amostra. Para isso, é necessário aplicar uma diferença de potencial elétrico entre a ponta e a amostra de modo a fechar um circuito entre ambas. É necessário ainda que ponta e haste sejam recobertas por um material condutor de eletricidade (ouro ou platina) para que sejam o meio receptor (doador) de elétrons da (para a) superfície da amostra. Isto irá influenciar na escolha



da polarização elétrica da ponta e da amostra. A Figura 4 mostra o esquema do circuito que envolve a ponta e a amostra montado em série com a fonte de tensão elétrica e o sensor que gera a imagem de corrente elétrica.

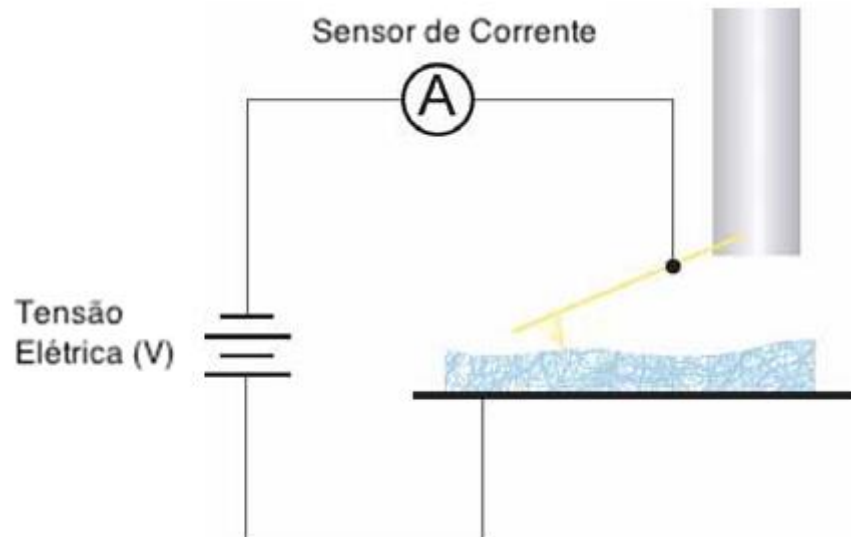


Figura 4: Circuito em série que envolve ponta, amostra, fonte de tensão elétrica e sensor de corrente elétrica no microscópio de força atômica<sup>11</sup>.

#### 2.1.2.1.2 Modos de não-contato e contato intermitente

No modo de não-contato, não existe contato entre a ponta e a superfície da amostra e a interação se dá na região de forças atrativas. A imagem da topografia da amostra é formada devido a variações força detectada pela ponta. Essas variações de força podem ser magnéticas ou elétricas, por exemplo<sup>12-15</sup>.

No modo de contato intermitente, a ponta varre a superfície da amostra e ao mesmo tempo oscila mecanicamente. Esta oscilação faz com que a interação entre ponta e amostra ocorra entre as regiões atrativa e repulsiva, minimizando o contato e conseqüentemente os danos causados tanto na amostra quanto na ponta. É tipicamente utilizado para análise de materiais macios, tais como os polímeros. A sonda é colocada a oscilar próximo à sua frequência de ressonância, ajustando um valor de amplitude ( $A_0$ ), chamado de amplitude livre, antes da ponta entrar em

contato intermitente com a superfície da amostra a ser analisada. Durante a varredura, a amplitude de oscilação, chamada de amplitude de *set point* ( $A_{sp}$ ) ajustada pelo usuário, é usada como *set point* pelo controlador eletrônico. As variações topográficas da superfície alteram a amplitude de oscilação da haste e os dados topográficos são gerados pelo movimento vertical do *scanner*, que se move para manter a amplitude de oscilação pré-ajustada<sup>2-5, 7, 8</sup>.

O modo de contato intermitente permite ainda a obtenção de imagens de fase. A imagem de fase é gerada pelo monitoramento da diferença de fase entre a oscilação da haste sobre a superfície em análise e a oscilação referente ao padrão enviado pelo cristal piezoelétrico que a faz oscilar. Certas propriedades da superfície incluindo, adesão e elasticidade, afetam a magnitude do deslocamento de fase produzido na interação sonda-superfície<sup>16, 17</sup>. Variações composicionais também afetam o deslocamento de fase. Sendo assim, é possível afirmar que a imagem de fase é gerada pela adesão ponta-superfície e pelas diferenças nas propriedades reológicas existentes na superfície sob análise. Também é possível distinguir diferentes materiais existentes na região de análise, uma vez que há diferença na energia dissipada pela sonda quando oscila sobre regiões com diferentes propriedades mecânicas<sup>18 - 22</sup>. Basicamente, a sonda sofre um atraso na fase de oscilação quando encontra regiões macias e um avanço de fase quando encontra regiões mais rígidas. A Figura 5 ilustra como ocorrem as mudanças de fase devido às variações na oscilação da haste quando a sonda toca uma superfície. Neste trabalho, as imagens de fase foram muito importantes possibilitando a distinção entre uma nanopartícula e a matriz em superfícies de nanocompósitos poliméricos e a detecção das interfaces entre ambas.

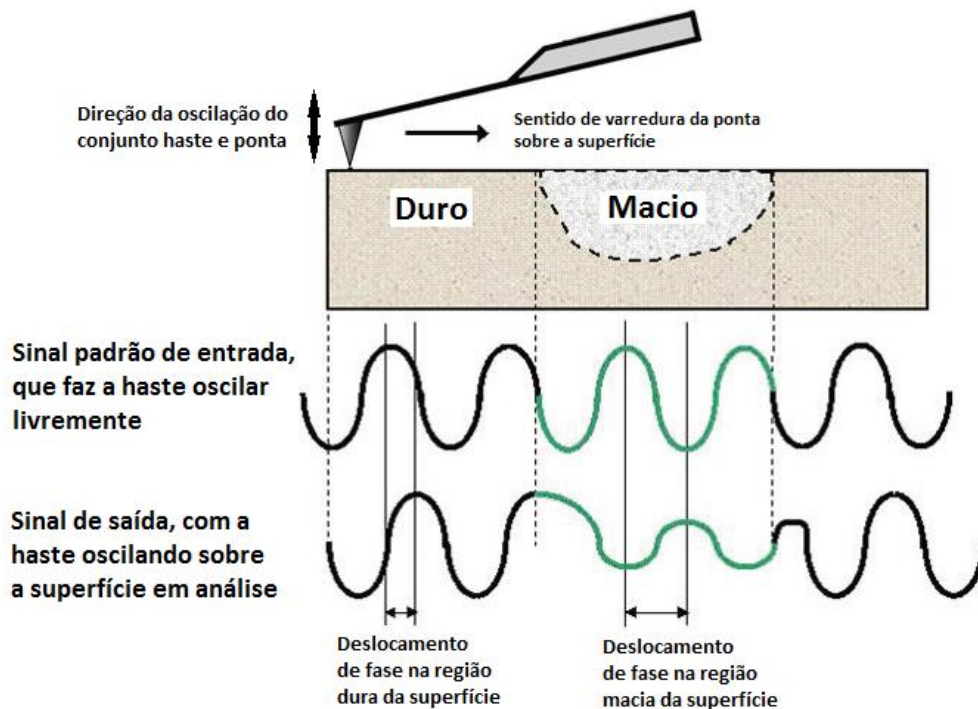


Figura 5: Ilustração que vislumbra como ocorrem as mudanças no sinal de fase devido as variações na amplitude de oscilação da haste<sup>23</sup>.

É importante salientar que, no modo de contato intermitente, a força de interação ponta-amostra é bastante complexa. A força de interação entre a ponta e a amostra aumenta com o aumento de  $A_0$  e com a redução de  $A_{sp}$ . Um parâmetro mais geral é a razão de *set point* ( $r_{sp}$ ), que é a razão entre a amplitude de *set point* e a amplitude de oscilação livre da haste ( $A_{sp}/A_0$ ). Em geral, altos valores de  $r_{sp}$  representam um pequeno amortecimento da amplitude livre e, conseqüentemente, pequena força de interação entre ponta e amostra. Nesta situação é possível fazer imagens devido à existência de forças de longo alcance, como as forças de van der Waals entre superfícies. Já para médios e baixos valores de  $r_{sp}$  ocorre um grande amortecimento da oscilação da ponta pela amostra e a força é atribuída à rigidez da superfície<sup>19, 20</sup>.

A perda de energia associada à força de interação ponta-amostra causa o deslocamento na fase de oscilação da ponta. O deslocamento de fase da oscilação em relação à haste livre de interação com a superfície é expressa como:

$$\Delta \theta = \left( \frac{1}{2} \right) - \tan^{-1}(k/Q) \quad (1)$$

$$= (dP/dz)^{24, 25} \quad (2)$$

onde  $Q$  é um fator característico da haste,  $P$  é a força de interação entre a ponta e a amostra e  $z$  é a distância ponta-amostra. O deslocamento de fase pode ser aproximado por:

$$\Delta \phi \approx (Q/k)^{24, 25} \quad (3)$$

Para valores de  $Q$  muito menores do que a constante de mola  $k$  da haste<sup>24</sup>. O sinal de deslocamento de fase corresponde ao tipo de interação entre ponta e amostra. Assim, interações repulsivas correspondem a deslocamentos de fase positivos e, interações atrativas levam a deslocamentos de fase negativos.

Infelizmente, a interpretação do contraste das imagens de fase com relação à rigidez e a adesão ponta-superfície é muito difícil para superfícies poliméricas, pois na interação ponta-amostra é difícil saber as contribuições da área de contato, da resposta viscoelástica e das forças capilares<sup>26</sup>. Mas, de forma simplificada, o deslocamento de fase é proporcional à rigidez de um material e, como já mencionado, quanto mais rígido o material, maior e mais positivo o valor do sinal de deslocamento de fase.

## 2.2. NANOCOMPÓSITOS POLIMÉRICOS

Compósitos fazem parte de uma classe de materiais formados pela combinação de dois ou mais constituintes diferindo em forma e/ou composição química e que sejam essencialmente imiscíveis. Em um compósito, o constituinte em maior quantidade em massa é a fase matriz e o(s) outro(s) a fase dispersa<sup>27, 28</sup>.

O intuito de se fabricar um compósito é de se obter um produto final com propriedades melhoradas, a partir de um sinergismo entre os constituintes do material. Desta forma, em compósitos tradicionais, em que cargas de fibras de vidro ou carbono são dispersas em matrizes poliméricas, a intenção é de se obter um

produto final com maior resistência mecânica e térmica se comparado ao polímero sem as cargas.

Porém, atualmente usa-se da nanotecnologia para melhorar as propriedades desses materiais híbridos, ou seja, são adicionados aos polímeros elementos de uma fase dispersa que apresentam pelo menos uma de suas dimensões em escala nanométrica. Tais elementos se apresentam em diferentes formas geométricas. Quando o elemento apresenta suas três dimensões em escala nanométrica, como as nanopartículas de sílica, negro de fumo e os poliedros oligoméricos silsesquioxanos, sua forma é de uma esfera. Quando o elemento apresenta duas de suas dimensões em escala nanométrica, o material está na forma de fibras, tais como as nanofibras e os nanotubos de carbono. Já, quando o elemento apresenta somente a espessura de ordem nanométrica, sua forma é de uma lamela ou um “platelet”, como se apresentam os organossilicatos e o grafite<sup>27, 28</sup>.

A transição do uso de micropartículas a nanopartículas acarretou em mudanças nas propriedades físicas dos compósitos. Materiais em nanoescala apresentam uma grande superfície para um dado volume<sup>29</sup>. Uma vez que muitas interações físicas e químicas de relevância são governadas pelas superfícies e suas propriedades<sup>30</sup>, um material contendo nanoestruturas deve apresentar propriedades diferentes de um material com estruturas de maiores dimensões e de mesma composição.

As propriedades dos nanocompósitos são muito influenciadas pela escala de tamanho das fases componentes e da mistura entre as duas fases. Dependendo da natureza dos componentes usados e do método de preparação, diferenças significantes nas propriedades do compósito devem ser obtidas<sup>31</sup>. Um caso típico ocorre com os filosilicatos. Quando o polímero não é intercalado entre as folhas de silicatos, um compósito de fases separadas é obtido, e suas propriedades situam-se na mesma faixa de microcompósitos tradicionais. Em uma estrutura intercalada, onde uma única cadeia polimérica pode penetrar entre as camadas de silicato, tem-se uma estrutura multicamada bem ordenada com alternância entre camadas poliméricas e inorgânicas. Quando as lamelas de silicatos estão completamente e uniformemente dispersas em uma matriz polimérica contínua, uma estrutura esfoliada ou delaminada é obtida<sup>32</sup>, como pode ser observado na Figura 6.

Analogamente, em nanocompósitos poliméricos fibrosos ou reforçados com partículas, a dispersão na matriz polimérica tem papel crucial nas propriedades mecânicas do nanocompósito. Sem uma dispersão conveniente, o nanocompósito não irá apresentar melhoras nas propriedades mecânicas se comparado ao compósito convencional, podendo até ter suas propriedades pioradas<sup>33</sup>.

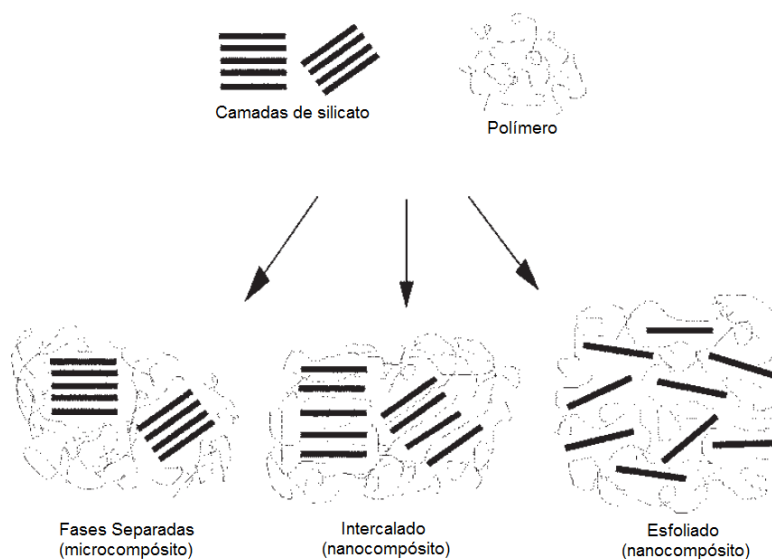


Figura 6: Tipos de estrutura dos nanocompósitos poliméricos<sup>32</sup>.

Apesar das vantagens da utilização de vários nano reforços em polímeros, é importante salientar que, com a diminuição do tamanho das partículas, a sua área de superfície se torna maior com relação ao seu volume e a probabilidade de as partículas agregarem aumenta, levando a um número de agregados “soltos” de partículas quando adicionados aos polímeros. Assim, uma má dispersão e distribuição não uniforme das partículas na matriz resulta em desempenho ruim destes nanocompósitos quando sob solicitação mecânica e/ou térmica, por exemplo. Portanto, a condição ideal para uma melhoria significativa das propriedades dos nanocompósitos poliméricos é que todas as nanopartículas estejam dispersas uniformemente na matriz e com boa interação (física e química) com a matriz. Cargas tendo dimensões nanométricas (1nm - 100nm) apresentam uma área de superfície elevada, ocorrendo melhor dispersão na matriz polimérica e, por isso, uma melhoria das propriedades físicas do compósito<sup>27 - 34</sup>.

Tem sido descrito na literatura um grande número de aplicações para os nanocompósitos, tais como em optoeletrônica<sup>34</sup>, dispositivos magnéticos<sup>35</sup>, tintas e revestimentos<sup>36</sup> e como materiais retardadores de chama<sup>37</sup>. A incorporação de cargas inorgânicas em polímeros origina materiais com maior resistência mecânica<sup>38</sup>, maior estabilidade térmica<sup>39</sup> ou com propriedades ópticas<sup>40</sup>, magnéticas<sup>41</sup> ou elétricas<sup>42</sup> superiores.

Adicionalmente, a preparação de nanocompósitos de matriz polimérica permite em muitos casos encontrar um compromisso entre um baixo custo, devido à utilização de menor quantidade de carga, e um elevado nível de desempenho, que pode resultar da sinergia entre as fases componentes<sup>27, 30, 32</sup>.

A aplicação de nanopartículas como cargas é interessante, por apresentarem propriedades distintas dos mesmos materiais em macroescala, como já citado anteriormente. Vários autores têm descrito alterações nas propriedades ópticas, elétricas e mecânicas de um material, à medida que se passa de dimensões macroscópicas para um material constituído por partículas de dimensões nanométricas<sup>43 - 45</sup>.

A fotoluminescência de nanocompósitos preparados pela inserção de nanopartículas de semicondutores em filmes finos de matrizes poliméricas foi investigada, e os autores observaram um aumento substancial nos valores de fluorescência<sup>46, 47</sup>. Esteves et. al. inseriram partículas compostas por nanocristais de Sulfeto de Cádmiu suportadas em sílica em copolímeros de estireno. Estas partículas promoveram mudanças significativas na microestrutura da matriz polimérica e a dispersão destas cargas nos copolímeros promoveu melhoras nas propriedades ópticas do nanocompósito obtido<sup>48</sup>.

Como as nanopartículas têm uma área de superfície elevada e quando dispersas em matrizes poliméricas, elas promovem alterações nas propriedades da matriz relacionadas com a interação química específica entre as cargas e o polímero. Tais interações podem influenciar a dinâmica molecular do polímero resultando em alterações significativas nas suas propriedades físicas, mecânicas e térmicas. Bershtein *et al.*<sup>49</sup> investigaram um material híbrido preparado via sol-gel,

constituído por nanopartículas de SiO<sub>2</sub> inseridas em poli(imida). Os autores concluíram que a formação de ligações químicas entre as nanopartículas e determinados grupos terminais da poli(imida) confina o espaço acessível às cadeias poliméricas. Segundo estes investigadores, o confinamento espacial das cadeias poliméricas influencia a dinâmica molecular do polímero, resultando em alterações da sua estabilidade térmica e temperatura de transição vítrea. Fornes et. al.<sup>50</sup> observaram drásticas alterações na cinética de cristalização de nanocompósitos de nylon com baixas concentrações de montmorilonita. Portanto, as nanopartículas inseridas no processo de cristalização podem promover alterações no tamanho das fases cristalinas lamelares, no grau de cristalinidade e na velocidade de cristalização do polímero.

Conforme a aplicação pretendida, podem ser usados diversos tipos de cargas que diferem entre si devido à morfologia, propriedades ou reatividade química. Entre as cargas mais comuns em nanocompósitos de matriz polimérica, encontram-se os carbonatos, os sulfatos, os alumino-silicatos e os óxidos metálicos (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ZnO)<sup>51</sup>. Outros exemplos encontrados na literatura são de nanopartículas de TiO<sub>2</sub>, usadas na preparação de compósitos com aplicação na indústria de revestimentos e tintas<sup>52</sup> e nanopartículas de SiO<sub>2</sub>, que podem conferir características retardadoras de chama ou maior resistência mecânica aos nanocompósitos<sup>37, 39, 53</sup>. Existem também outros trabalhos em que os pesquisadores usam grafite como carga com o objetivo de melhorar as propriedades elétricas dos polímeros. Os resultados mostram que os nanocompósitos obtidos apresentam valores de condutividade na faixa de materiais semicondutores. Pan et. al.<sup>54</sup> realizaram a polimerização *in situ* de nylon com cargas de grafite e na caracterização das amostras observaram que o limiar de percolação elétrica ocorreu para um volume de 0,75% de grafite. Celzard et. al.<sup>55</sup> misturaram grafite a resina epoxídica e além de observar que o limiar de percolação elétrica ocorria para um volume de menos de 1% de grafite, também observaram a anisotropia elétrica do sistema obtido. Chen et. al.<sup>56</sup> misturaram grafite a uma blenda de poly(St-MMA) durante a polimerização *in situ*. Nos resultados mostraram que o limite de percolação elétrica ocorre para o teor de 1,8% de grafite em massa no nanocompósito e que a dispersão e as formas adotadas pelas cargas (folhas ou fibras) influencia sobre o valor de percolação elétrica. Em todos os trabalhos supramencionados, em que o grafite foi usado como carga, os autores observaram



melhoras nas propriedades mecânicas das amostras com relação aos polímeros puros, ou seja, com uma pequena quantidade de grafite o polímero passa de um material isolante a um semicondutor e ainda tem suas propriedades mecânicas incrementadas, tudo isso a um custo relativamente baixo.

### **2.2.1. Cargas de Grafite, Argila e Dióxido de Titânio**

Neste trabalho foram utilizadas como cargas nos nanocompósitos, partículas de Grafite expandido, Argila Montmorilonita e Nanoesferas de Dióxido de Titânio. O fato de o nosso grupo de pesquisa na UFRGS utilizar tais cargas nos nanocompósitos, foi que motivou o uso das mesmas neste trabalho. No trabalho de Ferreira<sup>57</sup>, por exemplo, os nanocompósitos de PP/grafite esfoliado foram avaliados de acordo com diferentes métodos de obtenção a fim de se encontrar a melhor dispersão da nano carga na matriz e, conseqüentemente a melhoria nas propriedades elétricas e mecânicas. No mesmo trabalho, foi observado que o grafite atuou como agente nucleante do polipropileno.

A estrutura cristalina ideal do grafite é composta por uma série de planos basais dispostos em camadas empilhadas no sentido paralelo ao eixo cristalográfico principal, eixo z representado esquematicamente na Figura 7, em que a estrutura atômica é formada de ligações duplas do tipo  $sp^2$ .

Dentro de cada camada planar, o átomo de carbono está ligado aos outros três vizinhos através de uma ligação sigma ( $\sigma$ ) e uma ligação pi ( $\pi$ ) formando uma série contínua de hexágonos na qual pode ser considerada essencialmente como uma molécula bidimensional infinita. A primeira ligação é covalente (ligação  $\sigma$ ) tem comprimento de 0,141 nm e alta energia de ligação (524 kJ/mol). O quarto elétron de valência hibridizado é justaposto com o outro elétron deslocalizado do plano adjacente por uma ligação de van der Waals, que é uma ligação secundária muito fraca decorrente da polarização estrutural<sup>58</sup>. Portanto, o grafite é um material anisotrópico que possui altas condutividades térmica e elétrica no plano.

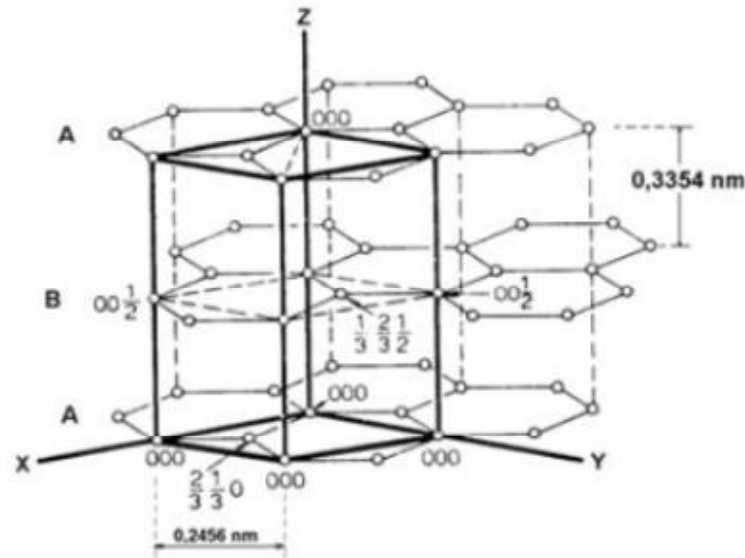


Figura 7: Estrutura cristalina ideal do grafite<sup>58</sup>.

O grafite natural é a forma cristalina do carbono que ocorre naturalmente, apresentando densidade de  $2,26 \text{ g/cm}^3$ . Átomos ou pequenas moléculas podem ser intercalados entre as camadas dos planos basais da estrutura do grafite. Esse produto intercalado, que apresenta densidades entre  $0,2$  e  $0,6 \text{ g/cm}^3$ , é conhecido como sal de expansão ou composto intercalado de grafite (CIG), ou ainda, grafite expansível que tem a forma de flocos, conforme mostra a Figura 8a.

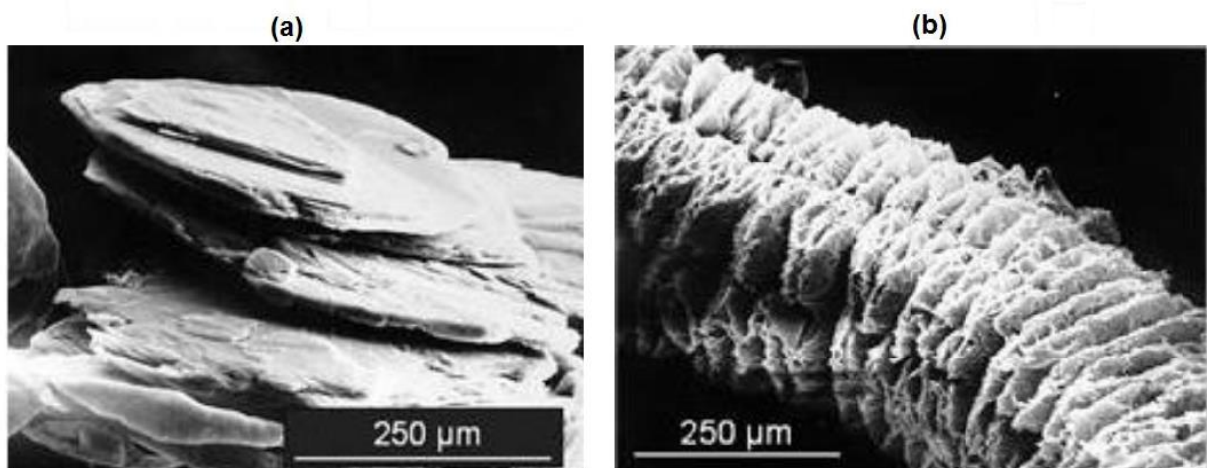


Figura 8: Micrografias de MEV de (a) grafite intercalado e (b) grafite expandido<sup>58</sup>.

Sob a ação de calor, as camadas são separadas por termólise, tomando a forma de uma “sanfona”, conforme mostra a Figura 8b, onde os flocos de CIG se

expandem produzindo assim o grafite expandido (GE) com um volume de até 700 vezes maior que do CIG, com densidades entre 0,287 e 1,147 g/cm<sup>3</sup>. Assim, o GE é interessante como carga nos nanocompósitos, pois as macromoléculas poliméricas penetram com mais facilidade em suas galerias e acabam quebrando, ou separando, as lamelas de grafite e as dispersando pela matriz polimérica<sup>59</sup>.

A fase inorgânica mais utilizada na preparação de nanocompósitos poliméricos é a argila montmorilonita de origem natural, cuja razão de aspecto é bastante elevada. Apresenta boa capacidade de delaminação somada à alta resistência a solventes e estabilidade térmica necessária aos processos de polimerização e de extrusão, fatores que levaram à sua popularização como carga para nanocompósitos com eficácia comprovada<sup>60-61</sup>.

Essa argila pertence ao grupo estrutural dos filossilicatos 2:1 e, conforme mostrado na Figura 9, é composta por camadas estruturais constituídas por duas folhas tetraédricas de sílica, com uma folha central octaédrica de alumina, que se mantêm unidas por átomos de oxigênio comuns a ambas folhas que apresentam espessura que pode chegar a um nanômetro, dimensões laterais que podem variar de 30 nanômetros a vários microns e apresenta densidade entre 2 e 2,7 g/cm<sup>3</sup>. A montmorilonita em seu estado natural tem caráter hidrofílico e para haver uma boa dispersão em matrizes poliméricas é necessário torná-la organofílica através de um processo de modificação superficial, onde são trocados os cátions sódio presentes em lacunas (também chamadas de galerias) existentes entre as camadas estruturais, por cátions de sais quaternários de amônio de cadeias longas contendo acima de 12 carbonos, que proporcionam a expansão entre as galerias facilitando assim a incorporação das cadeias poliméricas<sup>60-61</sup>.

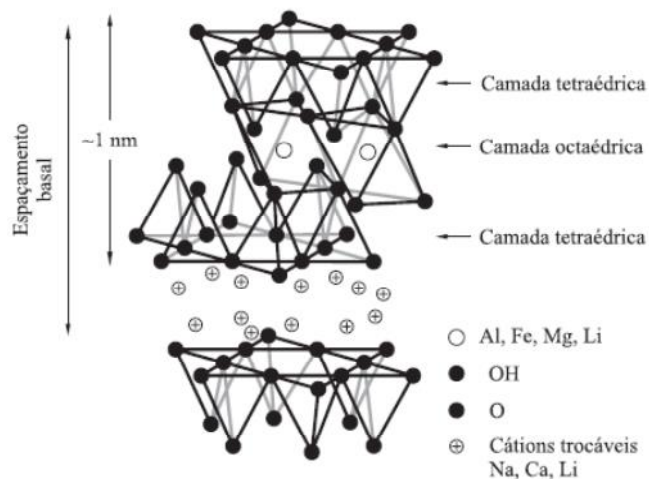


Figura 9: Estrutura cristalina da Montmorilonita na qual a camada tetraédrica é composta por silicatos e a octaédrica por alumina<sup>61</sup>.

Santos<sup>62</sup> avaliou o efeito de vários parâmetros na morfologia e nas propriedades mecânicas e térmicas de nanocompósitos de PP/Argila Montmorilonita. Preparou as amostras por dois métodos com diferentes Montmorilonitas organicamente modificadas (OMMT), utilizou diferentes agentes compatibilizantes, aditivos plastificantes, tipos de homopolímeros de PP, além de várias condições de processo. Já Dal Castel<sup>63</sup> avalia a influência de diferentes rotas de preparação de nanocompósitos de PP/Argila Montmorilonita (OMMT) na morfologia e nas propriedades térmicas e mecânicas. Neste trabalho, observou que o método de intercalação no estado fundido é mais interessante que o método de polimerização na presença de Argila, pois no primeiro obteve uma morfologia mais esfoliada e, conseqüentemente, melhores propriedades térmicas e mecânicas. Outros trabalhos chamam atenção para a ocorrência de aglomeração das cargas com o aumento do teor de montmorilonita na matriz polimérica, o que acarretou em perda de propriedades mecânicas nos nanocompósitos<sup>64 – 66</sup>.

Outra partícula que está sendo muito utilizada como carga nos nanocompósitos, e que foi utilizada neste trabalho, é o dióxido de titânio. Este é um material muito versátil por possuir propriedades mecânicas interessantes, como sua dureza acima da média, sua baixa reatividade química, seu alto índice de refração à luz visível e por apresentar características de semicondutor elétrico.

Comercialmente, existem duas formas de  $\text{TiO}_2$  que se diferem pela sua estrutura cristalina: o rutilo e o anatase. Ambas apresentam o mesmo sistema cristalino em que seis átomos são coordenados por um átomo de titânio, mas o anatase forma pirâmides com o eixo vertical mais longo que o rutilo, como pode ser visto na Figura 10<sup>67</sup>.

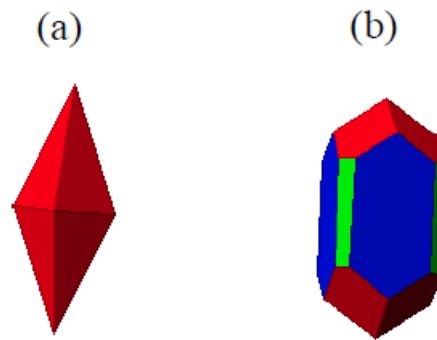


Figura 10: Representação das estruturas cristalinas do (a) Anatase e (b) Rutilo<sup>67</sup>.

Alguns trabalhos relatam que nanopartículas de  $\text{TiO}_2$  apresentam boa atividade fotocatalítica<sup>68, 69</sup>, natureza magnética<sup>70, 71</sup> e propriedades hidrofílicas e antibacterianas interessantes<sup>72 - 74</sup>. Portanto, sua aplicação pode ocorrer nos ramos da saúde, cosméticos, automotivo, de geração de energia, de revestimentos, entre outros. Em escala nanométrica, vem sendo utilizado para aumentar a transparência e o índice de refração, a resistência ao desgaste e a corrosão, e também para diminuir a permeabilidade a gases nos nanocompósitos<sup>75 - 80</sup>.

Neste trabalho foram utilizados nanotubos de dióxido de titânio que foram sintetizados a partir  $\text{TiO}_2$  P25 (Degussa), como descrito na seção dos materiais e métodos, capítulo 3.

### **2.3. ANÁLISE DE NANOCOMPÓSITOS POR MICROSCOPIA DE FORÇA ATÔMICA**

Nos últimos anos, a microscopia de força atômica tem ganhado espaço entre as técnicas de caracterização morfológica de polímeros e nanocompósitos

poliméricos. Uma simples imagem topográfica possibilita a visualização da organização interna de esferulitos em um polímero, a separação das fases em uma blenda polimérica, e permite observar o tamanho e o local dos aglomerados de partículas em nanocompósitos.

Adicionalmente, o microscópio de força atômica oferece modos avançados de imagem. O modo de contraste de fases, por exemplo, permite a perfeita observação das fases separadas em um nanocompósito. Já a microscopia de força lateral permite a observação de diferenças nas propriedades de superfície da amostra, como o atrito ou adesão. Overney et. al.<sup>81</sup> utilizaram a técnica de microscopia de força lateral para investigar a temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ) de filmes ultrafinos de blendas heterogêneas compostas de poliestireno e poli(metacrilato de butila). Neste trabalho, observaram que ao chegar na  $T_g$  da blenda, ocorreu um aumento significativo na força de fricção entre a ponta e a superfície da amostra, ou seja, há uma maior torção da haste na faixa de temperaturas correspondente a  $T_g$ . Overney, Killgore et. al.<sup>82</sup> utilizaram a técnica com aquecimento na ponta do AFM aplicada a membranas poliméricas com propriedades adesivas. As membranas de poli(trimetilsililpropeno) (PTMSP) contendo nanopartículas de sílica também apresentaram maiores forças de fricção na superfície quando submetidas a temperaturas acima da  $T_g$ . Também neste trabalho, os autores utilizaram a técnica para investigar a força necessária para que as partículas de sílica se desprendessem do polímero. Kajiyama et. al. utilizaram a técnica para investigar o efeito da polidispersividade no movimento molecular sobre a superfície de filmes de poliestireno<sup>83</sup> e atribuíram as diferenças nos resultados as diferenças de volume livre e terminações de cadeias nas superfícies. Outros trabalhos mostram a potencialidade da técnica para investigar processos de relaxação em superfícies poliméricas<sup>84, 85</sup>, processos de transição estrutural na superfície de filmes finos de polímeros amorfos e sondagem local da  $T_g$ <sup>86-90</sup>.

O AFM também tem sido utilizado na caracterização elétrica local de várias superfícies, com uma elevada resolução espacial. Em nanocompósitos, por exemplo, vem sendo utilizado para mapear caminhos condutores de corrente elétrica nas amostras. Porém, para que seja possível o mapeamento de tais caminhos, faz-

se necessário que a concentração de partículas condutoras na matriz isolante esteja acima limiar de percolação elétrica. Se este limiar for atingido, a ponta do AFM polarizada eletricamente irá detectar os canais de corrente elétrica ao varrer a superfície. Knite et. al.<sup>91</sup> utilizaram a técnica para investigar a mudança nas propriedades elétricas de nanocompósitos de poliisopreno com negro de fumo. Neste trabalho, observaram que com adição da carga na matriz polimérica, surgem canais que favorecem a passagem de corrente elétrica pela amostra, como pode ser visto na Figura 11(b). Observaram também que com o aumento do teor da carga, ocorreu um aumento do número de canais por unidade de área e os valores de corrente elétrica sofrem incrementos em cada canal. Planes et. al.<sup>92</sup> utilizaram a técnica para medir a resistência elétrica de blendas compostas com menos de 1% de polianilina em poli(metacrilato de metila), obtendo valores de resistividade na faixa dos materiais semicondutores. Lindsay et. al.<sup>93</sup> fizeram passar corrente elétrica por um fio molecular de Caroteno e obviamente obtiveram uma resistência elétrica altíssima, da ordem de Gigaohms. Frisbie e Wold<sup>94, 95</sup> inverteram a polaridade ponta-amostra para montar junções metal-molécula-metal. Nestas junções, os nanocontatos metálicos foram de ouro e as moléculas utilizadas foram tióis alquílicos e benzílicos. Após, obtiveram curvas de corrente em função da voltagem para cada um dos tipos moleculares e compararam seus valores de resistência elétrica. Salmeron et. al.<sup>96</sup> utilizaram a técnica para investigar a existência de defeitos em monocamadas de alcanotióis sobre filmes de ouro. Neste trabalho observaram que nos locais onde as cadeias poliméricas não estão bem empacotadas, a corrente elétrica entre a ponta do AFM e a superfície da amostra cresce significativamente. Outros trabalhos mostram a potencialidade da técnica para localização de defeitos e mudanças na estrutura de filmes com alta capacidade dielétrica<sup>97 – 99</sup>.

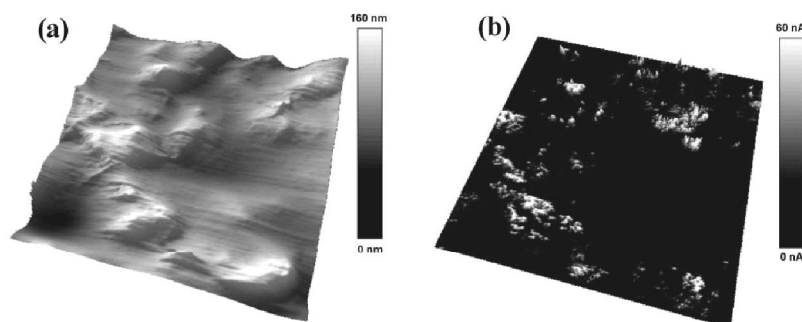


Figura 11: Morfologia da superfície do nanocompósito polimérico (a) e mapeamento dos canais eletrocondutivos gerados pelas cargas de negro de fumo no poliisopreno (b)<sup>91</sup>.

Do ponto de vista de caracterização morfológica, o modo de contraste de fase do AFM é o mais interessante. Vários autores mostram a potencialidade da técnica para a caracterização de blendas e nanocompósitos. Chen et al.<sup>100</sup> realizaram a caracterização de nanocompósitos de poliuretano e sílica mostrando imagens de AFM nas quais é possível observar as diferentes dispersões e modificações na interface polímero/nanopartículas conforme as mudanças de teor de sílica no nanocompósito. Dubnikova et al.<sup>101</sup> mostram o efeito da concentração de agente compatibilizante em nanocompósitos de PP com argila, observando nas imagens de contraste de fase que, com o aumento do PP-g-MA, as camadas das argilas tendem a se separar acarretando em uma melhora na dispersão das nanocargas na matriz polimérica. Achalla et al.<sup>102</sup> realizaram um estudo sistemático utilizando blendas de dois elastômeros completamente incompatíveis, borracha butílica e borracha natural, e variando as proporções dos elastômeros observaram as diferentes morfologias adotadas através da imagem de contraste de fase. Conseguiram também mostrar os valores das áreas ocupadas pelos microdomínios e os diâmetros com o aumento de borracha butílica na blenda. Alamo et. al.<sup>103</sup> observaram por imagens de fase de AFM que o teor de nanotubos de carbono na matriz provoca mudanças do tamanho final dos cristalitos de um polietileno de alta densidade. Tais resultados mostram a potencialidade da técnica para a caracterização de polímeros e nanocompósitos e serviram como base de conhecimento para realização da parte experimental deste trabalho.

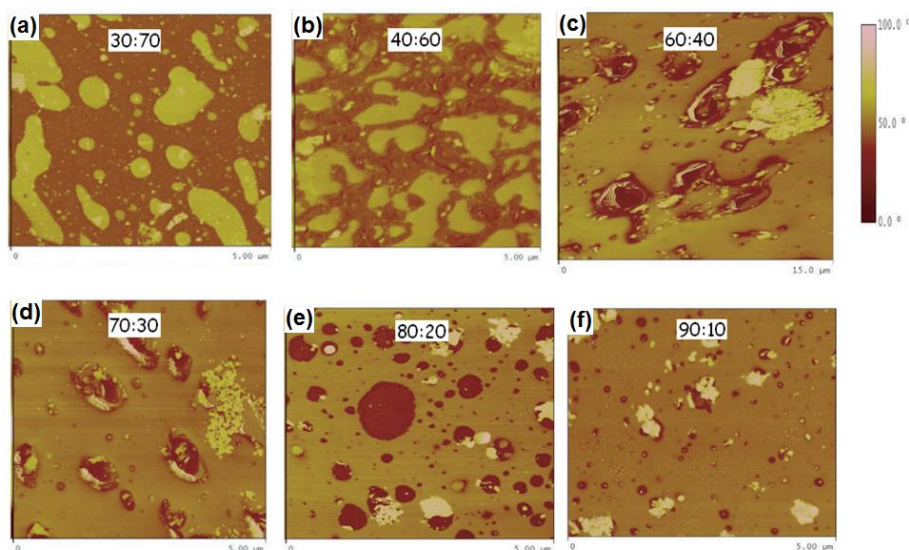


Figura 12: Imagens de fase de blendas de borracha butílica/borracha natural nas proporções de 30:70 (a), 40:60 (b), 60:40 (c), 70:30 (d), 80:20 (e) e 90:10 (f)<sup>102</sup>.



### 3. MATERIAIS E MÉTODOS

#### 3.1. MATERIAIS

- Polipropileno (PP) homopolímero em *pellets* com índice de fluidez 3,5 g / 10min (2,16 kg / 230 °C) e densidade de 0,905 g/cm<sup>3</sup> fabricado pela Brasken S/A;
- Poliestireno (PS) Innova N2560 com índice de fluidez 4 g / 10min (ASTM D-1238) fornecido pela Innova S.A do Brasil;
- Grafite expandido (GE) Micrograf HC-11 da Nacional do Grafite com tamanho médio de partícula de 10 µm;
- Argila montmorilonita C15A fornecida pela *Southern Clay Products* com tamanho de partícula entre 2 µm e 13 µm, conforme o fornecedor;
- Nanotubos de Dióxido de Titânio (TiO<sub>2</sub>) sintetizados no Laboratório de Catálise da UFRGS. A síntese consistiu em misturar 4g de TiO<sub>2</sub> P25 (Degussa) em 100 mL de uma solução aquosa de NaOH 10M. A mistura foi colocada em uma autoclave de aço inoxidável de 250 mL coberto com Teflon e foi mantida a 140°C por 24 h sob agitação magnética. O pó resultante foi lavado sucessivamente com uma solução de 0,1 M de HCl e posteriormente com água deionizada para remover todo o NaOH residual, lavado com acetona e filtrado. O material resultante foi seco sob pressão reduzida por 10 horas a 50°C.
- Dimetilformamida (DMF) P. A. comercializado pela Vetec Química Fina;
- Etanol P. A. fornecido pela Nuclear;

- Bolachas de Silício poli cristalino com 10 cm de diâmetro;
- Folhas de Mica.

## **3.2. MÉTODOS**

### **3.2.1. Análise Granulométrica do Grafite**

A análise granulométrica das partículas de grafite foi realizada em um analisador de partículas a laser Cilas 1180 do Laboratório do Núcleo de Estudos de Correntes de Densidade da UFRGS. O equipamento permite diferenciar partículas entre 0,004 – 2500  $\mu\text{m}$ .

### **3.2.2. Ultrassonificação**

Para aplicação do método de ultrassonificação, foram preparadas três dispersões contendo 1 mL de DMF com 1 mg de grafite que foram ultrasonificadas por períodos de 1, 3 e 7 horas. Ainda, foram preparadas duas dispersões de 1 mL de etanol com 1 mg de argila montmorilonita ou 1 mg de nanotubos de dióxido de titânio que foram agitadas em ultrassom por um intervalo de tempo de 1 hora. O equipamento utilizado foi um Unique USC 165 com frequência de 25 kHz e potência de 75 watts.

### **3.2.3. Deposição das Soluções**

A partir das dispersões de DMF/grafite, etanol/argila montmorilonita e etanol/nanotubos de dióxido de titânio agitadas em ultrassom, foram coletadas amostras de 20  $\mu\text{L}$  e depositadas sobre substratos de dióxido de silício com área de 1  $\text{cm}^2$ . Para evaporação total dos solventes, as amostras foram submetidas à iluminação de uma lâmpada dicróica halógena de 50 watts de potência por 30 minutos.

### 3.2.4. Deposição por Spin Coating

O método de *spin coating* é bastante utilizado para depositar, sobre superfícies lisas, camadas bastante finas de vários materiais de maneira uniforme. Conforme o esquema da Figura 11, o processo de recobrimento por *spin coating* consiste em colocar uma determinada quantidade de dispersão (que contém as partículas) sobre um substrato liso, como na Figura 13a. A seguir, o substrato é colocado em rotação com alta velocidade angular Figura 13b, juntamente com a plataforma que o sustenta, para que a solução seja espalhada e o solvente evapore. Após um determinado intervalo de tempo, a plataforma giratória entra em repouso e as partículas estão espalhadas sobre o substrato e sem o solvente, Figura 13c.

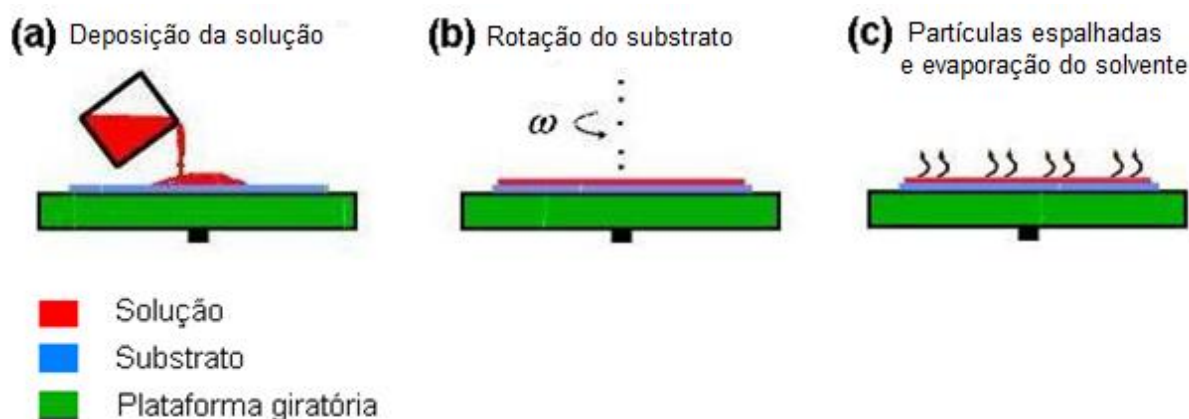


Figura 13: Esquema mostrando as etapas do processo de *spin coating*.

Neste trabalho, o método de *spin coating* foi utilizado para verificar o tamanho mínimo das partículas de grafite. Assim, uma amostra de 20  $\mu\text{L}$  da solução ultrassonificada por 3h, foi despejada sobre um substrato de mica. A seguir, o substrato foi colocado em rotação com velocidade angular de 3000 rpm, de modo que as partículas de grafite foram espalhadas pela superfície do substrato e o solvente, no caso o DMF, foi evaporado. Após o intervalo de tempo de 45 segundos, a plataforma giratória que sustentava o substrato entrou em repouso e a amostra foi levada ao microscópio para análise.

### **3.2.5. Obtenção dos Nanocompósitos**

Neste trabalho, os nanocompósitos foram obtidos pelo método de intercalação no estado fundido em extrusora dupla rosca co-rotacional Haake, modelo Rheomex. O perfil de temperaturas utilizado para o polipropileno foi de 170 °C a 190 °C, e para o poliestireno foi de 160 °C a 190 °C. A velocidade da rosca foi de 80 rpm e a alimentação de aproximadamente 10 g/min. Após o processamento das misturas, os materiais obtidos foram granulados e submetidos ao processo de injeção para obtenção dos corpos de prova em forma de gravata, em uma injetora Battenfeld Plus 350.

### **3.2.6. Preparação das Amostras de Nanocompósito para Microscopia**

As amostras submetidas às microscopias foram preparadas em um ultramicrótomo RMC CR-X. Foram utilizadas navalhas de vidro com velocidade de 2 mm/s e os cortes retirados foram de aproximadamente 50 nm de espessura na seção perpendicular ao fluxo de injeção do corpo de prova. Os nanocompósitos de polipropileno foram cortados criogenicamente à temperatura de -80°C e os de poliestireno à temperatura ambiente. Os cortes obtidos foram coletados em telas de cobre de 300 mesh e submetidos à microscopia eletrônica de transmissão. A base das amostras foram preservadas e submetidas à microscopia de varredura por sonda.

### **3.2.7. Microscopia Eletrônica de Transmissão**

Neste trabalho, foi utilizado um microscópio eletrônico de transmissão de marca JEOL JEM - 1200 EX II, com tensão de aceleração de 80 KV pertencente ao Centro de Microscopia Eletrônica da UFRGS. As imagens de microscopia eletrônica de transmissão foram de extrema importância para efeitos comparativos com as morfologias observadas nas imagens de microscopia de força atômica.

### 3.2.8. Microscopia de Varredura por Sonda

#### 3.2.8.1. Equipamento

As microscopias de força atômica das amostras estudadas neste trabalho foram realizadas em um microscópio de varredura por sonda (SPM) pertencente ao Laboratório de Polímeros Avançados e Nanocompósitos do Instituto de Química da Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS). Esse equipamento modelo *5500 AFM*, fabricado pela empresa *Agilent Technologies* (Figura 14), está equipado com a interface controladora *Pico Plus*, sendo operado por meio do *software Pico View* versão 1.6.8.



Figura 14: Estrutura do equipamento de microscopia de varredura por sonda (SPM) modelo 5500 AFM da Agilent Technologies<sup>11</sup>.

No microscópio utilizado, o componente responsável pelos movimentos da sonda durante o processo de aquisição de imagens, é uma cerâmica piezoelétrica em forma de tubo (*o scanner*). Neste trabalho, foi utilizado um *scanner* com larga varredura horizontal (100  $\mu\text{m}$  X 100  $\mu\text{m}$ ).

Para cada modo de operação do AFM, deve ser usado um tipo de sonda. No presente trabalho, operando o equipamento no modo de contato, foram utilizadas sondas de silício recobertas com Platina. Conforme o catálogo da *Agilent Technologies*, a constante elástica das hastes que sustentam essas sondas tem valor nominal de 0,36  $\text{Nm}^{-1}$ . Tais pontas foram utilizadas para realização do

mapeamento de condutividade elétrica na superfície das amostras de polipropileno com grafite. As mesmas pontas com cantilever em forma de I, sem o recobrimento de platina, foram utilizadas nas microscopias de força lateral dos nanocompósitos de grafite em polipropileno e em poliestireno.

A aquisição de imagens no modo de contato intermitente foi realizada com pontas convencionais de silício fabricadas pela *Nanosensors*, para as quais foi utilizado o valor de 0,5 para a razão de *set point* ( $r_{sp}$ ). A Figura 13 apresenta uma imagem de microscopia eletrônica de varredura (MEV) de uma ponta de silício com raio final de cerca de 10 nm, situada na extremidade de uma haste<sup>104</sup>.

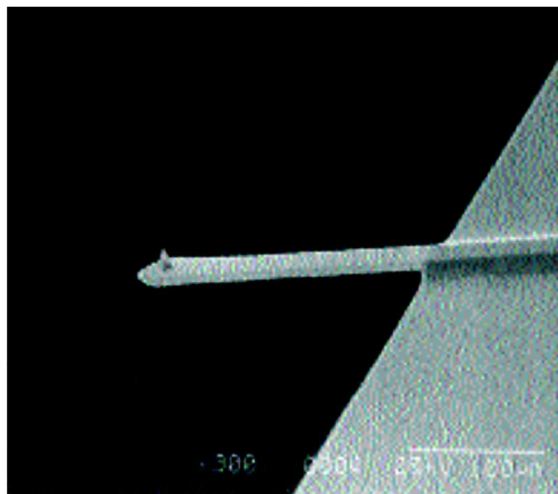


Figura 15: Imagem de microscopia eletrônica (MEV) de uma ponta de Si com raio final de cerca de 10 nm, na extremidade de um cantilever ou haste<sup>104</sup>. Barra de escala = 100  $\mu\text{m}$ .

Conforme o catálogo do fabricante, as hastes utilizadas no modo de contato intermitente apresentam frequências de ressonância de aproximadamente 190 kHz, constante de mola da haste de 48 N/m e o raio no ápice menor que 10 nm.

#### 3.2.8.2. **Análise das imagens obtidas**

As imagens obtidas por microscopia de força atômica foram analisadas com o programa *WSXM*, versão 5.0 desenvolvido pela *Nanotec*.

Foram medidos o comprimento, a largura e a altura das partículas de argila (Figura 16), de grafite e de dióxido de titânio dispersas sobre as superfícies de dióxido de silício e mica.

Como mostrado na Figura 16a, o segmento AB, que é a maior distância entre duas extremidades da partícula foi chamado de comprimento, e a maior distância entre duas extremidades sendo perpendicular ao comprimento, segmento CD, foi chamado de largura. A altura é a distância da superfície do substrato ao ponto mais alto da partícula, como apresentado pelo segmento EF na Figura 16b.

Da mesma forma, foram medidos os comprimentos e as larguras adotados pelas partículas de argila, grafite e dióxido de titânio como nanocargas nos nanocompósitos poliméricos. Porém, nesta situação não foram medidas as alturas dessas partículas por estarem enterradas e não sobre a superfície da matriz. Ainda, foram medidas às áreas das superfícies expostas das partículas de grafite nos nanocompósitos. As maneiras como foram analisadas as imagens de contraste de fase e de condutividade elétrica estão descritas no capítulo 4, junto aos resultados e discussões, e com os quais ficarão mais claros os métodos de análise das imagens de microscopia de força atômica.

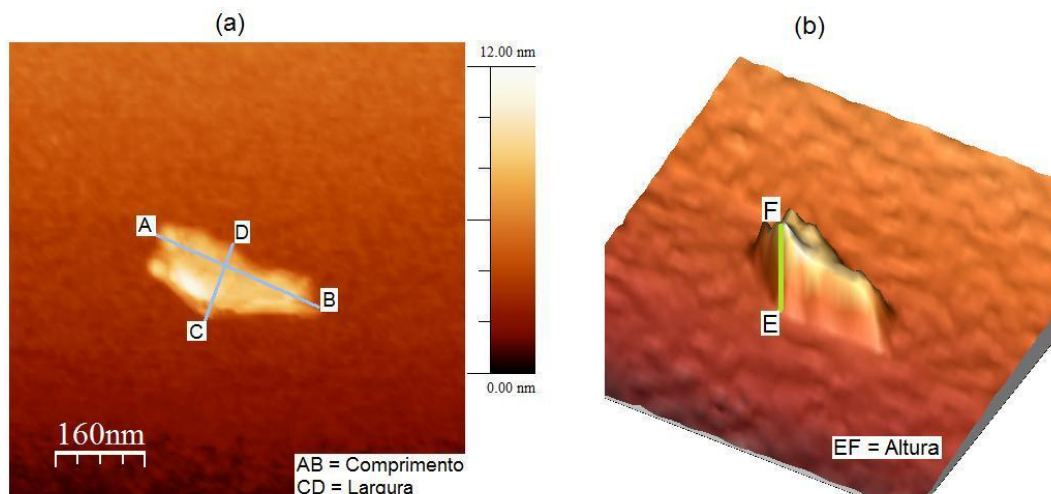


Figura 16: Imagem de AFM apresentando uma partícula de argila sobre superfície de óxido de silício. Em (a) morfologia geral no plano em que os segmentos AB e CD são o comprimento e a largura e em (b) imagem em três dimensões na qual o segmento EF representa a altura da partícula de argila.

## **4. RESULTADOS E DISCUSSÕES**

Utilizando a técnica de microscopia de força atômica no modo de contato intermitente, foram caracterizadas as formas das partículas de grafite, argila e dióxido de titânio submetidas à ultrasonificação e as formas, obtidas por contraste de fase, das partículas nos nanocompósitos de polipropileno com essas diferentes cargas (grafite, argila e dióxido de titânio). Com a mesma técnica, porém no modo de contato, foram realizadas medidas de condutividade elétrica em nanocompósitos de polipropileno e grafite e as medidas de força lateral para os nanocompósitos de polipropileno e poliestireno com grafite.

Os resultados mostraram a influência do intervalo de tempo de ultrasonificação nos tamanhos das partículas de grafite, a influência do teor de grafite na forma das partículas, no contraste de fases e na criação de canais de corrente elétrica no nanocompósito, bem como a influência das diferentes cargas nas imagens obtidas de deslocamento fase.

### **4.1. CARACTERIZAÇÃO DAS NANOPARTÍCULAS**

#### **4.1.1. Análise Granulométrica das Partículas de Grafite**

Com o intuito de verificar o tamanho inicial das partículas de grafite, antes de submetê-las aos processos de ultrasonificação e de extrusão com matriz polimérica, uma amostra de 50 mg de grafite em pó foi submetida à análise granulométrica por difração de laser. A partir dos resultados fornecidos pelo equipamento, foi obtido o histograma apresentado na Figura 17. De acordo com os



resultados as partículas possuem diâmetros entre 0,2  $\mu\text{m}$  e 56  $\mu\text{m}$ , sendo o diâmetro médio de 11,90  $\mu\text{m}$ . Tais resultados corroboram os dados fornecidos pela Nacional do Grafite, empresa que cedeu o material, que cita que as partículas de possuem tamanho médio de 10  $\mu\text{m}$ .

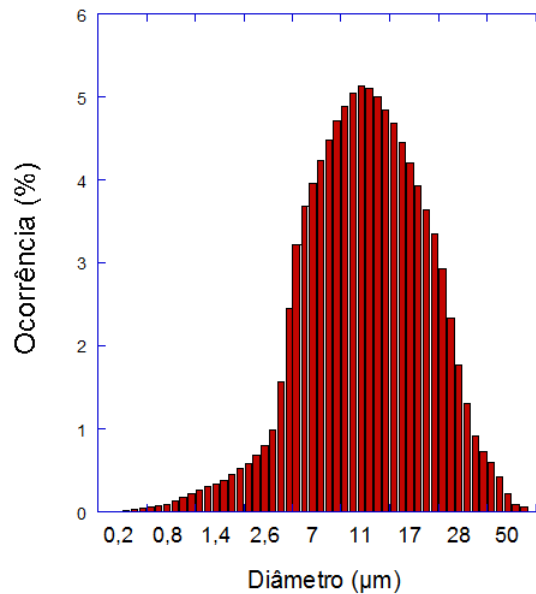


Figura 17: Distribuição de tamanho das partículas de grafite obtida via difração de laser.

#### 4.1.2. Microscopia de Força Atômica das Partículas de Grafite, Argila e Dióxido de Titânio submetidas à Ultrassonificação

Ainda com o intuito de ter melhor conhecimento da morfologia das cargas que seriam inseridas nas matrizes poliméricas, grãos de grafite, argila montmorilonita e nanotubos de dióxido de titânio, foram submetidos a ultrassonificação em dispersão líquida e após analisadas por AFM.

O intervalo de tempo de ultrassonificação é o período ao qual uma amostra é submetida à agitação por ultrassom. Para estudar a influência desse parâmetro no tamanho das partículas de grafite, foram utilizadas três dispersões contendo 1 mL de DMF com 1 mg de grafite que foram submetidas a ultrassonificação e depositadas sobre substratos de dióxido de silício para realização das microscopias. A Figura

18a mostra uma imagem topográfica da amostra coletada da solução ultrassonificada por 1 hora obtida por microscopia de força atômica, no modo de contato intermitente. Nesta imagem é possível observar uma grande partícula de grafite cujo perfil topográfico é apresentado na Figura 18b. Neste perfil é possível observar que a partícula de grafite possui um comprimento de aproximadamente 5,5  $\mu\text{m}$  e uma altura de quase 600 nm. Portanto, já para o intervalo 1 hora de ultrassonificação, ocorreu uma diminuição de praticamente 50 % no comprimento dessas partículas.

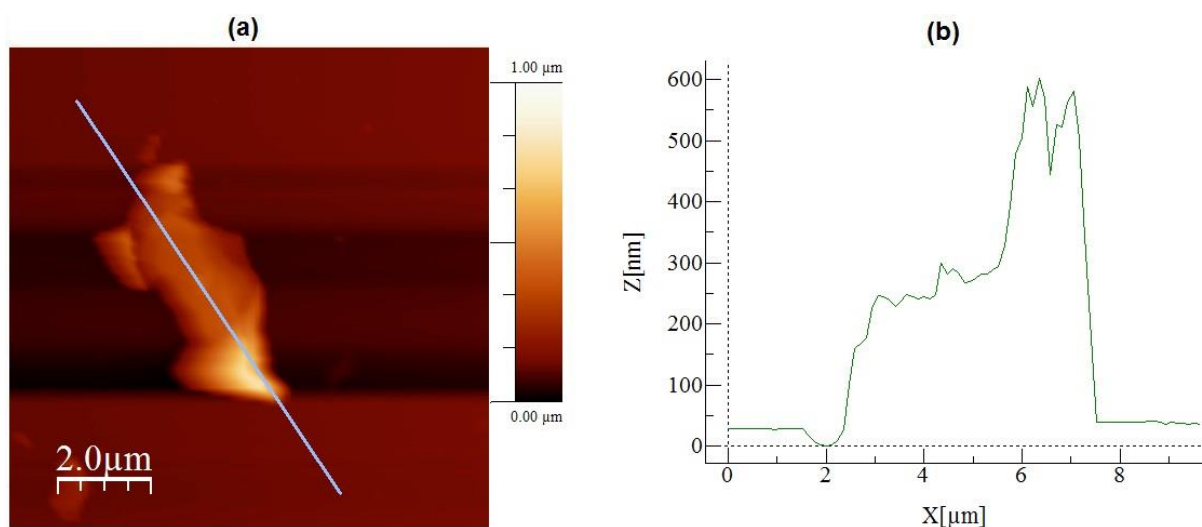


Figura 18: Em (a) uma imagem topográfica de AFM da amostra coletada da dispersão de DMF e grafite ultrassonificada por 1 hora. Em (b) o perfil topográfico da partícula apresentada em (a).

Na imagem topográfica (Figura 19a) da amostra coletada da solução ultrassonificada por 3 horas é possível observar uma grande quantidade de partículas de grafite com bastante dispersão nos seus tamanhos. Além disso, observa-se uma diminuição significativa em suas dimensões quando comparadas às dimensões das partículas ultrassonificadas por 1 hora. No perfil topográfico (Figura 19b) observa-se três partículas com alturas abaixo de 100 nm e dimensões laterais menores que 1  $\mu\text{m}$ .

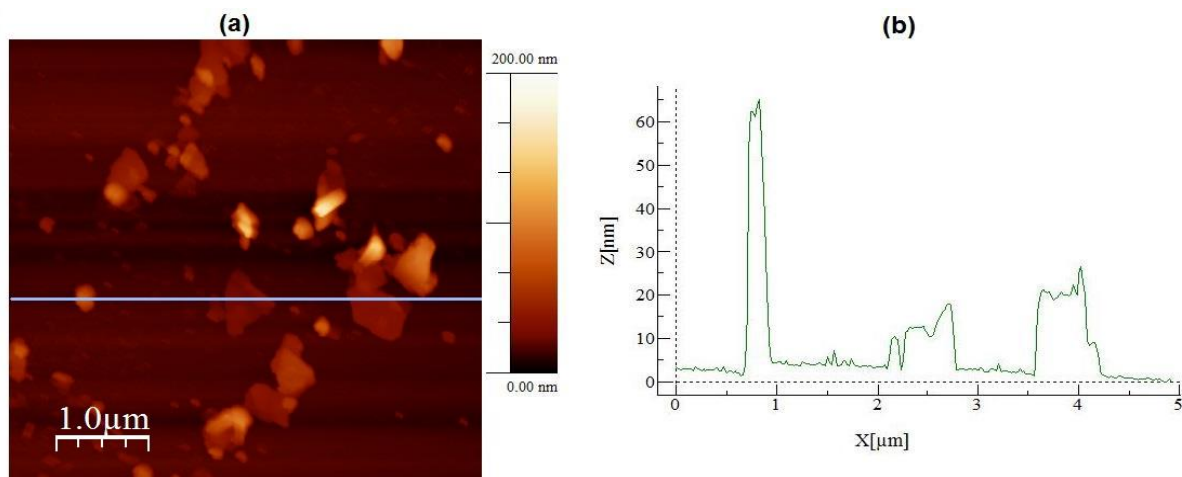


Figura 19: Em (a) uma imagem topográfica de AFM da amostra coletada da dispersão de DMF e grafite ultrassonificada por 3 horas. Em (b) um perfil topográfico traçado sobre a imagem apresentada em (a).

Quando a amostra foi ultrassonificada por 7 horas (Figura 20a), observou-se uma grande quantidade de partículas pequenas de grafite e uma pequena quantidade de partículas grandes, o que acarretou em uma baixa dispersão nos valores de comprimento e largura. Além disso, é possível observar duas partículas com altura de aproximadamente 15 nm e dimensões laterais abaixo de 500 nm na Figura 20b.

A Tabela 1 apresenta as médias dos valores das dimensões das partículas de grafite para cada intervalo de tempo de ultrassonificação e a Figura 21 apresenta um gráfico das dimensões (comprimento, largura e altura) das partículas de grafite em função tempo de ultrassonificação. Com a análise conjunta da tabela e do gráfico, percebe-se a diminuição significativa nas dimensões das partículas de grafite no intervalo de tempo de ultrassonificação de 1h para o de 3 h. Já, ao comparar os resultados obtidos para os intervalos de tempo de 3 h e 7 h, a mudança é somente no valor da altura. Porém, nota-se uma diminuição significativa nos valores dos desvios padrões para o comprimento e a largura, o que aponta uma menor dispersão nos tamanhos das partículas de grafite para intervalo de tempo de ultrassonificação de 7 h.

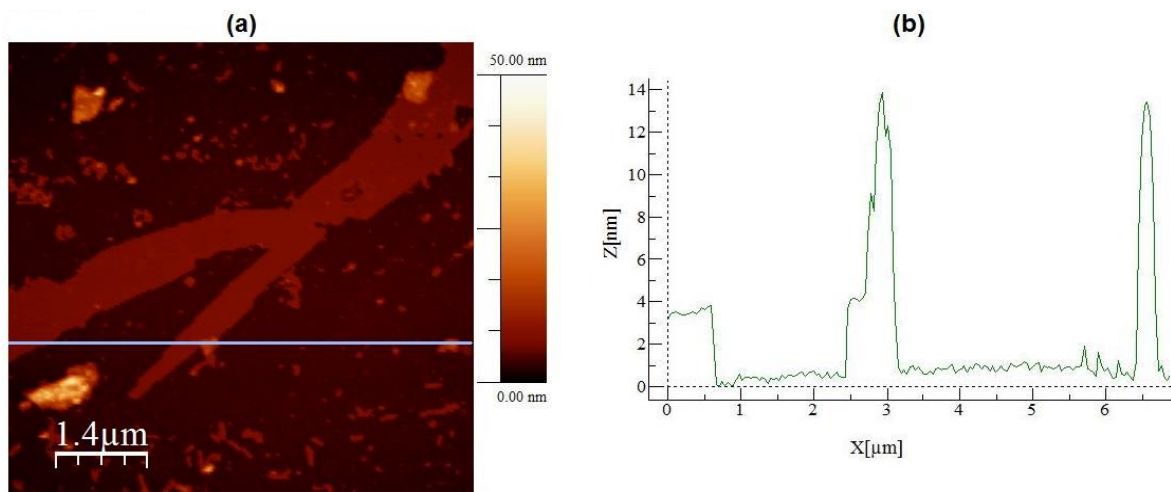


Figura 20: Em (a) uma imagem topográfica de AFM da amostra coletada da dispersão de DMF e grafite ultrassonificada por 7 hora. Em (b) um perfil topográfico traçado sobre a imagem apresentada em (a).

Tabela 1: Médias dos valores das dimensões das partículas de grafite para cada intervalo de tempo de ultrassonificação.

Intervalo de tempo (h)	Comprimento (nm)	Largura (nm)	Altura (nm)
1	4283,2 ± 1192,0	1937,6 ± 832,7	726,6 ± 52,1
3	317,1 ± 198,4	221,1 ± 129,6	29,3 ± 24,0
7	299,2 ± 66,7	179,5 ± 55,8	6,61 ± 3,75
3*	68,8 ± 29,2	50,5 ± 24,0	0,91 ± 0,28

\* Amostra depositada sobre mica utilizando o método de recobrimento por rotação.

Pelos resultados apresentados até o momento, é possível concluir que com o aumento do intervalo de tempo de ultrassonificação da dispersão, ocorre uma diminuição de pelo menos uma das dimensões das partículas de grafite. Porém, é importante ressaltar que a diminuição significativa nos valores de altura para o intervalo de tempo de ultrassonificação de 7 h, sem mudança nos valores de comprimento e largura, está relacionada à separação das folhas de grafite, que em períodos mais curtos de ultrassonificação devem estar empilhadas.

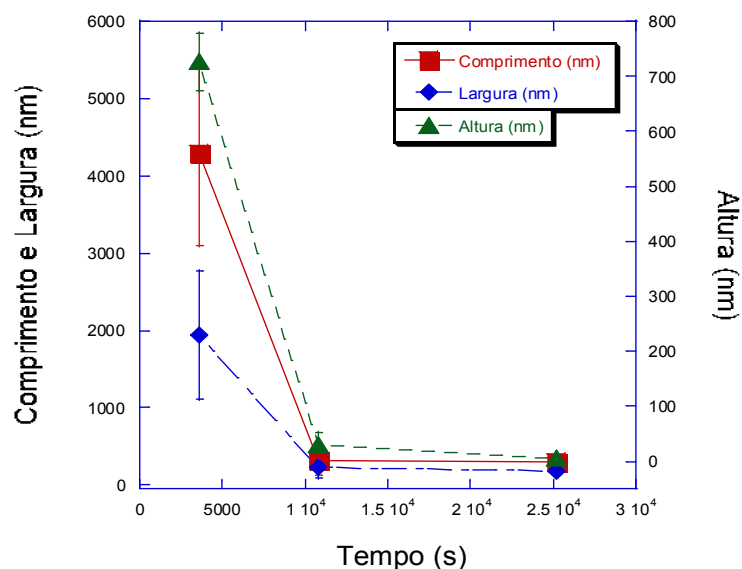


Figura 21: Comprimento, largura e altura das partículas de grafite em função do intervalo de tempo de ultrassonificação.

Com o intuito de observar um tamanho mínimo das partículas de grafite, a dispersão agitada por ultrassom pelo período de 3 horas foi submetida ao *Spin Coating*. A Figura 22a mostra uma imagem topográfica de AFM da amostra depositada sobre mica na qual se observa a predominância de pequenas partículas sob a área analisada. A Figura 22b mostra um perfil topográfico traçado sobre a imagem da Figura 22a, no qual é possível verificar a existência de partículas de grafite com uma dimensão lateral menor que 100 nm e alturas abaixo de 1 nm. A Tabela 1 apresenta as médias dos valores das dimensões das partículas de grafite depositadas sobre mica utilizando o método de recobrimento por rotação.

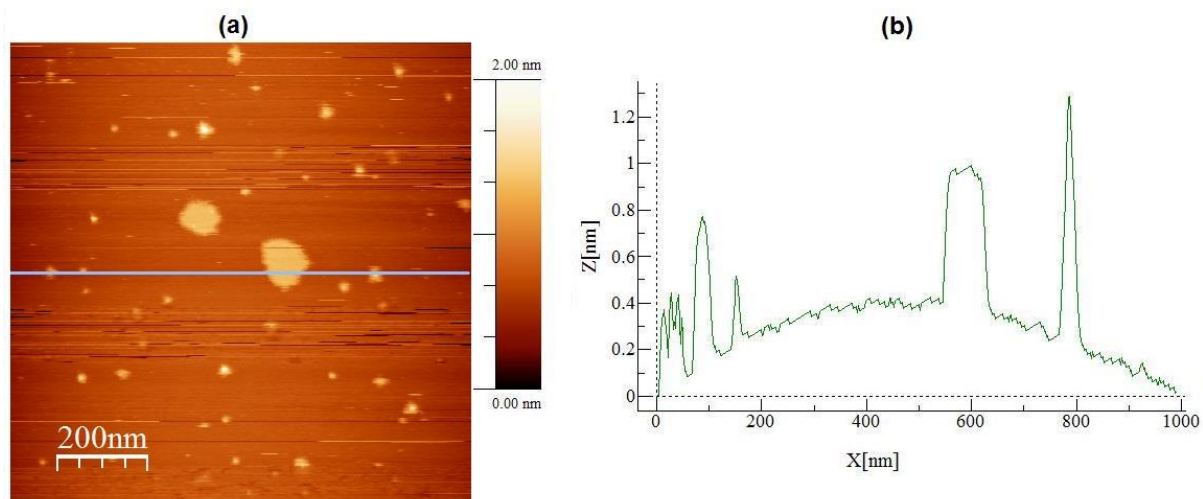


Figura 22: Em (a) imagem topográfica de AFM de partículas de grafite depositadas sobre superfície de mica. Em (b) um perfil topográfico traçado sobre a imagem apresentada em (a).

Os resultados mostram que o método *Spin Coating* simplesmente deixou as partículas menores de grafite sobre a superfície de mica devido ao efeito balístico da rotação. Comparando as médias dos resultados com as da amostra apenas ultrassonificada, se observa partículas com 1/5 dos valores de comprimento e largura e de 1/30 dos valores de altura. Portanto, é possível observar que quando estão no nanocompósito, as partículas de grafite formam grandes aglomerados como veremos mais adiante.

Neste trabalho também foram utilizadas outras nanocargas, como a argila e o dióxido de titânio. Portanto, foi realizada de caracterização as suas morfologias antes de colocá-las na matriz polimérica. Para tanto, foram adotados procedimentos semelhantes aos utilizados para caracterizar a morfologia das partículas de grafite. A Figura 23a mostra uma imagem de AFM de partículas de argila ultrassonificadas por 1 h e depositadas sobre dióxido de silício, na qual é possível observar a existência predominante de partículas grandes. A Figura 23b mostra um perfil traçado sobre a imagem da Figura 23a no qual é possível observar que as partículas de argila possuem um alto valor para a relação entre comprimento e altura. As médias dos valores de comprimento, largura e altura foram de  $(300,7 \pm 105,3)$  nm,  $(190,2 \pm 54,0)$  nm e  $(5,66 \pm 1,06)$  nm, respectivamente.

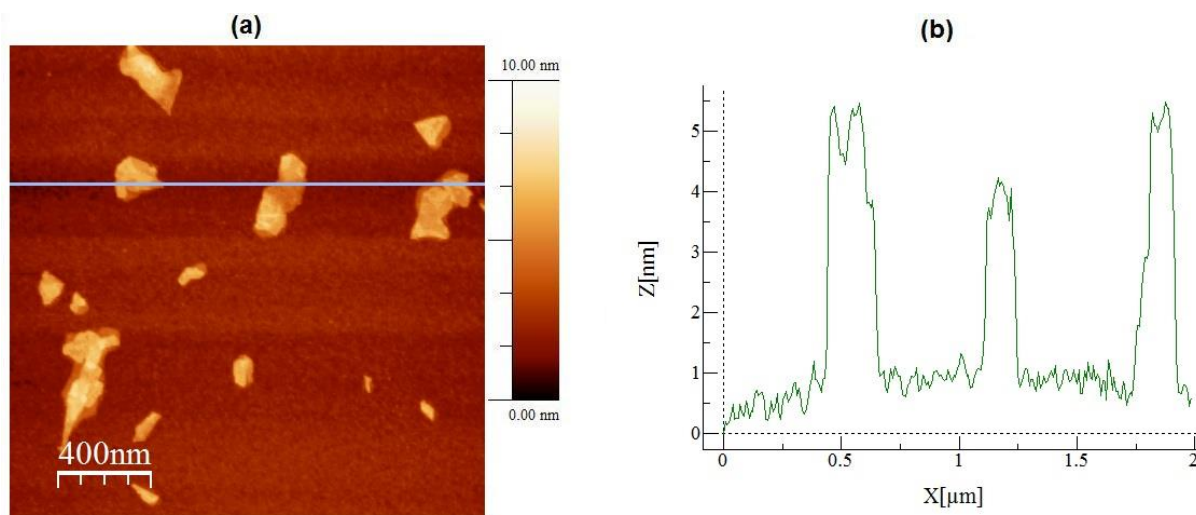


Figura 23: Em (a) imagem topográfica de AFM de partículas de argila depositadas sobre superfície de dióxido de silício. Em (b) um perfil topográfico traçado sobre a imagem apresentada em (a).

Os resultados obtidos mostram uma grande dispersão nos valores de comprimento e largura das partículas, porém não se pode afirmar o mesmo para altura, que apresenta um valor para o desvio padrão abaixo de 20% da média. Tal resultado mostra a tendência das lamelas de argila montmorilonita a não ficarem empilhadas, mas sim uma ao lado da outra ou separadas. É importante ressaltar que cada lamela de argila montmorilonita possui espessura de  $1 \text{ nm}^{105 - 107}$ . Portanto, o que se observa são tactóides formados pelo empilhamento de cinco lamelas de argila, em média.

O procedimento realizado com as partículas de argila foi repetido com os nanotubos de dióxido de titânio. A Figura 24a mostra uma imagem de AFM dos nanotubos de dióxido de titânio depositados sobre dióxido de silício na qual é possível observar que os eles aparecem como pequenas esferas ou bastões. A Figura 24b mostra um perfil traçado sobre a imagem da Figura 24a no qual é possível observar uma partícula quase esférica. As médias dos valores de comprimento, largura e altura foram de  $(162,2 \pm 46,04) \text{ nm}$ ,  $(120,1 \pm 30,83) \text{ nm}$  e  $(23,47 \pm 23,24) \text{ nm}$ , respectivamente. Tais resultados mostram que os nanotubos de dióxido de titânio se apresentam aglomerados e como elipses, o que também é observado quando estão na matriz polimérica.

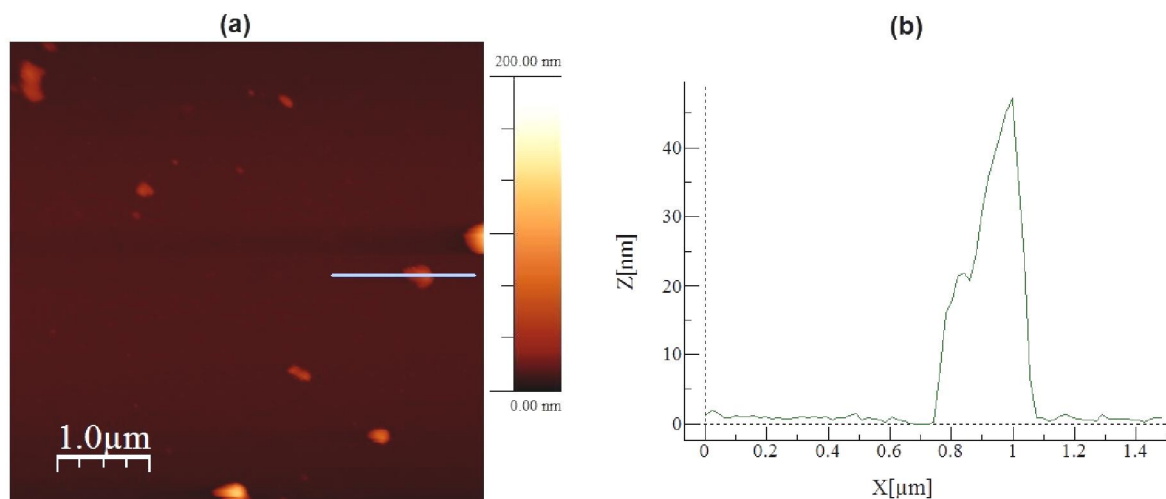


Figura 24: Em (a) imagem topográfica de AFM de partículas de dióxido de titânio depositadas sobre superfície de dióxido de silício. Em (b) um perfil topográfico traçado sobre a imagem apresentada em (a).

## 4.2. MICROSCOPIA DE FORÇA ATÔMICA DOS NANOCOMPÓSITOS DE POLIPROPILENO

### 4.2.1. Morfologia e Contraste de Fase em Função do Teor de Grafite

Para estudar a influência do teor de grafite na morfologia e no contraste de fase dos nanocompósitos de polipropileno, foram utilizadas amostras com diferentes teores de carga (2, 5, 10 e 20 %p) na matriz polimérica. Tais amostras foram obtidas pelo processo de extrusão, injetadas e depois ultramicrotomadas para realização das microscopias. As microscopias de força atômica foram realizadas no modo de contato intermitente, no qual foram obtidas imagens de fase concomitantemente as imagens de topografia. As Figuras 25a e 25b são imagens da topografia de uma amostra de polipropileno puro e sua imagem de fase, respectivamente, na qual é possível observar que os defeitos na superfície do polímero geram deslocamentos de fase. Tais defeitos são inerentes ao processo de preparação da superfície na ultramicrotomia. As Figuras 25c e 25d são, respectivamente, imagens de topografia e fase de outra região da mesma amostra de polipropileno puro onde é possível observar uma quantidade menor de defeitos de superfície. A Figura 25e apresenta um perfil topográfico traçado sobre a imagem da Figura 25c, que mostra uma



elevação de aproximadamente 100 nm no lado direito da imagem. A Figura 25f apresenta um perfil traçado sobre a imagem da Figura 25d, mostrando que a diferença topográfica da amostra, de aproximadamente 100 nm, exerceu pouca influência sobre o sinal de fase. Sendo assim, pode-se utilizar a imagem de fase de forma segura para distinguir elementos em uma superfície. No caso da amostra de polipropileno puro, foi possível observar diferenças de fase oriundas de defeitos na superfície, porém os valores obtidos são baixos, conforme observado no perfil da Figura 25f.

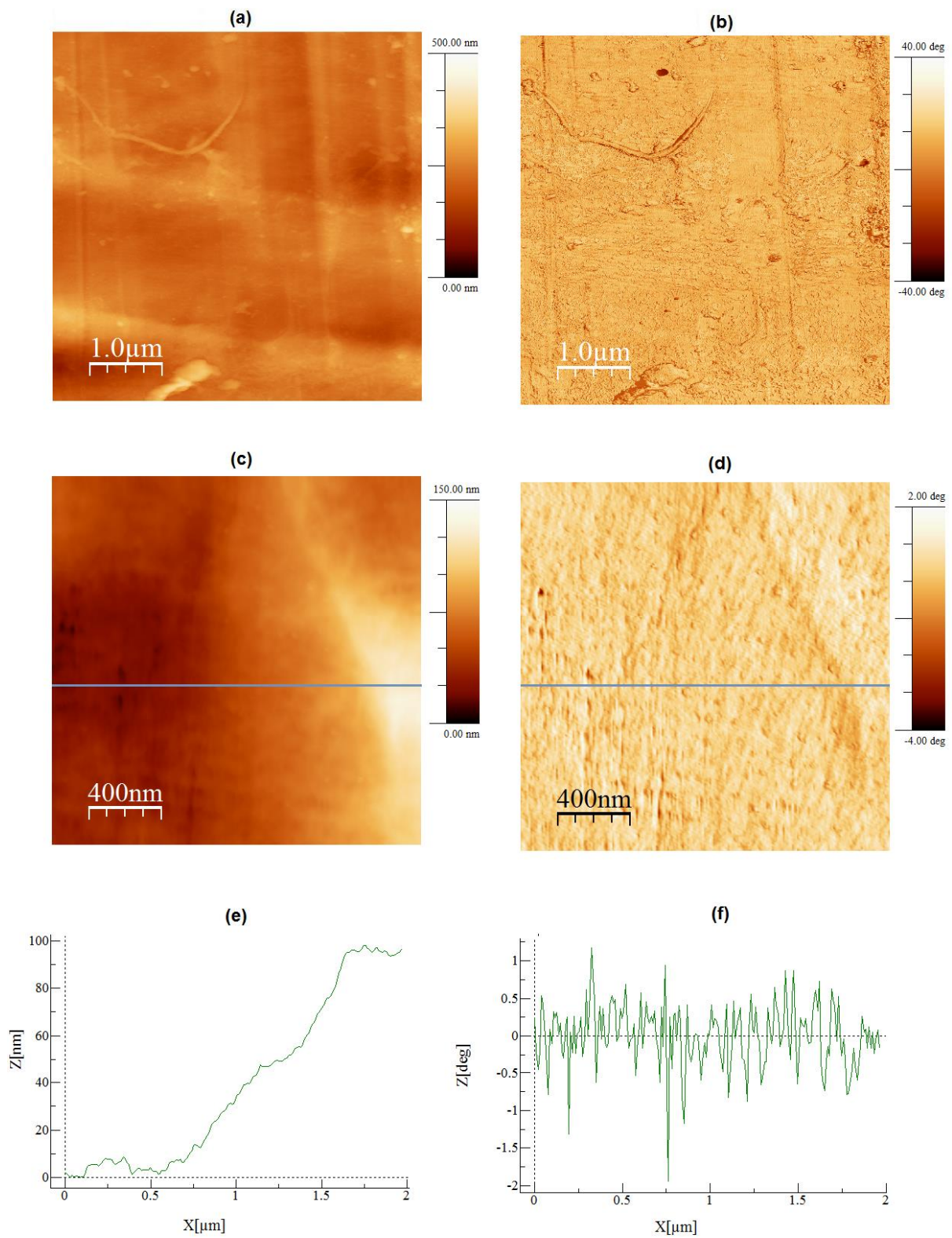


Figura 25: Em (a) e (c) imagens topográficas de AFM da superfície de polipropileno puro e em (b) e (d) as respectivas imagens de contraste de fases. Em (e) e (f), perfis traçados sobre as imagens apresentadas em (c) e (d).

Quando foram adicionadas as cargas de grafite na matriz polimérica, se obteve duas fases que são imiscíveis entre si, e isto pode ser verificado pelas imagens das Figuras 26a e 26b, que apresentam, respectivamente, as imagens de topografia e de contraste de fases da amostra de polipropileno com 2% grafite. Na imagem topográfica se observa pontos brancos arredondados e bem dispersos pela superfície da amostra. Porém, a partir desta imagem não se pode afirmar que tais pontos são quimicamente diferentes da matriz polimérica. No entanto, a partir da imagem de fase é possível fazer tal afirmação, pois os pontos arredondados aparecem na cor preta, indicando um atraso no sinal de fase de aproximadamente  $20^\circ$  em média, relativo à matriz de polipropileno. Sendo assim, os pontos arredondados nas imagens são as nanocargas de grafite dispersas na matriz de polipropileno. As médias dos valores de comprimento e largura das nanocargas para este caso foram de  $(180,2 \pm 62,4)$  nm e  $(143,5 \pm 48,6)$  nm, respectivamente, mostrando que nesta situação a nanopartícula de grafite assume uma morfologia circular.

As Figuras 26c e 26d apresentam os perfis traçados sobre as imagens das Figuras 26a e 26b, respectivamente. Tais perfis são utilizados para a realização das medidas dos comprimentos e das larguras adotadas pelas nanocargas na matriz, bem como permitem a realização das medidas de diferenças locais de fase entre a matriz polimérica e a nanocarga.

A mesma morfologia circular adotada pelas nanocargas é observada nas imagens de microscopia eletrônica de transmissão (TEM) da amostra de polipropileno com 2% de grafite (Figura 27). Porém, é importante salientar que o feixe eletrônico faz uma melhor definição das nanocargas na matriz, como observado na imagem de apenas uma partícula circular de grafite da Figura 27b.

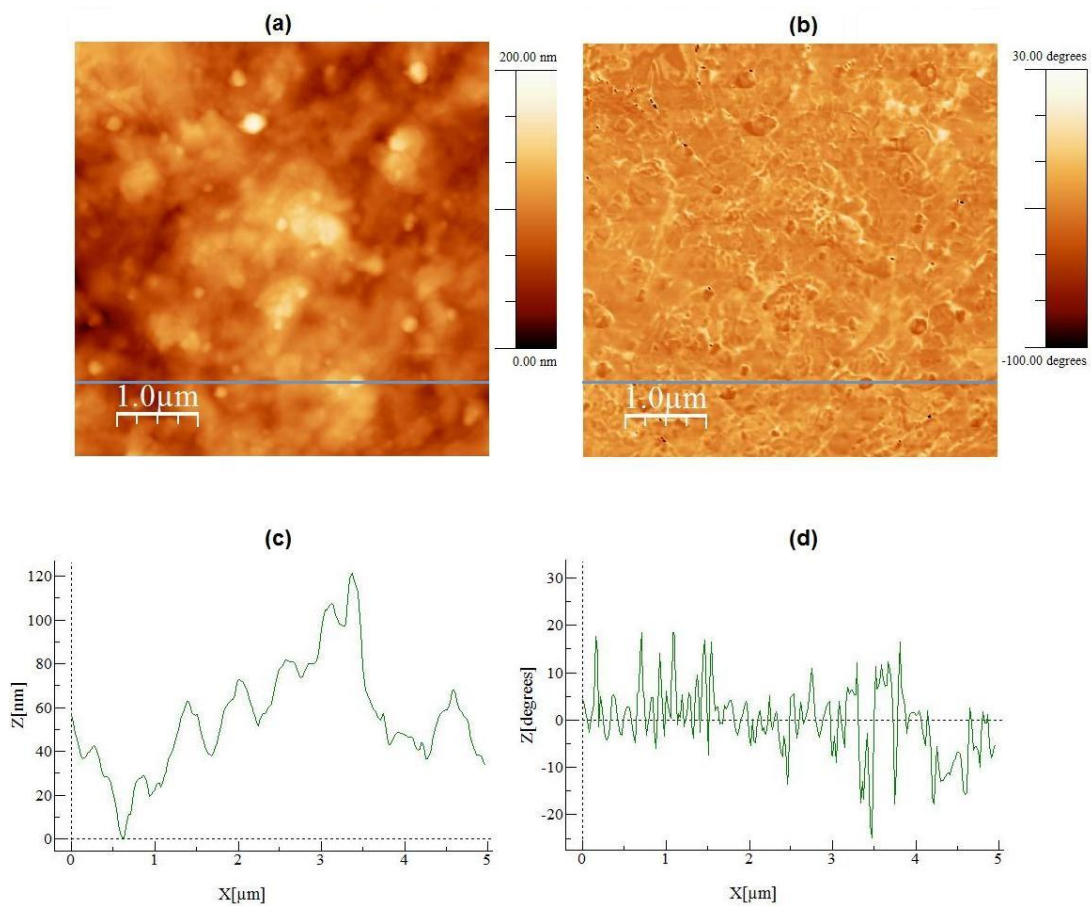


Figura 26: Imagens de AFM da topografia em (a) e de contraste de fases em (b) da amostra de polipropileno com 2% de grafite. Em (c) e (d), perfis traçados sobre as imagens apresentadas em (a) e (b).

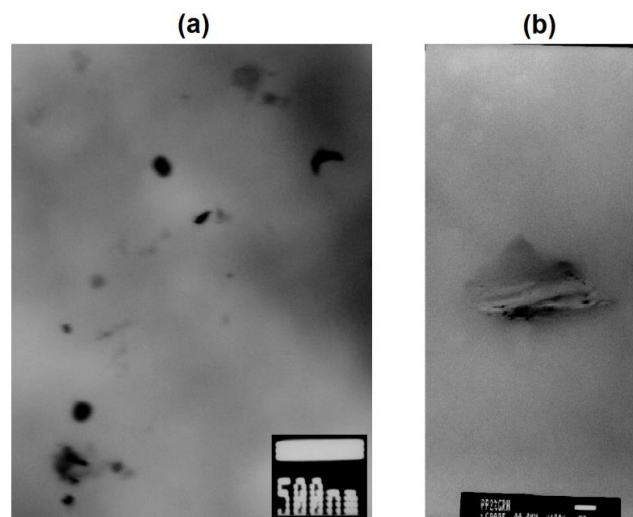


Figura 27: Em (a) imagem de microscopia eletrônica de transmissão (MET) da amostra de polipropileno com 2% de grafite com aumento de 10.000 vezes. Em (b) uma magnificação de 100.000 vezes realizada sobre a região da imagem de (a).

Para a amostra de polipropileno com 5% de grafite, a morfologia das partículas mudou, tendendo a elipses e triângulos, conforme observado nas Figuras 28c e 28d. As médias dos comprimentos e larguras neste caso foram de  $(374,5 \pm 75,0)$  nm e  $(195,8 \pm 40,0)$  nm, respectivamente. Para as diferenças de fase, os resultados mostraram um atraso no sinal de  $3,91^\circ$  em média sobre a carga com relação à matriz polimérica.

Para a amostra de polipropileno com 10% de carga, se observou que as partículas de grafite adquiriram comprimentos da ordem de micrômetros, como pode ser visto nas imagens das Figuras 28e e 28f. Tais resultados mostram a ocorrência de aglomeração das partículas de grafite em meio a matriz polimérica. As médias de comprimento e largura para este caso foram de  $(1480,4 \pm 360,6)$  nm e  $(897,6 \pm 325,2)$  nm, respectivamente. Tais resultados mostram que as dimensões adquiridas pela carga de grafite quadruplicaram, se comparados aos resultados obtidos para a amostra de polipropileno contendo 5% de grafite.

Um detalhe que chama atenção na Figura 28f é a diferença praticamente nula no sinal de fase entre a matriz polimérica e a nanocarga de grafite. Esse resultado induz a afirmar que os aglomerados de grafite estão enterrados no polímero, ou seja, encobertos pela matriz.

A imagem de TEM na Figura 29 da amostra de polipropileno com 10% de grafite permite a visualização das partículas de grafite e complementa a análise das imagens obtidas por microscopia de força atômica, como as apresentadas nas Figuras 28e e 28f. Comparando as imagens obtidas pelas duas técnicas de microscopia, se observa a igualdade nas morfologias e nos tamanhos adotados pelas cargas de grafite na matriz polimérica. Tal igualdade assegura a grande potencialidade da técnica de microscopia de força atômica para a caracterização de nanocompósitos poliméricos.



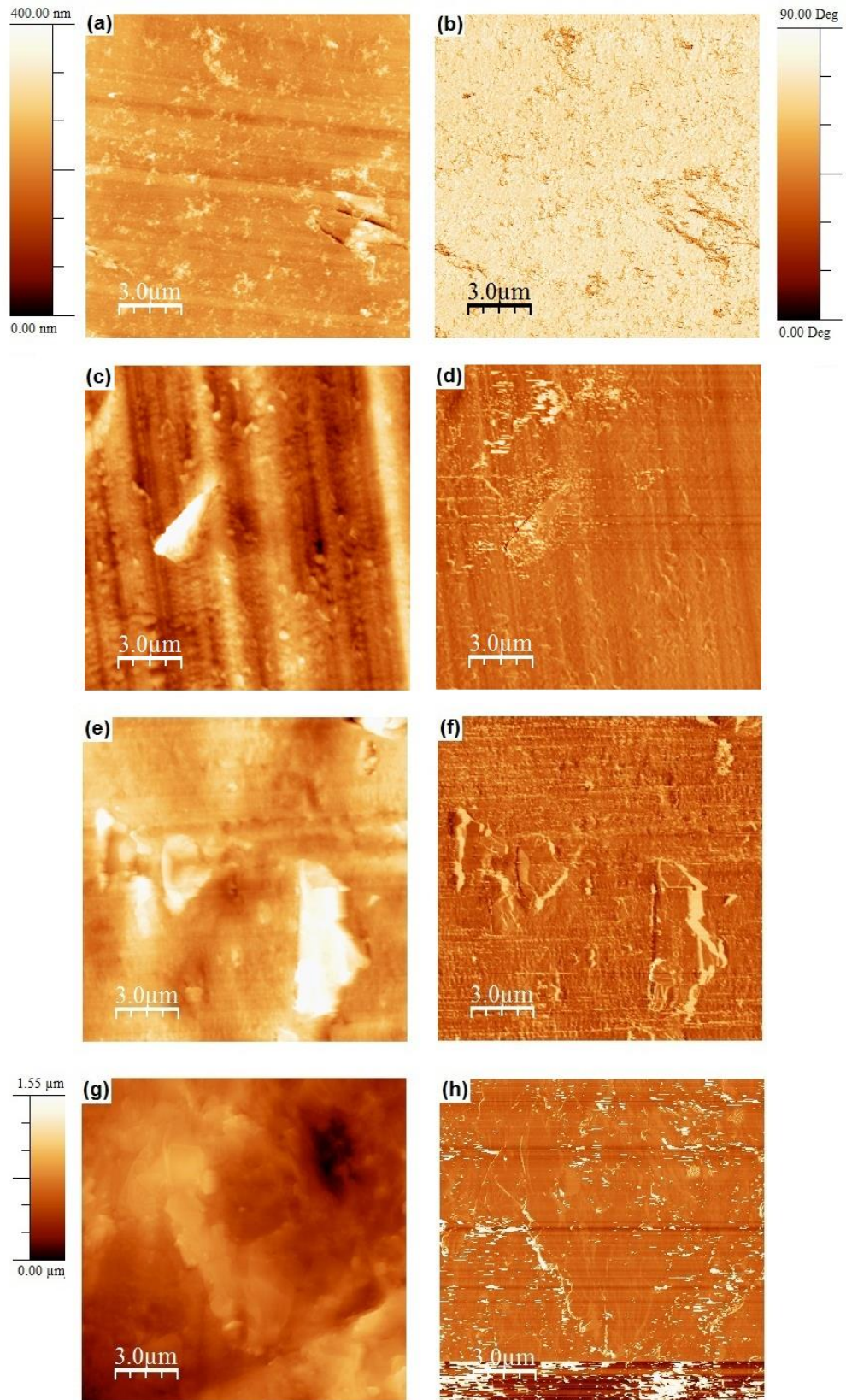


Figura 28: Imagens de AFM da topografia em (a), (c), (e) e (g) e de contraste de fases em (b), (d), (f) e (h) das amostras de polipropileno com 2%, 5%, 10% e 20% de grafite, respectivamente.

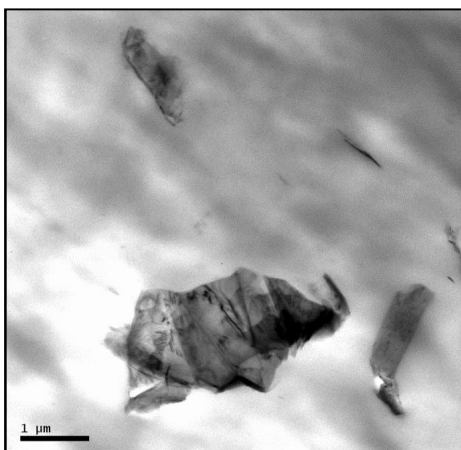


Figura 29: Imagem de microscopia eletrônica de transmissão (MET) da amostra de polipropileno com 10% de grafite com aumento de 20.000 vezes.

Para a amostra de polipropileno com 20% de grafite foi observado que a carga sofreu uma grande aglomeração, adquirindo dimensões cinco vezes maiores que as encontradas na amostra de polipropileno com 10% de grafite. A Figura 28g mostra a sua imagem topográfica, na qual é possível observar grandes aglomerados destacados na cor branca (elevados sobre a superfície). A Figura 26h mostra uma imagem de fase na qual é possível visualizar várias placas de grafite encostadas, e que auxiliou nas medidas das dimensões dos aglomerados formados. Os valores medidos foram em média de  $(8060,8 \pm 1093,3)$  nm para o comprimento e  $(4709,5 \pm 693,3)$  nm para a largura.

Os resultados relativos ao estudo da influência do teor de grafite na morfologia e no contraste de fases dos nanocompósitos de polipropileno encontram-se resumidos na Tabela 2. Tais resultados mostram que quanto maior o teor de grafite na matriz de polipropileno, maior é a tendência das cargas ficarem aglomeradas e menor é o contraste de fase entre a carga e a matriz polimérica.

A Figura 30a apresenta um gráfico do comprimento e da largura dos aglomerados em função do teor de grafite na matriz de polipropileno, a partir do qual é possível verificar um aumento significativo no tamanho dos aglomerados para cada aumento no teor de grafite.

Tabela 2: Médias dos valores de comprimento, largura e área dos aglomerados e diferenças de fase na carga com relação à matriz para diferentes teores de grafite no polipropileno.

Teor de grafite (%)	Comprimento (nm)	Largura (nm)	Área (nm <sup>2</sup> )	Diferença de fase na carga (grau)
2	180,2 ± 62,4	143,5 ± 48,6	2,55 x10 <sup>4</sup> ± 1,50 x10 <sup>4</sup>	-19,80 ± 4,08
5	374,5 ± 75,0	195,8 ± 40,0	3,47 x10 <sup>4</sup> ± 1,52 x10 <sup>4</sup>	-3,91 ± 0,83
10	1480,4 ± 360,6	897,6 ± 325,2	1,47 x10 <sup>5</sup> ± 6,24 x10 <sup>4</sup>	0
20	8060,8 ± 1093,3	4709,5 ± 693,3	1,32 x10 <sup>6</sup> ± 8,49 x10 <sup>5</sup>	-----

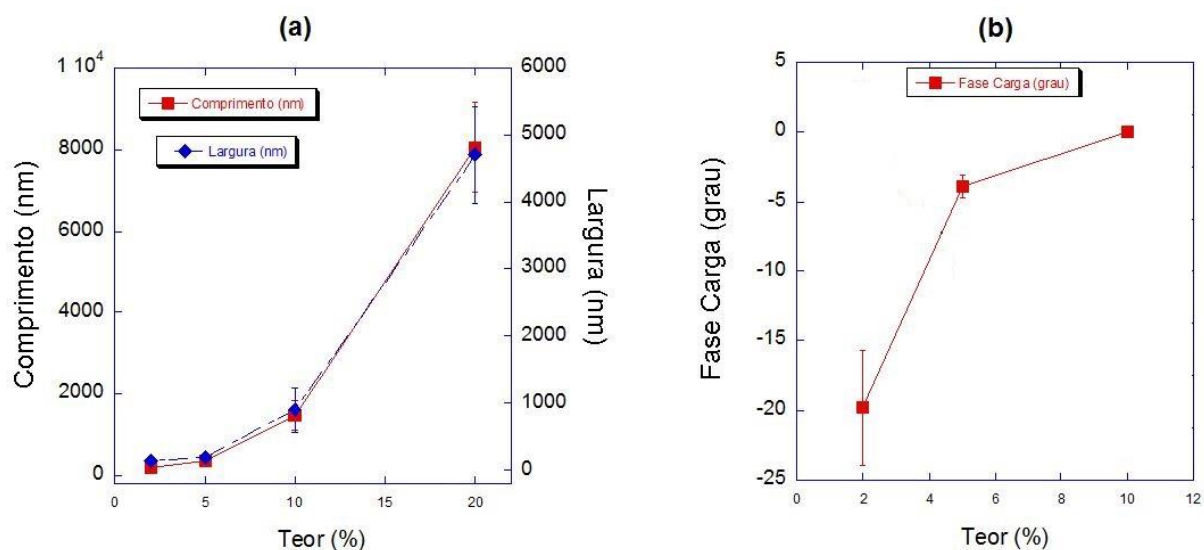


Figura 30: Comprimento e largura dos aglomerados (a) e deslocamento de fase na carga com relação à matriz (b) em função do teor de grafite no polipropileno.

Realizando uma análise minuciosa dos valores obtidos em conjunto com os gráficos, verifica-se que com aumento o teor de grafite de 2% para 5%, o comprimento dobra de valor e a largura sofre um aumento de 1,3 vezes. Para um teor de 10% de grafite, verifica-se um aumento de pelo menos oito vezes no comprimento e de seis vezes na largura dos aglomerados, quando comparados aos valores do polipropileno com 2% de grafite. Já para o caso do teor de 20%, ocorreu um aumento de mais de quarenta vezes no comprimento e, de mais de trinta vezes na largura dos aglomerados, novamente comparando aos valores do polipropileno com 2% de grafite. Tais resultados confirmam a forte tendência do grafite a se aglomerar com o seu aumento percentual na matriz, o que é esperado, pois aumentando a sua quantidade em massa na mistura, acaba aumentando também o seu volume.



A Figura 30b apresenta um gráfico que relaciona as diferenças no sinal de fase na carga de grafite com relação a matriz polimérica, onde é possível verificar que com o aumento do teor de grafite na matriz, a diferença de fase tende a diminuir sobre a carga. Para o teor de 5% de grafite na matriz, a diferença no sinal de fase diminui em módulo, com um atraso de  $3,91^\circ$ . Para o caso de um teor de 10% de grafite na matriz, se verifica que o sinal de fase na carga se iguala ao da matriz polimérica.

Também foram realizadas as medidas das áreas superiores expostas das cargas de grafite. Os resultados mostrados no gráfico da Figura 31 apontam a mesma tendência observada para as medidas de comprimento e largura. Observa-se também que é justamente para o teor de 10% de grafite, que a média dos valores das áreas aumenta em uma ordem de grandeza, o que também ocorre com as medidas lineares, conforme os dados da Tabela 2. Já, para o teor de 20% de grafite, ocorreu aumento de ordem de grandeza somente na média dos valores das áreas.

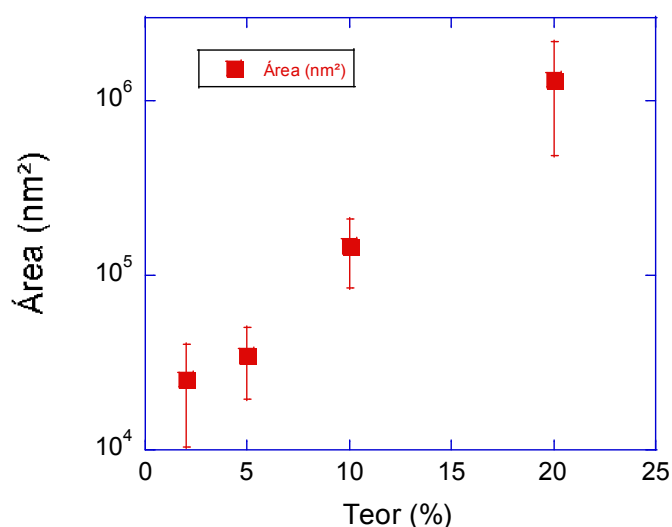


Figura 31: Área superior exposta das cargas em função do teor de grafite na matriz de polipropileno.

Ainda, com o intuito de explorar um pouco mais a técnica de microscopia por força atômica, o equipamento foi ajustado no modo de contato para realização das microscopias de força lateral das amostras, concomitantemente à obtenção de

imagens topográficas. Assim, foi realizada a tentativa de distinguir as cargas de grafite na matriz polimérica por meio das suas diferenças nas propriedades superficiais, como as forças de atrito<sup>61-90, 108, 109</sup>, por exemplo. Portanto, a imagem de microscopia de força lateral do polipropileno puro (Figura 32b) não apresenta diferença significativa no sinal de torção da ponta, pois a amostra é de composição homogênea. As diferenças de sinal apresentadas no perfil da Figura 32d são devidas as mudanças topológicas que podem ser observadas na imagem topográfica da Figura 32a e ainda no perfil traçado sobre esta última (Figura 32c).

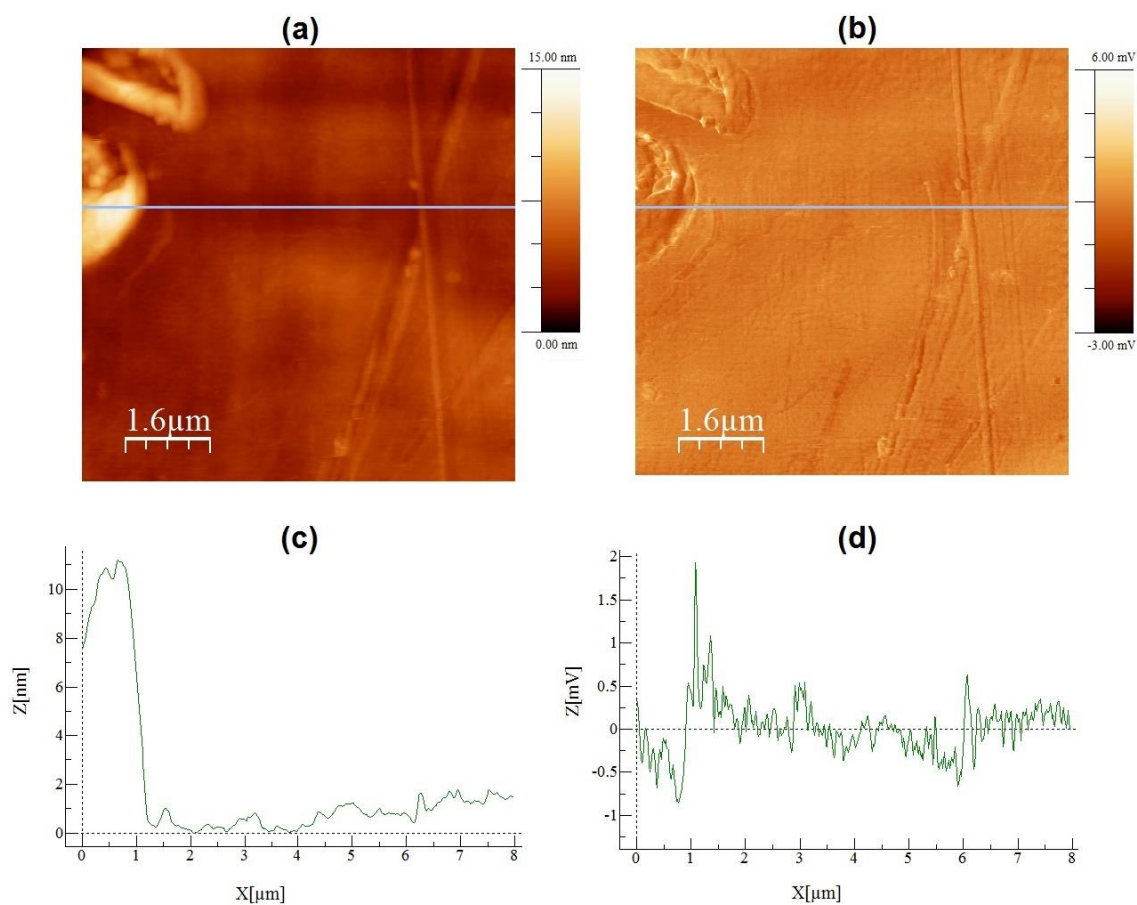


Figura 32: Em (a) imagem topográfica de AFM da superfície de polipropileno puro e em (b) a respectiva imagem de microscopia de força lateral. Em (c) e (d), perfis traçados sobre as imagens de (a) e (b).

Quando há cargas de grafite na matriz polimérica, existem duas fases que devem apresentar propriedades superficiais diferentes, o que a princípio não pode ser verificado por uma imagem de topografia. Na imagem da Figura 33a se observa pontos brancos arredondados e bem dispersos pela superfície da amostra de

polipropileno com 2% de grafite. Conforme as análises realizadas anteriormente, pela imagem de contraste de fases (Figura 26b), sabe-se que tais pontos são as cargas de grafite. Por meio da microscopia de força lateral da mesma amostra, se obteve um resultado parecido ao do contraste de fases, como pode ser visto pela Figura 33b. Nesta se visualiza pontos pretos arredondados, correspondentes aos pontos brancos da imagem topográfica, que apresentaram uma diferença de aproximadamente -10 mV em média, com relação a matriz polimérica.

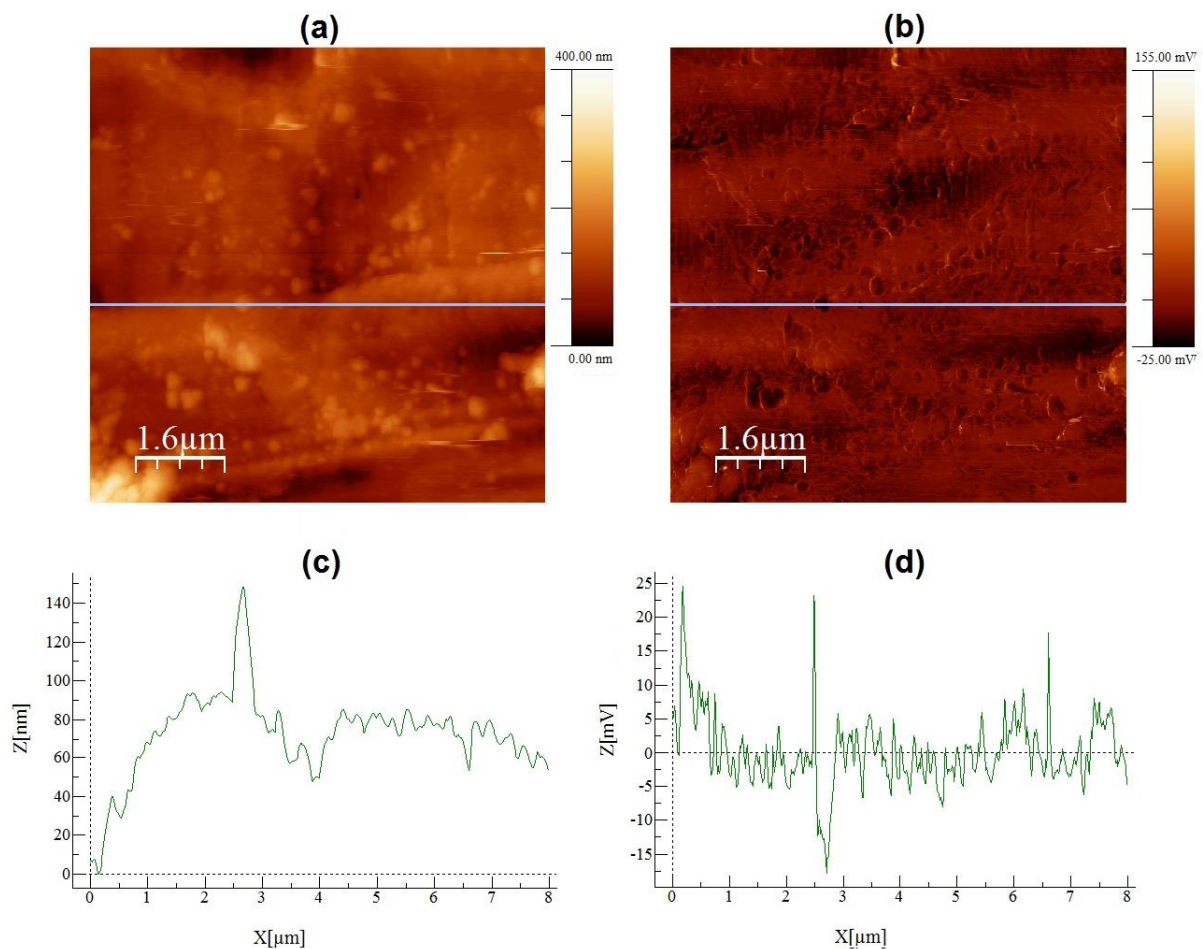


Figura 33: Em (a) imagem topográfica de AFM da amostra de polipropileno com 2% de grafite e em (b) a respectiva imagem de microscopia de força lateral. Em (c) e (d), perfis traçados sobre as imagens de (a) e (b), respectivamente.

Os resultados obtidos para a amostra de polipropileno com 10% de grafite são similares aos obtidos para a amostra de 2%. Porém, as cargas de grafite não são tão distinguíveis com relação a matriz nas imagens topográficas, como pode ser visto pela Figura 34a. Neste caso, as imagens de microscopia de força lateral deixaram mais evidentes as cargas presentes no nanocompósito, como pode ser

visto na Figura 34b. Isto auxiliou bastante na confirmação das medidas dimensionais e possibilitou a realização das medidas de força lateral, cujos resultados mostraram que a diferença máxima de sinal entre a carga de grafite e a matriz foi de -2 mV.

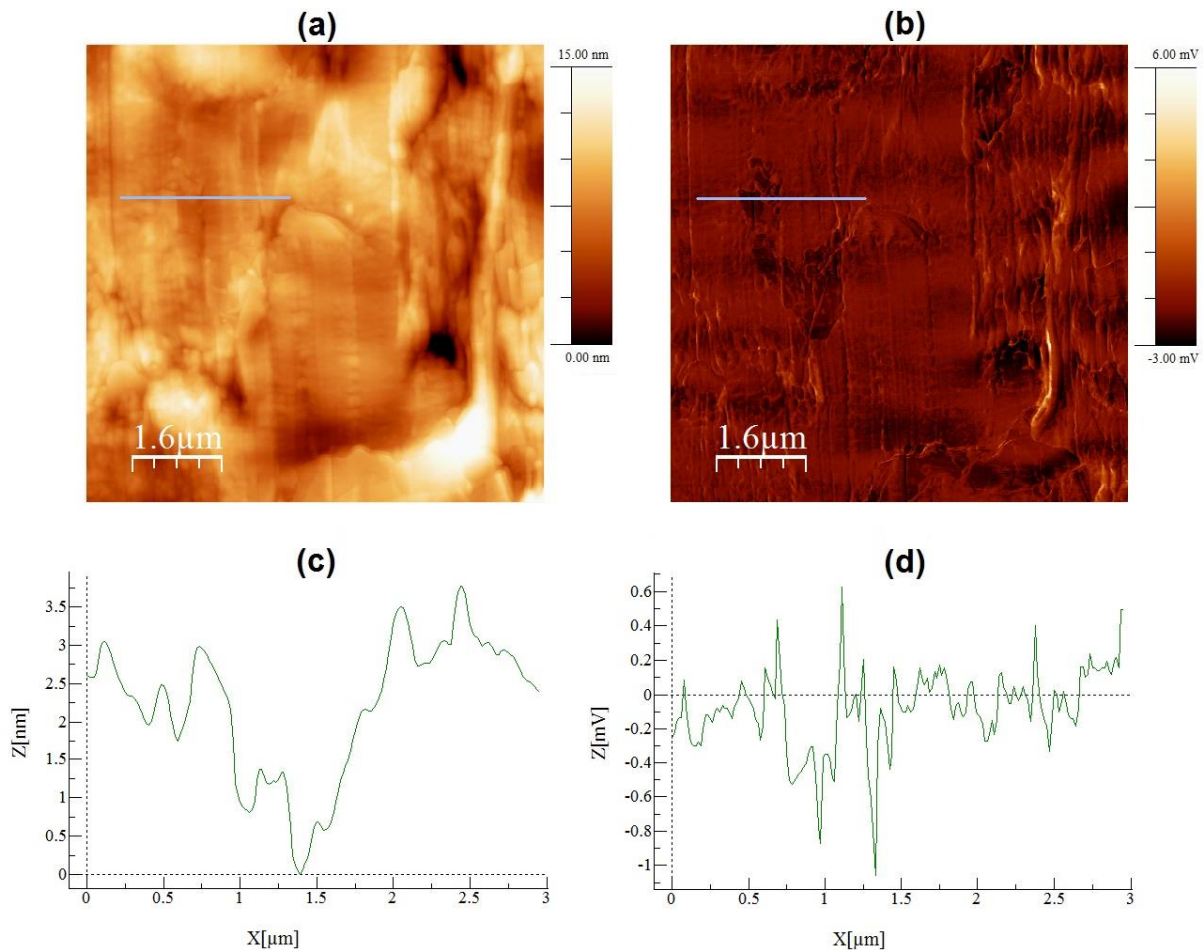


Figura 34: Em (a) imagem topográfica de AFM da amostra de polipropileno com 10% de grafite e em (b) a respectiva imagem de microscopia de força lateral. Em (c) e (d), perfis traçados sobre as imagens de (a) e (b), respectivamente.

Portanto, os resultados obtidos pelas microscopias de força lateral no modo de contato do microscópio de força atômica, confirmam a presença das cargas de grafite que já haviam sido detectadas pelas imagens de fase no modo de contato intermitente. Porém, como neste caso foram analisadas apenas duas amostras com cargas, não é possível estabelecer uma relação entre o teor de grafite no nanocompósito e o sinal de deflexão lateral da sonda.

#### **4.2.2. Morfologia das Nanopartículas e Imagens de Fase em Função do Teor de Argila**

Para estudar a influência do teor de argila na morfologia das nanopartículas e nos deslocamentos de fase nos nanocompósitos de polipropileno, foram utilizadas amostras com diferentes teores de carga (1, 5, e 7 %p) na matriz polimérica. Tais amostras foram obtidas pelo processo de extrusão, injetadas e depois ultramicrotomadas para realização das microscopias. As microscopias de força atômica foram realizadas no modo de contato intermitente, no qual foram obtidas imagens de contraste de fases concomitantemente com as imagens de topografia. Inicialmente, levamos em consideração a análise da superfície do polipropileno puro, conforme as imagens da Figura 25.

Com a adição das cargas de argila à matriz polimérica, mais uma vez se obteve duas fases que são imiscíveis entre si, como pode ser verificado pelas imagens da Figura 35. No caso da adição de 1% de argila ao polipropileno, a imagem topográfica (Figura 35a) apresentou pontos brancos arredondados e bem dispersos pela superfície da amostra com médias de  $(62,5 \pm 12,7)$  nm para o comprimento e  $(46,4 \pm 7,8)$  para a largura. Na imagem de fase (Figura 35b), também aparecem pontos brancos arredondados com deslocamento positivo de  $11,2^\circ$  em média, na fase, que devem ser as cargas de argila.



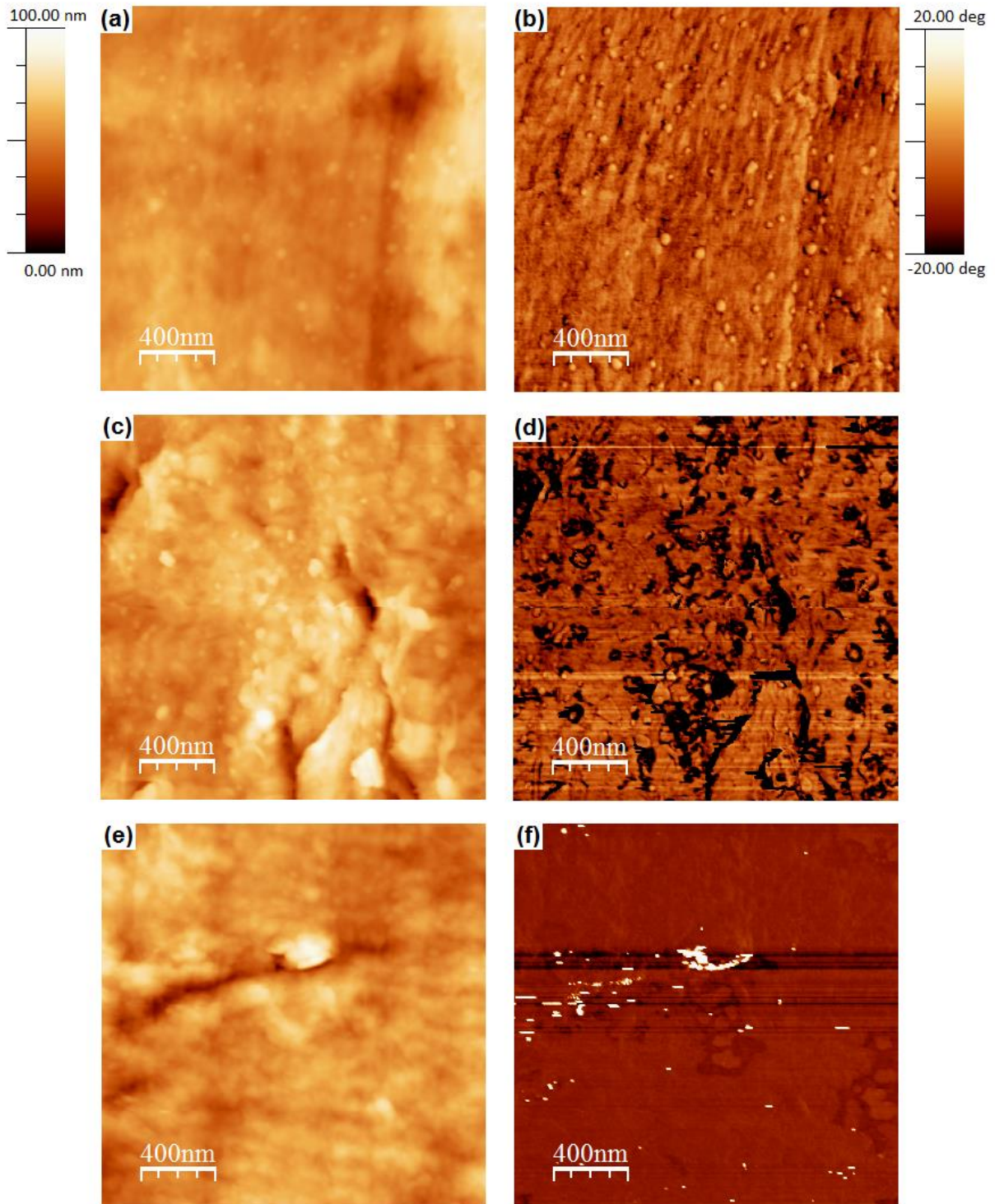


Figura 35: Imagens de AFM da topografia em (a), (c) e (e) e de contraste de fases em (b), (d) e (f) das amostras de polipropileno com 1%, 5% e 7% de argila, respectivamente.

Para o caso em que se adicionou 5% de argila à matriz polimérica, se observou um aumento nas dimensões das cargas e uma mudança em suas morfologias, conforme as Figuras 35c e 35d, que apresentam as imagens de

topografia e de fase da amostra de polipropileno com 5% de argila. Um detalhe importante neste caso, é que as superfícies analisadas apresentaram alguns defeitos, que são oriundos do processo de preparação da amostra para a microscopia, a ultramicrotomia. Tais defeitos podem ter interferido nas análises de topografia e de fase, pois dificultaram a localização das interfaces carga/polímero e também mascararam a formação de alguns aglomerados de argila. Mesmo assim, se obteve as médias de comprimento ( $91,0 \pm 26,2$ ) nm, largura ( $63,8 \pm 19,3$ ) nm e deslocamento de fase ( $6,8 \pm 2,6$ )°.

Para o caso em que se adicionou 7% de argila à matriz polimérica, também se observou um aumento nas dimensões das cargas. Os valores médios de comprimento e largura foram de ( $99,7 \pm 37,9$ ) nm e ( $74,0 \pm 27,1$ ) nm, respectivamente. Porém, neste caso, estes valores foram obtidos a partir das imagens de fase (Figura 35f), pois a imagem topográfica (Figura 35e) não apresentou evidências das cargas de argila, e sim uma superfície lisa e homogênea quanto à composição. Isto revela o potencial do sinal de contraste de fases em detectar a existência de outros componentes logo abaixo da superfície analisada (Figura 35f). Ainda na imagem de fase, é possível observar a formação de um grande aglomerado, interfaces entre os pequenos aglomerados de argila e com a matriz polimérica. Isto mostra a tendência de as cargas minerais se manterem juntas, e não dispersas, quando adicionadas em grandes percentuais na matriz polimérica. O valor médio para o deslocamento de fase entre a carga e o polímero neste caso foi de ( $2,3 \pm 0,7$ )°.

Os resultados relativos ao estudo da influência do teor de argila na morfologia das nanopartículas e no deslocamento de fase desses nanocompósitos encontram-se resumidos na Tabela 3, a partir dos quais foram montados os gráficos do comprimento e da largura dos aglomerados (Figura 36a) e do deslocamento de fase na carga com relação à matriz (Figura 36b) em função do teor de argila. Tais resultados mostram que quanto maior o teor de argila na matriz de polipropileno, maior é a tendência das nanopartículas aglomerarem e menor é o deslocamento de fase entre a carga e a matriz polimérica. Porém, diferentemente do grafite, os aglomerados de argila se apresentaram em escala nanométrica.

Tabela 3: Médias dos valores de comprimento e largura dos aglomerados e diferenças de fase na carga com relação à matriz para diferentes teores de argila no polipropileno.

Teor de grafite (%)	Comprimento (nm)	Largura (nm)	Diferença de fase na carga (grau)
1	62,5 ± 12,7	46,4 ± 7,8	11,2 ± 1,8
5	91,0 ± 26,2	63,8 ± 19,3	6,8 ± 2,6
7	99,7 ± 37,9	74,0 ± 27,1	2,3 ± 0,7

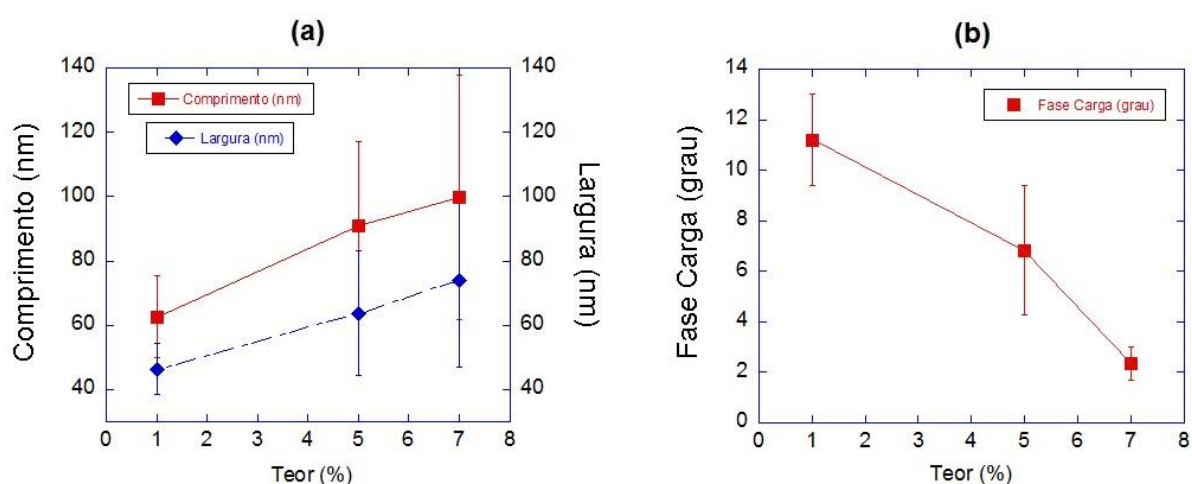


Figura 36: Comprimento e largura dos aglomerados (a) e diferenças de fase na carga (b) em função do teor de argila na matriz de polipropileno.

Pelas imagens de TEM das amostras de polipropileno com argila (Figura 35), foi possível observar diferenças nas morfologias adotadas pelas cargas, quando comparadas às imagens de microscopia de força atômica.

Nas imagens obtidas por AFM da amostra de polipropileno com 1% de argila (Figuras 35a e 35b), se observa as cargas com morfologia circular. Já, nas imagens de TEM da mesma amostra (Figuras 37a e 37b) se observa as cargas de argila com formatos não circulares e com valores diferentes para suas dimensões. O mesmo ocorre para a amostra que contém 5% de argila, pois comparando as imagens de microscopia de força atômica (Figura 35c e 35d) com as de microscopia eletrônica de transmissão (Figuras 37c e 37d), também se observa dimensões e morfologias diferentes.



Porém, ao fazer a mesma comparação para a amostra de polipropileno com 7% de argila, se observou a mesma morfologia por ambos os métodos de microscopia. Pela imagem de AFM da Figura 35f, se observa pequenos aglomerados formando um grande aglomerado de argila. O mesmo pode ser observado pelas imagens de microscopia de transmissão da mesma amostra (Figuras 37e e 37f). Para reforçar a ideia de que nesta amostra estão sendo observadas as cargas de argila, a mesma morfologia foi encontrada quando as partículas foram depositadas sobre a superfície de dióxido de silício (Figura 23), e era o que se desejava encontrar<sup>105</sup>.

Ao que parece, as diferenças morfológicas apresentadas pelos diferentes métodos de microscopia para as amostras com 1% e 5% de argila, são devidas a preparação das amostras. Uma vez que a microscopia de força atômica precisa de uma superfície extremamente lisa para realizar as análises, as imperfeições das superfícies após a ultramicrotomia devem ter influenciado nos resultados. Ainda, no AFM, mesmo realizando a imagem no modo de fase, o que realmente está sob análise, é a superfície. Portanto, não há como verificar o posicionamento das cargas abaixo da superfície, ou seja, algumas vezes o que se visualiza é um pedaço de uma carga ou partícula na superfície. Já na microscopia de transmissão, o feixe eletrônico atravessa a amostra que está sendo analisada. Isto permite a visualização de elementos em camadas abaixo da superfície da amostra, o que torna a MET um método mais seguro para análise dos nanocompósitos.

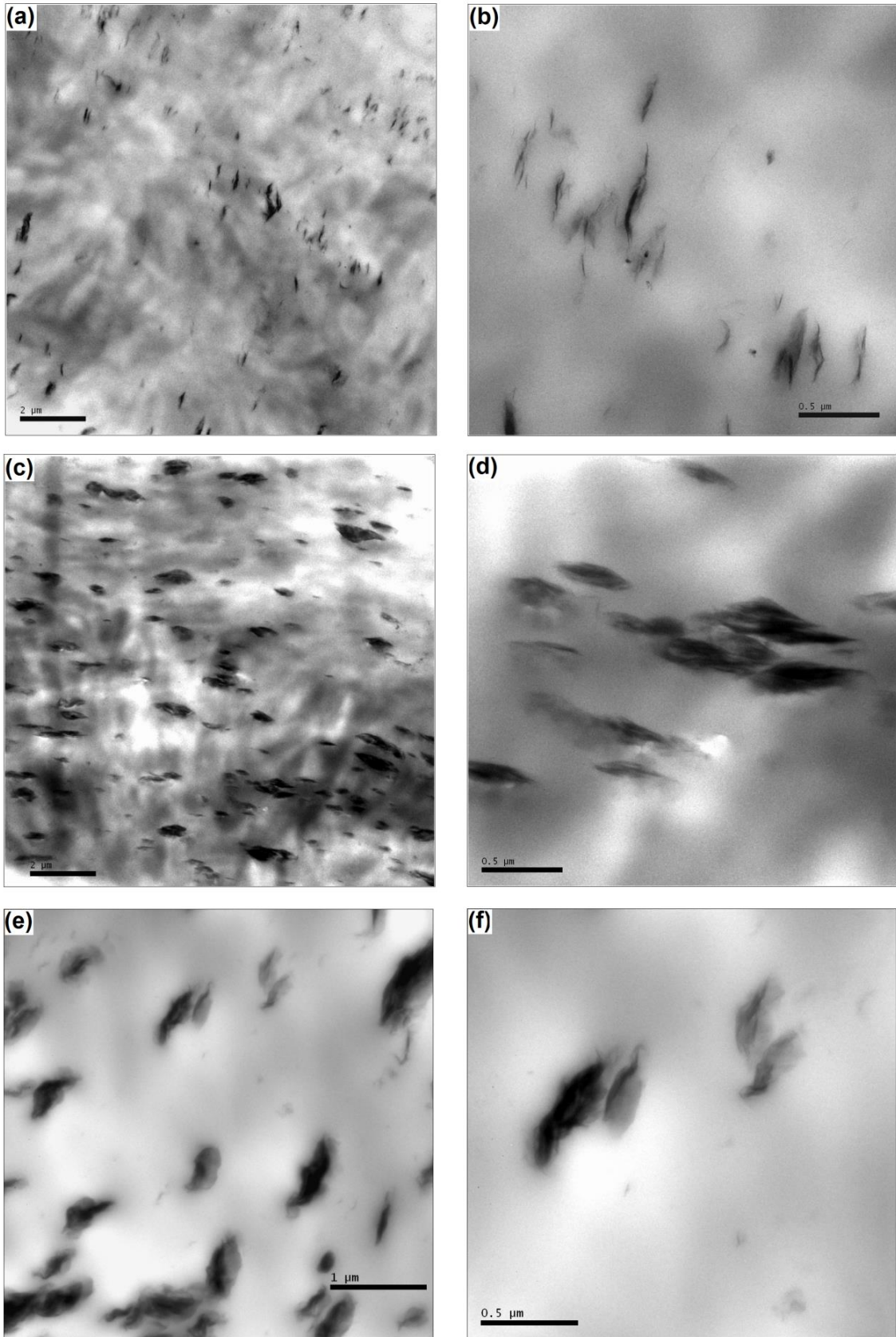


Figura 37: Imagem de microscopia eletrônica de transmissão (MET) das amostras de polipropileno com argila montmorilonita. Em (a) e (b) 1%, em (c) e (d) 5% e em (e) e (f) 7% de argila.

### 4.2.3. Deslocamento de Fase em Função das Diferentes Cargas

Para estudar a influência das diferentes cargas no deslocamento de fase nos nanocompósitos poliméricos, foram utilizadas amostras com diferentes cargas: 1% de nanotubos de dióxido de titânio, 2% de grafite e 1% de argila montmorilonita. Tais amostras foram obtidas pelo processo de extrusão, injetadas e depois ultramicrotomadas para realização das microscopias. As microscopias de força atômica foram realizadas no modo de contato intermitente, no qual foram obtidas imagens de fase concomitantemente com as imagens de topografia.

Neste estudo foram utilizados os resultados obtidos das amostras de polipropileno com 2% de grafite e com 1% de argila, cujas imagens de fase estão nas Figuras 26b e 35b, respectivamente. Os resultados de comprimento, largura e deslocamento de fase na carga encontram-se nas Tabelas 2 e 3.

As Figuras 38a e 38b apresentam as imagens de topografia e de contraste de fases da amostra de polipropileno com 1% de nanotubos de dióxido de titânio, a partir das quais se visualizam pontos de cor branca, com morfologia praticamente circular, que são relacionados às partículas de dióxido de titânio. Neste caso, as partículas apresentaram valores de  $(50,3 \pm 13,4)$  nm e  $(37,8 \pm 7,1)$  nm, para as médias de comprimento e largura. A imagem de microscopia eletrônica de transmissão da amostra de polipropileno com 1% de nanotubos de dióxido de titânio (Figura 39) mostra uma morfologia similar às encontradas nas imagens de microscopia de força atômica e ajuda a confirmar os resultados dimensionais.

O resultado obtido para diferença de fase entre carga e polímero foi de  $(16,7 \pm 3,2)^\circ$ . Portanto ocorreu um avanço no sinal de fase sobre a carga. Como, no modo de contato intermitente, o microscópio de força atômica fornece informações qualitativas sobre as propriedades mecânicas das superfícies analisadas, neste caso é possível afirmar que a carga é mais rígida que a matriz polimérica. Já, para o caso da amostra de polipropileno com 2% de grafite ocorre o contrário, a carga se mostra menos rígida que a matriz polimérica.

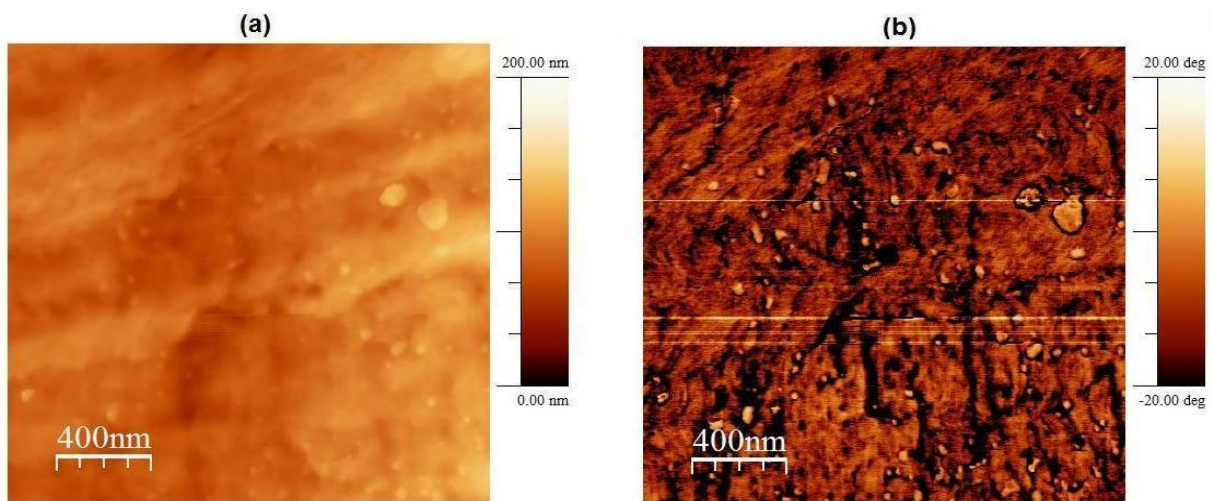


Figura 38: Imagens de AFM da topografia em (a) e de contraste de fases em (b) da amostra de polipropileno com 1% de nanotubos de dióxido de titânio.

Para o caso da amostra de polipropileno com 1% argila, qualitativamente o resultado foi similar ao encontrado para amostra de polipropileno com dióxido de titânio, ocorrendo um deslocamento positivo da fase sobre a carga, como pode ser visto na Figura 35b. Os resultados brutos apontam um avanço no sinal de fase de  $(11,2 \pm 1,8)^\circ$  sobre a carga de argila com relação ao polímero.

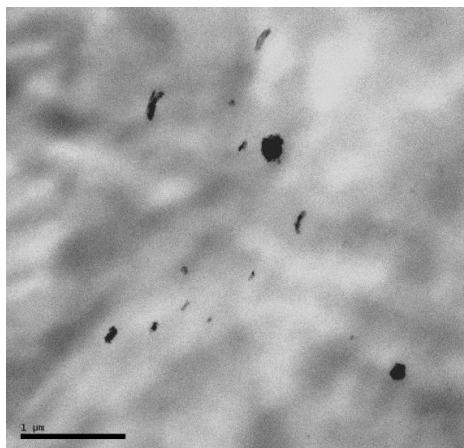


Figura 39: Imagem de microscopia eletrônica de transmissão (MET) da amostra de polipropileno com 1% de nanotubos de dióxido de titânio. Aumento de 30.000 vezes.

Devido a dificuldade de se encontrar uma propriedade física com a qual relacionar as mudanças no sinal de fase na carga com relação à matriz polimérica, foi escolhida a densidade, por ser uma propriedade fixa e inerente a cada um dos elementos utilizados como carga. Os resultados relativos ao estudo da influência dos diferentes tipos de cargas no contraste de fases dos nanocompósitos poliméricos encontram-se resumidos na Tabela 4, a partir dos quais se obteve o gráfico do sinal de fase na carga em função da sua densidade (Figura 40). Neste é possível observar que quanto maior a densidade da carga, maior é o seu sinal de fase. Mas como explicar o sinal de fase negativo para o grafite? Neste caso, é importante lembrar que a matriz polimérica é constituída por carbono e que a densidade deste é  $2,267 \text{ g/cm}^3$ , sendo este valor maior que a densidade do grafite expandido utilizado neste trabalho. Portanto, o atraso de fase ocorreu na carga por esta ser menos densa que a carga de grafite.

Tabela 41: Médias dos valores de comprimento e largura dos aglomerados e diferenças de fase na carga com relação à matriz polimérica para os diferentes tipos carga no polipropileno.

Tipo de carga	Densidade ( $\text{g/cm}^3$ )	Comprimento (nm)	Largura (nm)	Diferença de fase na carga (grau)
Grafite	1,76	$180,2 \pm 62,4$	$143,5 \pm 48,6$	$-19,8 \pm 4,0$
Argila	2,70	$99,7 \pm 37,9$	$74,0 \pm 27,1$	$11,2 \pm 1,8$
Dióxido de Titânio	4,23	$50,3 \pm 13,4$	$37,8 \pm 7,1$	$16,7 \pm 3,2$

Alguns autores chamam atenção para o mecanismo de surgimento da imagem de contraste de fases em polímeros e nanocompósitos, atribuindo avanços de fase para regiões em que o módulo de elasticidade é maior ou nas quais há cadeias poliméricas mais densas. Tamayo<sup>20</sup>, por exemplo, fez um estudo teórico-experimental sobre a influência do módulo de elasticidade no contraste de fases entre polipropileno e mica, observando ainda, que os resultados dependem da relação de *set point* ( $r_{sp}$ ). Raghavan e co-autores<sup>110</sup>, fizeram a mesma observação utilizando blendas de Poliestireno (PS) e Polibutadieno (PB) apontando que o atraso de sinal ocorre na fase menos rígida, no caso o PB. Magonov e co-autores<sup>24</sup> mostraram imagens de contraste fases de superfícies contendo Polietileno (PE) de alta e baixa densidade em que os maiores valores de sinal de fase ocorreram sobre o PE de alta densidade, que é também o mais rígido. Outros trabalhos também reforçam a ideia

da possibilidade de se obter a imagem de fase de uma superfície devido a presença de elementos com diferentes módulos de elasticidade, tanto para polímeros<sup>25, 111</sup>, como para nanocompósitos<sup>105, 112, 113</sup>.

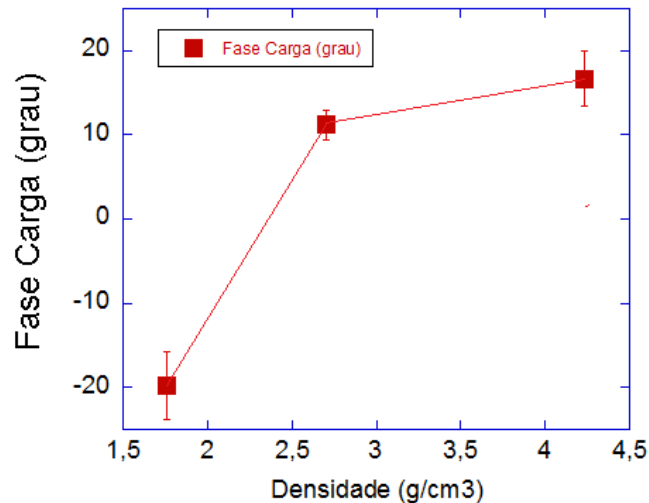


Figura 40: Médias dos deslocamentos de fase na carga com relação à matriz, para os diferentes tipos de carga no polipropileno.

#### 4.2.4. Criação e Incremento de Canais de Corrente Elétrica em Função do Teor do Grafite

Para estudar a influência do teor de grafite na criação de canais de corrente elétrica nos nanocompósitos de polipropileno, foram utilizadas amostras com diferentes teores de carga (2, 10 e 20 %p) na matriz polimérica. Tais amostras foram obtidas pelo processo de extrusão, injetadas e depois ultramicrotomadas para realização das microscopias. As microscopias de força atômica foram realizadas no modo de contato, no qual foram obtidas imagens do mapeamento dos canais de corrente elétrica proveniente da superfície das amostras concomitantemente com as imagens de topografia. As amostras foram submetidas a uma diferença de potencial elétrico de 8 V enquanto o microscópio realizava a varredura.

As Figuras 41a e 41b apresentam as imagens de topografia e do mapeamento dos canais de corrente elétrica proveniente da superfície de uma amostra de polipropileno com 2% de grafite. Na última imagem, que possui área de



25  $\mu\text{m}^2$ , se observam dois canais de corrente elétrica (pontos brancos) que, de acordo com o perfil da Figura 31c, apresentam valores de aproximadamente 160 pA.

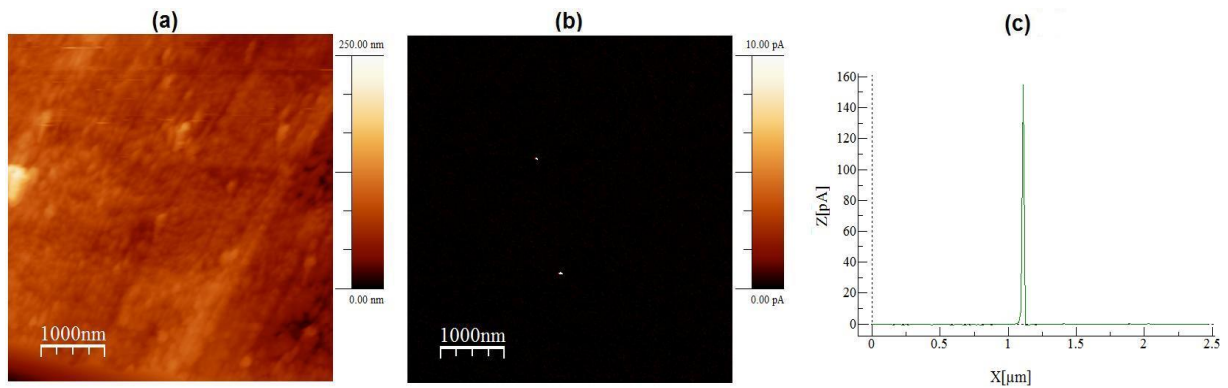


Figura 41: Imagens de AFM da topografia em (a) e do mapeamento de corrente elétrica em (b) da amostra de polipropileno com 2% de grafite. Em (c), um perfil traçado sobre um dos canais de corrente elétrica mostrados em (b).

Para a amostra de polipropileno com 10% de grafite, são observados cinco canais de corrente elétrica em uma área de 25  $\mu\text{m}^2$  (Figura 42b), cujos valores são de aproximadamente 250 pA, conforme o perfil da Figura 42c.

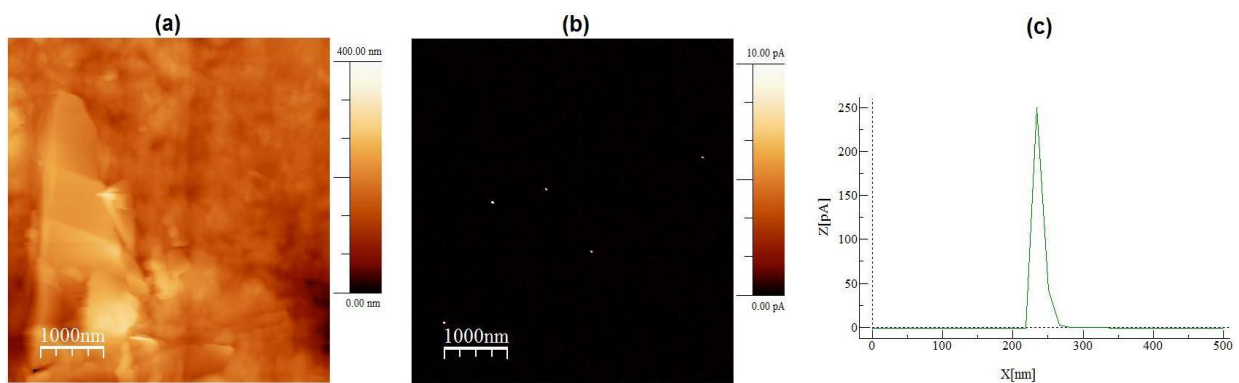


Figura 42: Imagens de AFM da topografia em (a) e do mapeamento dos canais de corrente elétrica em (b) da amostra de polipropileno com 10% de grafite. Em (c), um perfil traçado sobre um dos canais de corrente elétrica mostrados em (b).

Para a amostra de polipropileno com 20% de grafite, os resultados mostram um grande aumento na quantidade de canais de corrente elétrica em uma área de 25  $\mu\text{m}^2$ , representados pelas áreas brancas na Figura 43b, e seus valores chegaram a 10 nA, como pode ser visto no perfil da Figura 43c.

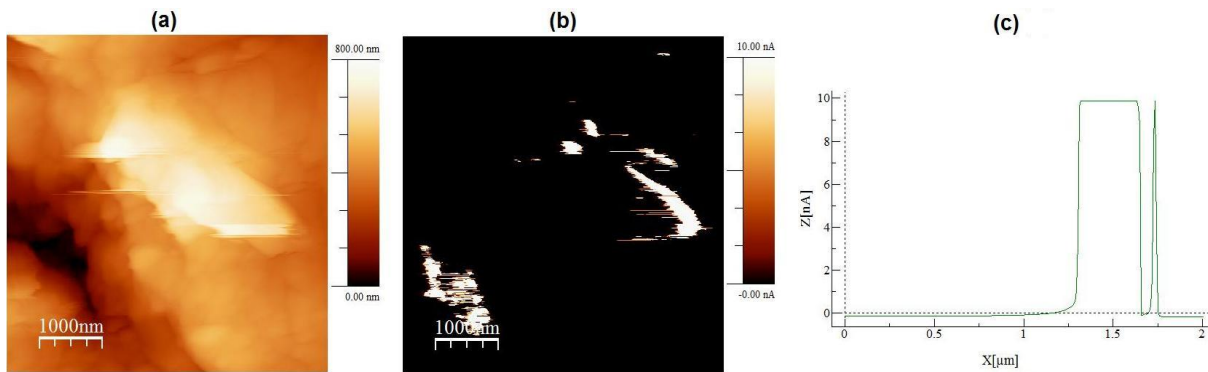


Figura 43: Imagens de AFM da topografia em (a) e do mapeamento de corrente elétrica em (b) da amostra de polipropileno com 20% de grafite. Em (c), um perfil traçado sobre um dos canais de corrente elétrica mostrados em (b).

Os resultados obtidos induzem a concluir que com o aumento do teor de grafite nos nanocompósitos, aumenta a quantidade de canais e seus valores de corrente elétrica. Porém, é importante salientar que uma boa distribuição das cargas de grafite na matriz polimérica colabora para a passagem de corrente elétrica. Isso explica o mecanismo de surgimento dos canais de corrente elétrica na amostra de polipropileno com 2% de grafite e deixa em aberto o problema das outras amostras. É possível que para as amostras com 10% e 20% de grafite, uma grande quantidade de placas de grafite estejam conectadas e formem caminhos eletrônicos, uma vez que o grafite apresenta baixa densidade, quando comparado a matriz polimérica, e ocupa grande parte do volume da amostra. Isso pode explicar o grande salto no valor de corrente elétrica da amostra com 20% de grafite.

Knite<sup>91</sup>, como já citado anteriormente, utilizou a mesma técnica para investigar a mudança nas propriedades elétricas de nanocompósitos de poliisopreno com negro de fumo. Neste trabalho, observou que com adição da carga na matriz polimérica, surgem canais que favorecem a passagem de corrente eletrônica pela amostra. Observou também que com o aumento do teor da carga, ocorreu um aumento do número de canais por unidade de área e os valores de corrente elétrica sofrem incrementos em cada canal. Luo e co-autores<sup>114</sup> também utilizaram o AFM para mapear os caminhos condutivos em nanocompósitos metal-isolante, nos quais



observam um grande salto no valor de corrente elétrica quando o teor metálico atingiu o limite de percolação.

### **4.3. MICROSCOPIA DE FORÇA ATÔMICA DOS NANOCOMPÓSITOS DE POLIESTIRENO**

#### **4.3.1. Morfologia e Contraste de Fase em Função do Teor de Grafite**

Para estudar a influência do teor de grafite na morfologia dos nanocompósitos de poliestireno, foram utilizadas amostras com diferentes teores de carga (2, 5, 10 e 20 %p) na matriz polimérica. Tais amostras foram obtidas pelo processo de extrusão, injetadas e depois ultramicrotomadas para realização das microscopias. As microscopias de força atômica foram realizadas no modo de contato, no qual foram obtidas imagens topográficas e de força lateral das amostras. Além disso, foi realizada a microscopia eletrônica de transmissão de cada amostra para verificar a igualdade na morfologia observada pelas técnicas de microscopia. As Figuras 44a, 44c e 44e apresentam as imagens topográficas de microscopia de força atômica das amostras de poliestireno com 2%, 5% e 10% de grafite e suas respectivas imagens de microscopia eletrônica de transmissão são apresentadas nas Figuras 44b, 44d e 44f. A partir da observação das imagens constata-se um aumento nas dimensões dos aglomerados com o aumento do teor de grafite na matriz polimérica. As médias dos valores de comprimento e largura para amostra com 2% de grafite foram de  $(720,0 \pm 546,5)$  nm e  $(498,6 \pm 331,1)$  nm, respectivamente. Tais resultados mostram que mesmo para um baixo percentual de carga na matriz de poliestireno, há grandes aglomerados de grafite. Para a amostra com 5% de grafite os resultados foram de  $(3401,0 \pm 1458,0)$  nm para o comprimento e  $(1852,0 \pm 739,0)$  nm para a largura, mostrando que a matriz de poliestireno não consegue separar as lamelas de grafite com eficiência durante o processamento extrusivo, uma vez que para este baixo percentual de grafite na mistura (5%) os aglomerados ficaram com dimensões de ordem micrométrica.

Para a amostra com 10% de grafite as médias dos valores foram de  $(4368,0 \pm 2664,0)$  nm para o comprimento e  $(2280,0 \pm 1308,0)$  nm para a largura. Para a amostra com 20% de grafite as médias dos comprimentos e larguras foram de  $(6679,0 \pm 2539,0)$  nm e  $(3946,0 \pm 2112,0)$  nm, respectivamente. Esses resultados relativos ao estudo da influência do teor de grafite na morfologia dos nanocompósitos de poliestireno estão resumidos na Tabela 5, e mostram a tendência das partículas de grafite ficarem aglomeradas com o aumento do seu teor na mistura. A Figura 45 apresenta uma imagem de microscopia de força atômica da amostra de poliestireno com 20% de grafite, na qual se observa aglomerados com comprimentos acima de 10  $\mu\text{m}$ .

Tabela 5: Médias dos valores de comprimento, largura e área dos aglomerados para os diferentes teores de grafite na matriz de poliestireno.

Teor de grafite (%)	Comprimento (nm)	Largura (nm)	Área ( $\text{nm}^2$ )
2	$720,0 \pm 546,5$	$498,6 \pm 331,1$	$3,06 \times 10^5 \pm 4,10 \times 10^5$
5	$3401,0 \pm 1458,0$	$1852,0 \pm 739,0$	$2,18 \times 10^6 \pm 1,28 \times 10^6$
10	$4368,0 \pm 2664,0$	$2280,0 \pm 1308,0$	$4,67 \times 10^6 \pm 2,83 \times 10^6$
20	$6679,0 \pm 2539,0$	$3946,0 \pm 2112,0$	$6,62 \times 10^6 \pm 2,55 \times 10^6$

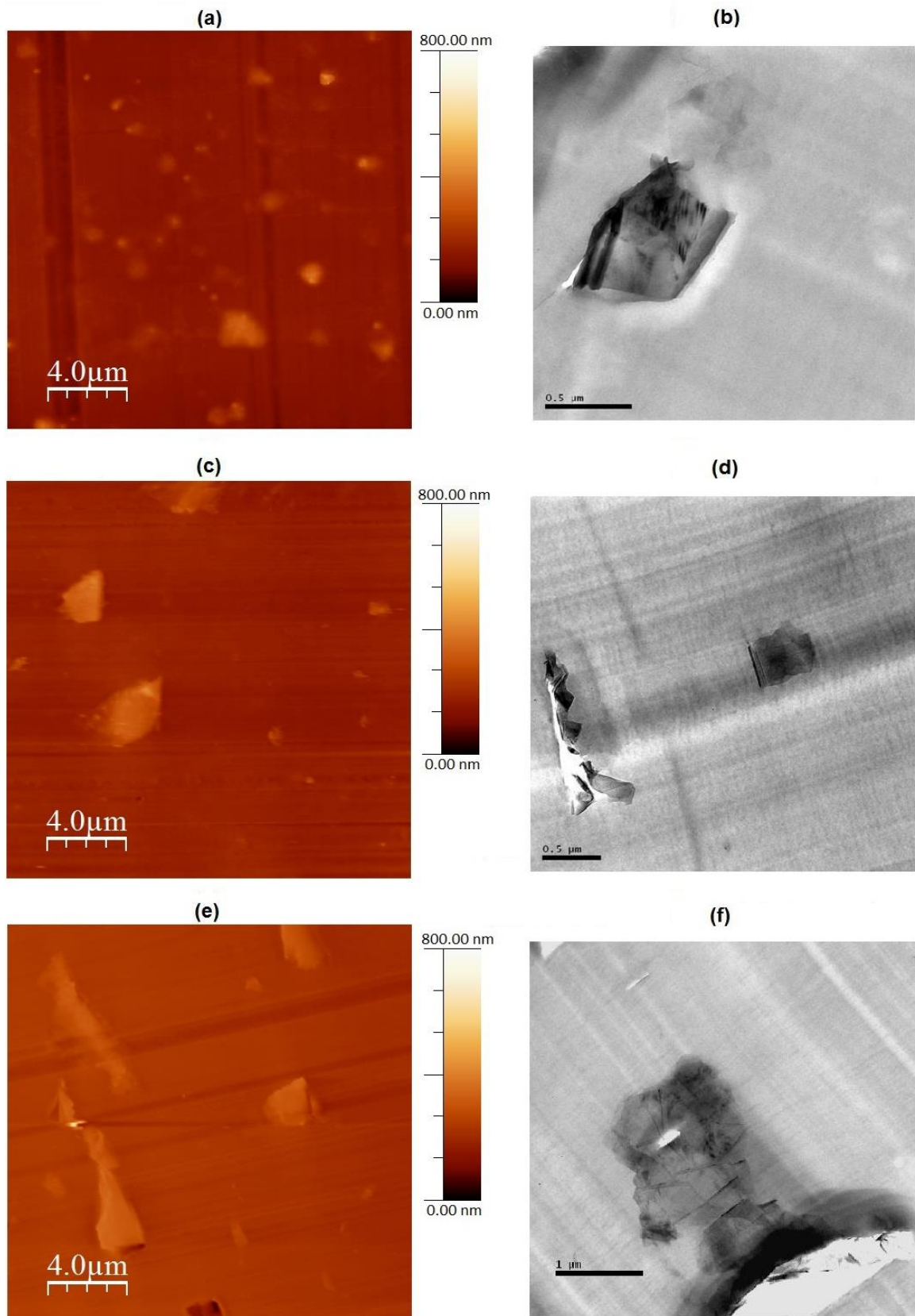


Figura 44: Em (a), (c) e (e) imagens topográficas de AFM e em (b), (d) e (f) as respectivas imagens de microscopia eletrônica de transmissão das amostras de poliestireno com 2%, 5% e 10% de grafite, respectivamente.

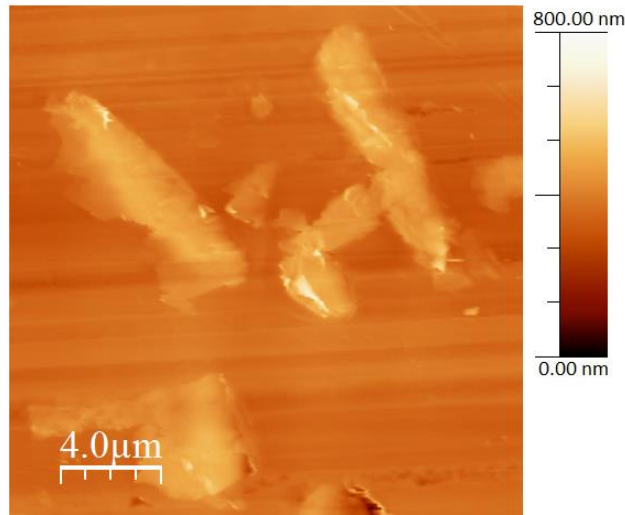


Figura 45: Imagem de AFM da topografia da amostra de poliestireno com 20% de grafite.

Os resultados obtidos mostram que com o aumento do teor de grafite de 2% para 5%, as médias dos comprimentos e larguras praticamente quadruplicou. Já para os percentuais de grafite acima de 5%, o aumento nas dimensões dos aglomerados mostrou um comportamento linear, como pode ser visto no gráfico de comprimento e largura dos aglomerados em função do teor de grafite (Figura 46a).

Também foram realizadas as medidas das áreas superficiais expostas das cargas de grafite. Os resultados mostrados no gráfico da Figura 46b apontam a mesma tendência observada para as medidas de comprimento e largura. Observa-se também, que já no teor de 5% de grafite, a média dos valores das áreas aumenta em uma ordem de grandeza, o que também ocorre com as medidas lineares, conforme os dados da Tabela 5.

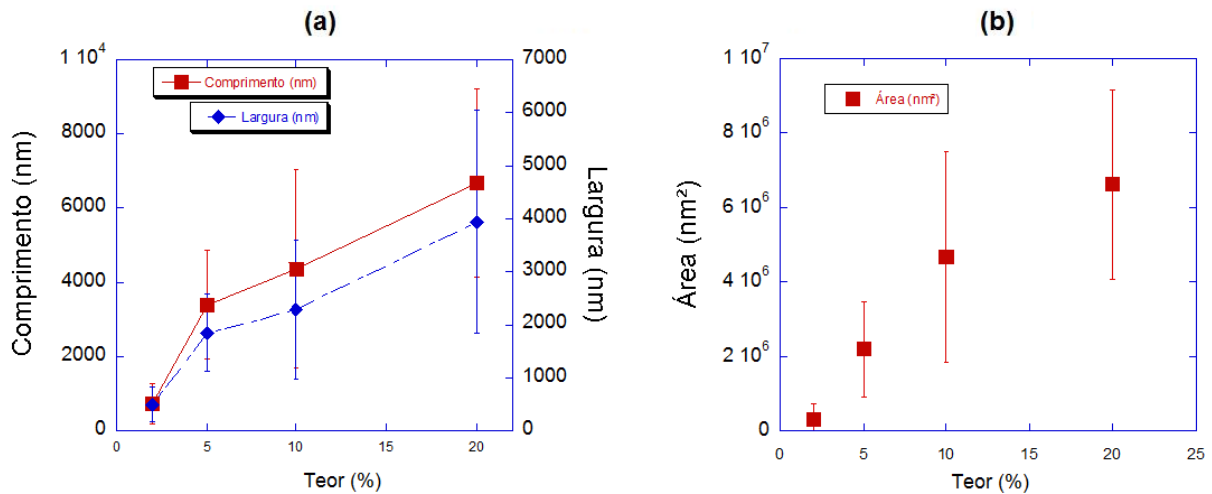


Figura 46: Em (a) comprimento e largura e em (b) área dos aglomerados em função do teor de grafite na matriz de poliestireno.

Ainda, como já havia sido feito nas amostras de polipropileno com grafite, realizou-se as microscopias de força lateral das amostras de poliestireno com grafite, de modo a verificar se as diferenças das propriedades superficiais da carga e do polímero podem ser contrastadas. Sendo assim, a imagem de microscopia de força lateral do poliestireno puro (Figura 47b) não apresentou diferenças significativas que deem indícios de outro elemento na superfície da amostra. As diferenças de sinal apresentadas no perfil da Figura 47d são devidas as irregularidades topográficas da superfície analisada, que podem ser observadas na imagem topográfica da Figura 47a e ainda no perfil traçado sobre esta última (Figura 47c).

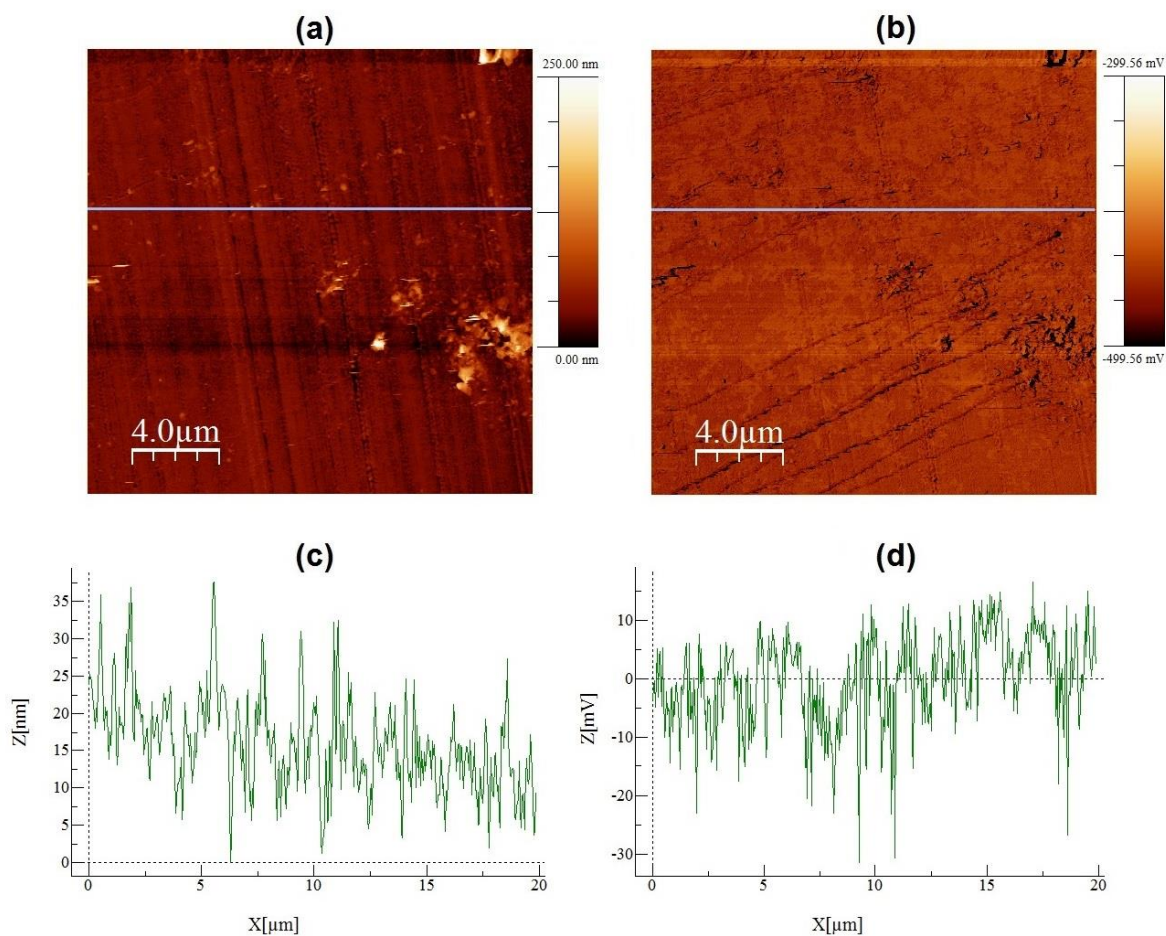


Figura 47: Em (a) imagem topográfica de AFM da superfície de poliestireno puro e em (b) a respectiva imagem de microscopia de força lateral. Em (c) e (d), perfis traçados sobre as imagens de (a) e (b).

Para a amostra de poliestireno com 2% de grafite, a imagem de topografia (Figura 48a) apresenta alguns pontos brancos com formas irregulares, elevados e bem dispersos na superfície, parecidos com os da Figura 44a. Na imagem de microscopia de força lateral desta amostra (Figura 48b), os mesmos pontos aparecem na cor preta e apresentam sinal de deflexão de cerca de -10 mV com relação ao polímero, como observado na Figura 48d que é um perfil traçado sobre a imagem da Figura 48b. Portanto, tais pontos são as cargas de grafite adicionadas a matriz polimérica.



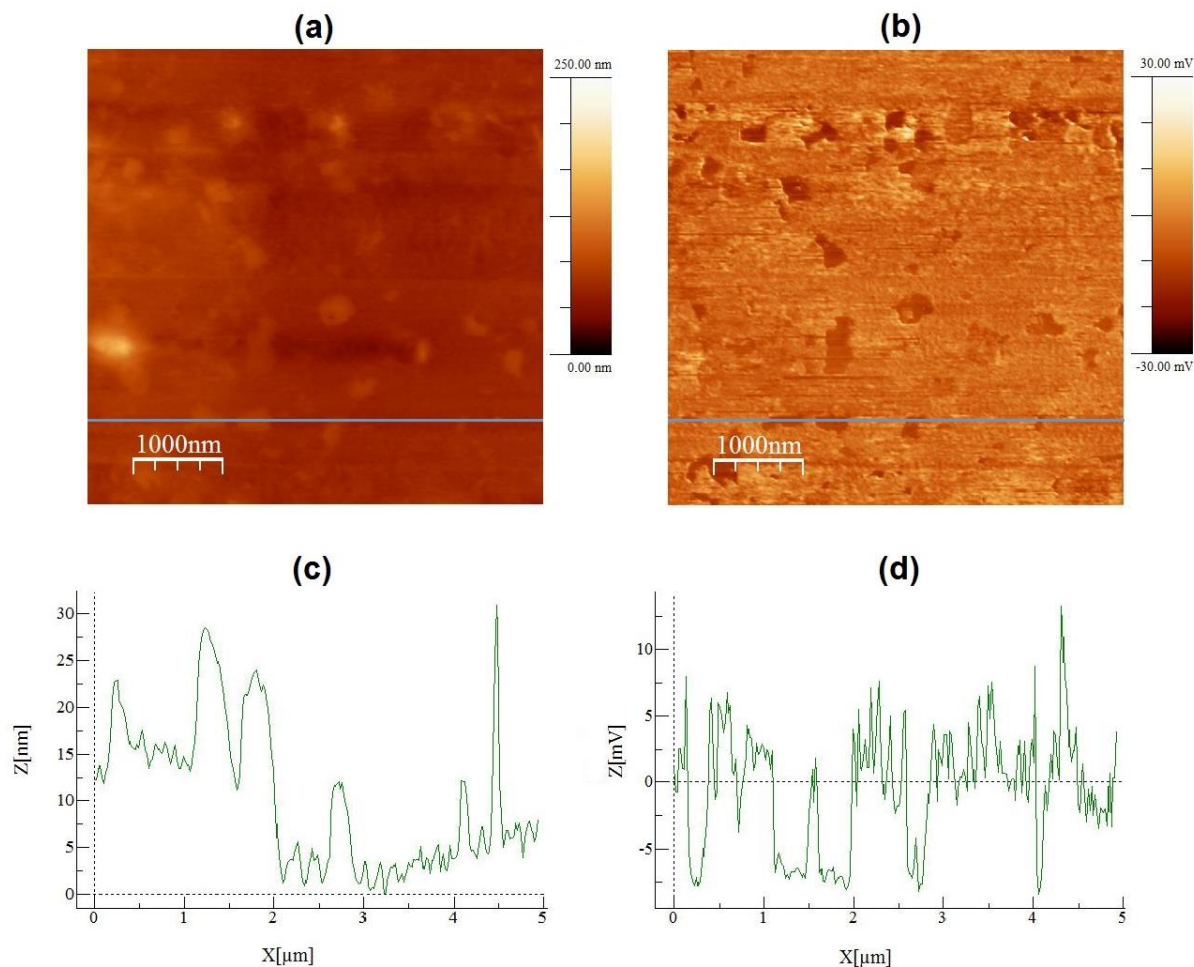


Figura 48: Em (a) imagem topográfica de AFM da amostra de poliestireno com 2% de grafite e em (b) a respectiva imagem de microscopia de força lateral. Em (c) e (d), perfis traçados sobre as imagens de (a) e (b), respectivamente.

Os resultados obtidos para as amostra de poliestireno com 10% e 20% de grafite são similares aos obtidos para a amostra de 2%. Nas imagens de topografia das amostras de poliestireno com 10% e 20% de grafite (Figuras 49a e 50a), se observa grandes aglomerados de cor branca e bem elevados sobre a superfície do polímero, que aparecem na cor preta nas suas respectivas imagens de microscopia de força lateral (Figuras 49b e 50b). Nos perfis traçados sobre estas imagens, as diferenças nos sinais de deflexão entre as cargas e o polímero chegam a -20 mV, como observado nos perfis das Figuras 49d e 50d. Tais resultados reafirmam que por meio da microscopia de força lateral é possível distinguir as cargas de grafite da matriz polimérica, como já havia sido constatado quando as cargas de grafite estavam presentes na matriz de polipropileno.

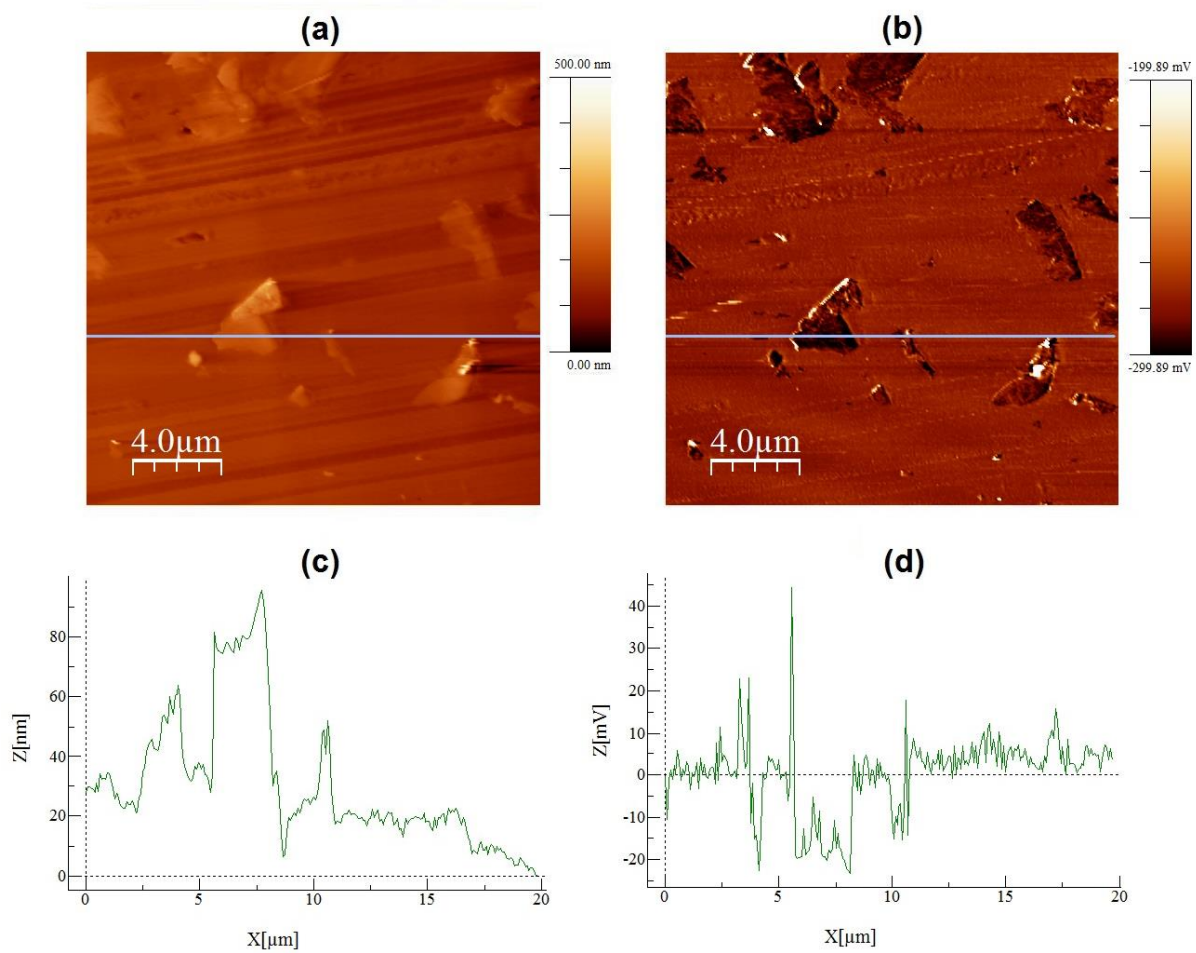


Figura 49: Em (a) imagem topográfica de AFM da amostra de poliestireno com 10% de grafite e em (b) a respectiva imagem de microscopia de força lateral. Em (c) e (d), perfis traçados sobre as imagens de (a) e (b), respectivamente.



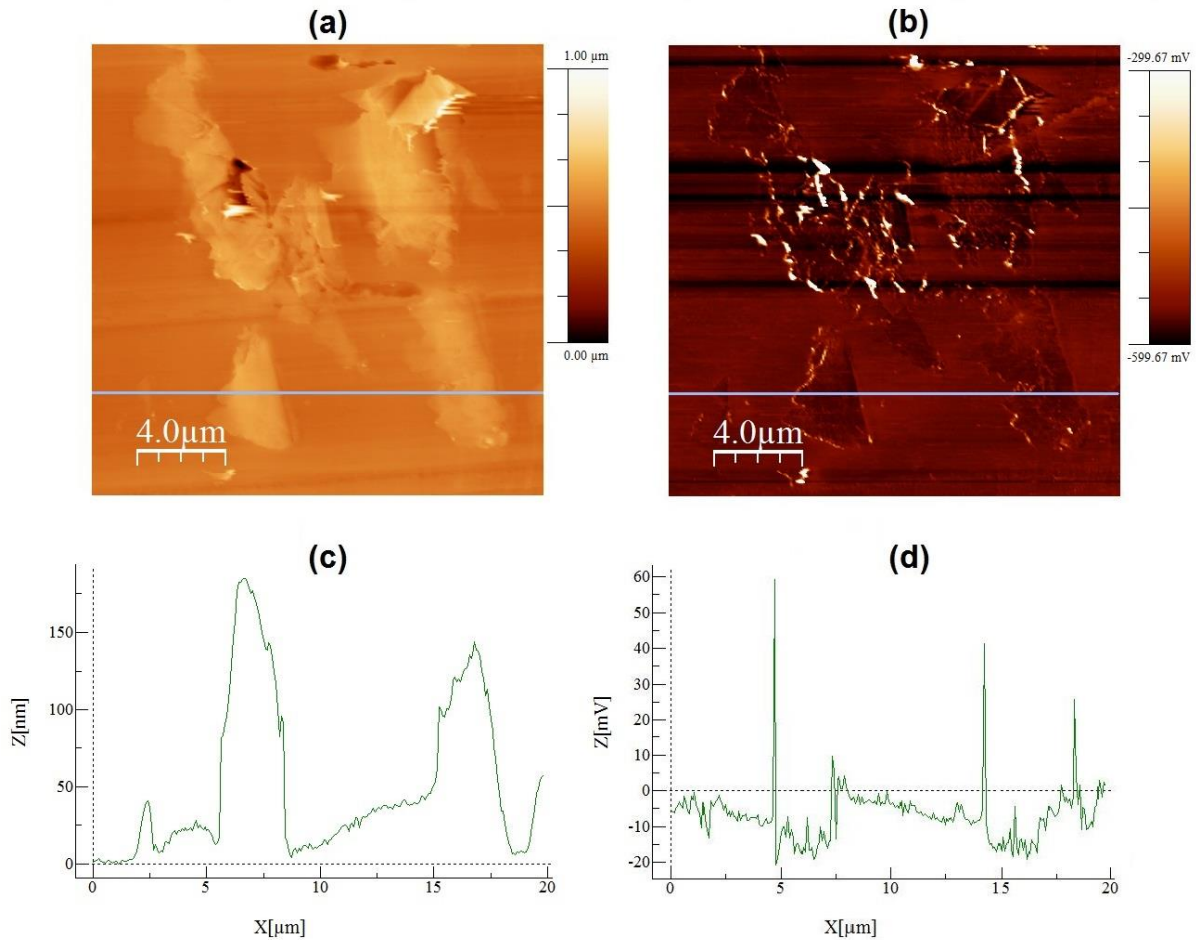


Figura 50: Em (a) imagem topográfica de AFM da amostra de poliestireno com 20% de grafite e em (b) a respectiva imagem de microscopia de força lateral. Em (c) e (d), perfis traçados sobre as imagens de (a) e (b), respectivamente.

#### 4.4. MORFOLOGIA DOS NANOCOMPÓSITOS DE GRAFITE NAS DIFERENTES MATRIZES POLIMÉRICAS

Ao comparar os resultados obtidos para os nanocompósitos de grafite nas diferentes matrizes poliméricas utilizadas neste trabalho (polipropileno e poliestireno), se observa que no polipropileno as dimensões adotadas pelos aglomerados são muito menores que no poliestireno, para todos os teores de grafite. Os resultados relativos ao estudo da influência do teor de grafite na morfologia dos nanocompósitos de polipropileno e poliestireno estão na Tabela 6. Tais resultados mostram que para o teor de 2% de grafite as dimensões dos aglomerados no poliestireno são pelo menos quatro vezes maiores que no polipropileno. Para o teor

de 5% de grafite, as dimensões dos aglomerados no poliestireno são mais de nove vezes maiores que no polipropileno. Já para o teor de 10% de grafite os aglomerados no poliestireno são, no máximo, três vezes maiores que no poliestireno. Comparando os resultados para 20% de grafite nas diferentes matrizes, observa-se uma aproximação nos valores das dimensões dos aglomerados. Tais análises podem ser realizadas a partir dos gráficos da Figura 49 que permitem comparar os valores dos comprimentos e larguras dos aglomerados nos dois polímeros para cada teor de grafite.

Tabela 6: Médias dos valores de comprimento e largura dos aglomerados para os diferentes teores de grafite nas matrizes de polipropileno e poliestireno.

Teor de grafite (%)	Comprimento no polipropileno (nm)	Comprimento no poliestireno (nm)	Largura no polipropileno (nm)	Largura no poliestireno (nm)
2	180,2 ± 62,4	720,0 ± 546,5	143,5 ± 48,6	498,6 ± 331,1
5	374,5 ± 75,0	3401,0 ± 1458,0	195,8 ± 40,0	1852,0 ± 739,0
10	1480,4 ± 360,6	4368,0 ± 2664,0	897,6 ± 325,2	2280,0 ± 1308,0
20	8060,8 ± 1093,3	6679,0 ± 2539,0	4709,5 ± 693,3	3946,0 ± 2112,0

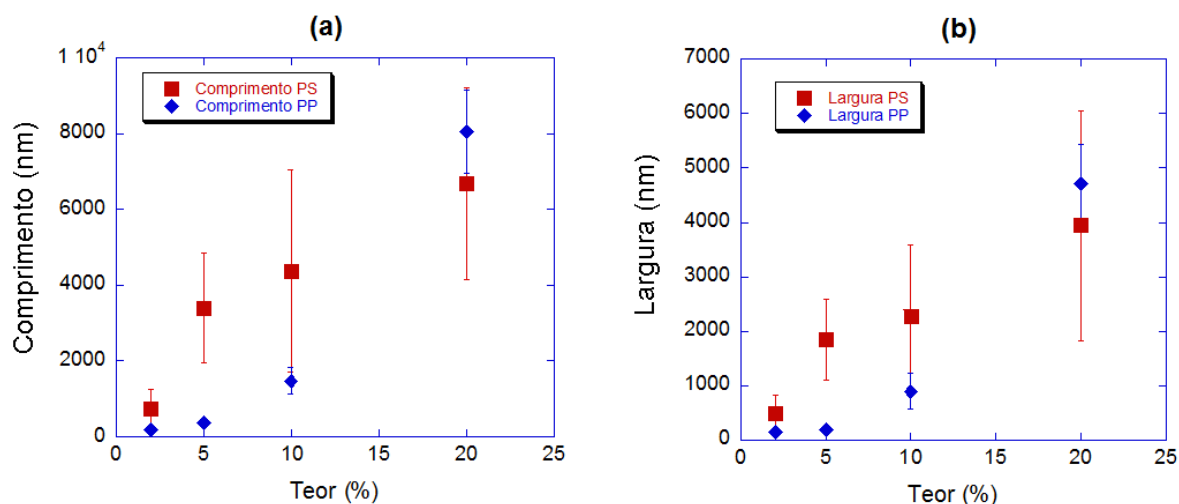


Figura 51: Comprimento (a) e largura (b) dos aglomerados em função do teor de grafite nas matrizes de poliestireno (PS) e polipropileno (PP).

As medidas das áreas superficiais expostas das cargas de grafite também foram realizadas. Os resultados apontam a mesma tendência observada para as medidas de comprimento e largura, sendo importante observar que como a área

depende do quadrado das dimensões lineares, as diferenças nas médias foram maiores. Por exemplo, para o teor de 2% de grafite a média das áreas dos aglomerados no poliestireno é quase doze vezes maior que no polipropileno. Para o teor de 5% de grafite, a média das áreas no poliestireno é quase sessenta e três vezes maior que no polipropileno. Já para o teor de 10% de grafite as áreas dos aglomerados no poliestireno são aproximadamente trinta e duas vezes maiores que no polipropileno e para o teor de 20% de grafite também se observa uma aproximação nos valores das médias das áreas, sendo que essas são apenas cinco vezes maiores no poliestireno. Tais análises foram realizadas através dos dados da Tabela 7, e a partir dos quais se obteve o gráfico das médias das áreas superiores em função do teor de grafite nas matrizes de polipropileno e poliestireno (Figura 52).

Tabela 7: Médias dos valores das áreas superiores dos aglomerados para os diferentes teores de grafite nas matrizes de polipropileno e poliestireno.

Teor de grafite (%)	Área no polipropileno (nm)	Área no poliestireno (nm)
2	$2,55 \times 10^4 \pm 1,50 \times 10^4$	$3,06 \times 10^5 \pm 4,10 \times 10^5$
5	$3,47 \times 10^4 \pm 1,52 \times 10^4$	$2,18 \times 10^5 \pm 1,28 \times 10^5$
10	$1,47 \times 10^5 \pm 6,24 \times 10^4$	$4,67 \times 10^5 \pm 2,83 \times 10^5$
20	$1,32 \times 10^6 \pm 8,49 \times 10^5$	$6,62 \times 10^5 \pm 2,55 \times 10^5$

As diferenças nos valores médios das dimensões dos aglomerados de grafite podem ser explicadas pelas diferenças reológicas dos dois polímeros no estado fundido; o poliestireno apresenta viscosidade mais baixa que o polipropileno no estado fundido. Portanto essa é uma explicação para fato de o polipropileno ter apresentado maior potencial para quebrar as partículas de grafite durante o processamento.

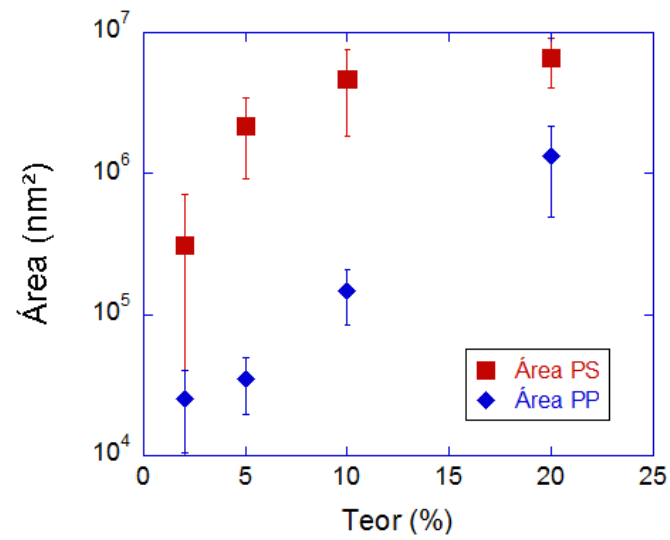


Figura 52: Área exposta dos aglomerados em função do teor de grafite nas matrizes de poliestireno (PS) e polipropileno (PP).

## 5. CONCLUSÕES

No presente trabalho, foi utilizada a técnica de microscopia de força atômica no modo contato intermitente para caracterizar as morfologias adotadas por partículas de grafite e argila submetidas a ultrasonificação em diferentes intervalos de tempo, e as morfologias e deslocamentos de fase de nanocompósitos de polipropileno com diferentes cargas (grafite, argila e dióxido e titânio) e em diferentes teores, para o grafite e a argila. Com a mesma técnica, porém no modo de contato, foram realizadas medidas de corrente elétrica em nanocompósitos de polipropileno e grafite, a caracterização morfológica dos nanocompósitos de poliestireno e grafite e as microscopias de força lateral dos nanocompósitos de grafite nas diferentes matrizes poliméricas. Os resultados obtidos permitem as seguintes conclusões:

O microscópio de força atômica permitiu a caracterização morfológica das partículas de grafite, argila e dos nanotubos de dióxido de titânio antes de serem misturados às matrizes poliméricas. A partir daí, pode-se observar pelas imagens de AFM que o aumento do intervalo de tempo de ultrasonificação promoveu a quebra e/ou separação das micropartículas de grafite e conseqüente diminuição de pelo menos uma de suas dimensões até a escala nanométrica, devido ao cisalhamento constante das partículas em dispersão. Portanto, a técnica de AFM se mostrou uma ferramenta de extrema valia para caracterização dimensional de nanopartículas, uma vez que foram observadas partículas de grafite e argila com alturas de unidades de nanômetros.

Por AFM e MET, foi possível observar que o aumento do teor de carga nas matrizes de polipropileno e poliestireno deixa aglomeradas as partículas de grafite, estas que chegam a ter tamanhos de ordem micrométrica após a mistura extrusiva.

Tal fato pode ser explicado pelo grande volume específico do grafite se comparado aos volumes específicos das matrizes poliméricas e pela tendência termodinâmica das partículas se agregarem.

A mudança da matriz polimérica muda a morfologia adotada pelas partículas de grafite nos nanocompósitos. Os tamanhos maiores das partículas de grafite na matriz de poliestireno são explicados pelas diferenças reológicas dos dois polímeros no estado fundido. Sendo o polipropileno mais viscoso que o poliestireno, o primeiro apresenta maior potencial para quebrar e separar os aglomerados de grafite por cisalhamento.

Observou-se por AFM, que o aumento do teor de grafite e de argila na matriz de polipropileno provoca uma redução no sinal de fase sobre a carga. Tal resultado era inesperado, pois o deslocamento de fase deve-se a diferenças de propriedades elásticas de cada material e não de sua quantidade ou volume na matriz. Mesmo assim, o modo de fase do microscópio de força atômica se mostrou uma técnica de extrema valia para diferenciar as cargas (argila, grafite e nanotubos de dióxido de titânio) da matriz de polipropileno, pois detecta diferenças associadas a propriedades mecânicas de uma superfície de forma pontual e com resolução nanométrica, de modo que foi possível verificar diferenças nos sinais de fase sobre as cargas. Os nanotubos de dióxido de titânio apresentaram o maior valor de deslocamento de fase, sendo esta a carga mais densa (e provavelmente a mais rígida) utilizada neste trabalho. Os menores valores de contraste de fase foram apresentados pelas cargas de grafite, as menos densas e mais macias.

Observou-se que com o aumento do teor de grafite na matriz de polipropileno, aumenta a quantidade de canais condutivos por unidade de área no nanocompósito, bem como seus respectivos valores de corrente elétrica. Tal aumento pode ser explicado pelo fato de as placas de grafite estarem conectadas e formem caminhos eletrônicos, quando em grandes percentuais na matriz polimérica. Assim, o AFM no modo condutivo se mostrou uma técnica interessante para o mapeamento de caminhos condutivos em escala nanométrica.

A microscopia de força lateral também se mostrou uma técnica interessante para análise de nanocompósitos, pois permitiu a distinção e observação da morfologia das cargas de grafite nas matrizes de polipropileno e poliestireno.

A partir de todas as conclusões supramencionadas, conclui-se que o microscópio de varredura por sonda, operando como microscópio de força atômica é uma poderosa ferramenta para caracterização de nanopartículas e nanocompósitos, uma vez que permite a visualização de partículas com dimensões de ordem nanométrica, permite sondar pontualmente as propriedades mecânicas e elétricas de uma superfície e, conseqüentemente, permite distinguir diferentes fases em materiais multicomponentes, sendo tudo isso com alta resolução.

## 6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Valadares, Eduardo de Campos. Aplicações da Física Quântica: do Transistor à Nanotecnologia/ Eduardo de Campos Valadares, Alair S. Chaves, Esdras Garcia Alves. - 1ª edição - São Paulo: Editora Livraria da Física, 2005. – (Temas Atuais).
2. Zanette, S. I.; *Introdução à Microscopia de Força Atômica*; Livraria da Física, São Paulo, 2010.
3. Bonnel, D.; *Scanning Probe Microscopy and Spectroscopy: Theory, Techniques and Applications*; Wiley-VHC Verlag GmbH, Weinheim, 2001.
4. Sarid, D.; *Scanning Force Microscopy and Its Application*; Springer, Berlin, 1992.
5. Wiesendanger, R.; *Scanning Probe Microscopy and Spectroscopy*; Cambridge University Press, Cambridge, 1994.
6. Binnig, G.; Rohrer, H.; Gerber, C.; Weibel, E.; Surface Studies by Scanning Tunneling Microscopy, *Phys. Rev. Lett.* **1982**, 49, 57.
7. Binnig, G.; Quate, C. F.; Gerber, C.; Atomic Force Microscope, *Phys. Rev. Lett.* **1986**, 56, 930.
8. Eaton, P.; West, P.; *Atomic Force Microscopy*; Oxford University Press, Oxford, 2010.
9. Carpick, R. W.; Salmeron, M.; Scratching the Surface: Fundamental Investigations of Tribology with Atomic Force Microscopy, *Chem. Rev.* **1997**, 97, 1163.
10. Cannara, R. J.; Brukman, M. J.; Cimatú, K.; Sumant, A. V.; Baldelli, S.; Carpick, R. W.; Nanoscale Friction Varied by Isotopic Shifting of Surface Vibrational Frequencies, *Science* **2007**, 318 (5851), 780.
11. *Agilent Technologies 5500 Scanning Probe Microscope Users Guide*, disponível em [www.charfac.umn.edu/instruments/5500\\_Users\\_Guide.pdf](http://www.charfac.umn.edu/instruments/5500_Users_Guide.pdf) (acesso em 22/11/2015).
12. Rugar, D.; Mamin, H. J.; Guethner, P.; Lambert, S. E.; Stern, J. E.; McFadyen, I.; Yogi, T.; Magnetic force microscopy: General principles and application to longitudinal recording media, *J. Appl. Phys.* **1990**, 68, 1169.



13. Porthun, S.; Abelmann, L.; Lodder, C.; Magnetic Force Microscopy of Thin Media for High-Density Magnetic Recording, *J. Magn. Magn. Mater.* **1998**, 182, 238.
14. Melitz, W.; Shen, J.; Kummel, A. C.; Lee, S.; Kelvin Probe Force Microscopy and Its Application, *Surf. Sci. Rep.* **2011**, 66, 1.
15. Takahashi, T.; Ono, S.; Tip-to-Sample Distance dependence of an Electrostatic Force in KFM Measurements, *Ultramicroscopy* **2004**, 100, 287.
16. Bhushan, B.; *Handbook of Micro/Nanotribology*, CRC Press, Boca Raton, 1999.
17. DeVecchio, D.; Bhushan, B.; Localized Surface Elasticity Measurements Using an Atomic Force Microscope, *Rev. Sci. Instrum.* **1997**, 68(12), 4498.
18. Anczykowski, B.; Kruger, D.; Babcock, K. L.; Fuchs, H.; Basic Properties of Dynamic Force Spectroscopy with the Scanning Force Microscope in Experiment and Simulation, *Ultramicroscopy* **1996**, 66, 251.
19. Tamayo, J.; Garcia, R.; Deformation, Contact Time, and Phase Contrast in Tapping Mode Scanning Force Microscopy, *Langmuir* **1996**, 12(18), 4430.
20. Tamayo, J.; Garcia, R.; Effects of elastic and inelastic interactions on phase contrast images in tapping-mode scanning force microscopy, *Appl. Phys. Lett.* **1997**, 71(16), 2394.
21. Gotsmann, B.; Seidel, C.; Anczykowski, B.; Fuchs, H.; Conservative and dissipative tip-sample interaction forces probed with dynamic AFM, *Phys. Rev. B* **1999**, 60, 11051.
22. Berquand, A.; Marezan, P.; Laval, J.; Influence of volume and surface properties on phase contrast in tapping mode atomic force microscopy, *Surf. Sci.* **2003**, 523, 125.
23. *Park AFM Imaging Mode . Phase Imaging / Phase Detection Microscopy (PDM)*, disponível em [www.parkafm.com/index.php/products/modes-options/park-afm-modes/imaging-modes](http://www.parkafm.com/index.php/products/modes-options/park-afm-modes/imaging-modes) (acesso em 22/11/2015).
24. Magonov, S. N.; Elings, V.; Whangbo, M. H.; Phase Imaging and Stiffness in Tapping-Mode Atomic Force Microscopy, *Surf. Sci.* **1997**, 375, 385.
25. Bar, G.; Thomann, Y.; Brandsch, .; Cantow, H. -J.; Whangbo, M. -H.; Factors Affecting the Height and Phase Images in Tapping Mode Atomic Force Microscopy. Study of Phase-Separated Polymer Blends of Poly(ethene-costyrene) and Poly(2,6-dimethyl-1,4-phenylene oxide), *Langmuir* **1997**, 13, 3807.

26. Kuwahara, Y.; Muscovite Surface Structure Imaged by Fluid Contact Mode AFM, *Phys. Chem. Miner.*, **1999**, 26, 198.
27. Thostenson, E.; Li, C.; Chou, T.; Nanocomposites in Context, *J. Comp. Sci. Tech.* **2005**, 65, 491.
28. Schmidt, D.; Shah, D.; Giannelis, E.P.; New Advances in Polymer/Layered Silicate Nanocomposites, *Cur. Op. Sol. St. Mat. Sci.* **2002**, 6, 205.
29. Luo, J.J.; Daniel, I.M.; Characterization and Modeling of Mechanical Behavior of Polymer/Clay Nanocomposites, *Compos. Sci. Technol.* **2003**, 63, 1607.
30. Hussain, F.; Hojjati, M.; Okamoto, M.; Polymer-matrix Nanocomposites, Processing, Manufacturing, and Application: An Overview, *J. Comp. Materials*, **2006**, 40, 1511.
31. Park, C.; Park, O.; Lim, J.; Kim, H.; The Fabrication of Syndiotactic Polystyrene/Organophilic Clay Nanocomposites and Their Properties, *Polymer* **2001**, 42, 7465.
32. Alexandre, M.; Dubois, P.; Polymer-Layered Silicate Nanocomposites: Preparation, Properties and Uses of a New Class of Materials, *Mater. Sci. Eng. Rep.* **2000**, 28, 1.
33. Gorga, R.E.; Cohen, R.E.; Toughness Enhancements in Poly(Methyl Methacrylate) by Addition of Oriented Multiwall Carbon Nanotubes, *J. Polym. Sci. B* **2004**, 42, 2690.
34. Jiang, H.; Kakkar, A. K.; An Alternative Route Based on Acid-Base Hydrolytic Chemistry to NLO Active Organic-Inorganic Hybrid Materials for Second-Order Nonlinear Optics, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, 121, 3657.
35. Burke, N. A. D.; Stöver, H. D. H.; Dawson, F. P.; Magnetic Nanocomposites: Preparation and Characterization of Polymer-Coated Iron Nanoparticles, *Chem. Mater.* **2002**, 14, 4752.
36. Sertchook, H.; Avnir, D.; Submicron Silica/Polystyrene Composite Particles Prepared by a One-Step Sol-Gel Process, *Chem. Mater.* **2003**, 15, 1690.
37. Hsiue, G. H.; Liu, Y. L.; Liao, H. H.; Flame-Retardant Epoxy Resins: An Approach From Organic-Inorganic Hybrid Nanocomposites, *J. Polym. Sci.* **2001**, 39, 986.
38. Ou, Y.; Yang, F.; Yu, Z. Z.; A New Conception on the Toughness of Nylon 6/Silica Nanocomposite Prepared via In Situ Polymerization, *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.* **1998**, 36, 789.
39. Zhu, J.; Uhl, F. M.; Morgan, A. B.; Wilkie, C. A.; Studies on the Mechanism by Which the Formation of Nanocomposites Enhances Thermal Stability, *Chem. Mater.* **2001**, 13, 4649.

40. Qi, L.; Cölfen, H.; Antonietti, M.; Synthesis and Characterization of CdS Nanoparticles Stabilized by Double-Hydrophilic Block Copolymers, *Nano Lett.* **2001**, *1*, 61.
41. Morais, P. C.; Azevedo, R. B.; Rabelo, D.; Lima, E. C. D.; Synthesis of Magnetite Nanoparticles in Mesoporous Copolymer Template: A Model System for Mass-Loading Control, *Chem. Mater.* **2003**, *15*, 2485.
42. Du, H.; Cao, Y.; Bai, Y.; Zhang, P.; Qian, X.; Wang, D.; Li, T.; Tang, X.; Photovoltaic Properties of Polymer/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Polymer Heterostructured Microspheres *J. Phys. Chem. B* **1998**, *102*, 2329.
43. Trindade, T.; O'Brien, P.; Pickett, N.; Nanocrystalline Semiconductors: Synthesis, Properties, and Perspectives, *Chem. Mater.* **2001**, *13*, 3843.
44. Meulenkamp, E. A.; Synthesis and Growth of ZnO Nanoparticles, *J. Phys. Chem. B* **1998**, *102*, 5566.
45. Trindade, T.; Esteves, A. C. C.; Synthetic Studies on II/VI Semiconductor Quantum Dots, *Curr. Opin. Solid State Mater. Chem.* **2002**, *6*, 347.
46. Fogg, D. E.; Radzilowski, L. H.; Dabbousi, B. O.; Scrock, R. R.; Thomas, E. L.; Bawendi, M. G.; Fabrication of Quantum Dot-Polymer Composites: Semiconductor Nanoclusters in Dual-Function Polymer Matrices with Electron-Transporting and Cluster-Passivating Properties, *Macromolecules* **1997**, *30*, 8433.
47. Trindade, T.; Neves, M. C.; Barros, A. M. V.; Preparation and Optical Properties of CdSe/Polymer Nanocomposites, *Scr. Mater.* **2000**, *43*, 567.
48. Esteves, A. C. C.; Monteiro, O. C.; Barros-Timmons, A. M. V.; Boemare, C.; Soares, M. J.; Monteiro, T.; Trindade, T.; Optical Properties of the Synthetic Nanocomposites SiO<sub>2</sub>/CdS/Poly(styrene-co-maleic anhydride) and SiO<sub>2</sub>/CdS/Poly(styrene-co-maleimide), *J. Nanosci. Nanotechnol.* **2002**, *2*, 177.
49. Bershtein, V. A.; Egorova, L. M.; Yakushev, P. N.; Pissis, P.; Sysel, P.; Brozova, L.; Molecular Dynamics in Nanostructured Polyimide–Silica Hybrid Materials and Their Thermal Stability, *J. Polym. Sci. Part B* **2002**, *40*, 1056.
50. Fornes, T. D.; Paul, D. R.; Crystallization Behavior of Nylon 6 Nanocomposites, *Polymer* **2003**, *44*, 3945.
51. Oriakhi, C. O.; Polymer Nanocomposition Approach to Advanced Materials, *J. Chem. Educ.* **2000**, *77*, 1138.
52. Walt, D. R.; Fleming, M. S.; Mandal, T. K.; Nanosphere–Microsphere Assembly: Methods for Core–Shell Materials Preparation, *Chem. Matter.* **2001**, *13*, 2210.

53. Giannelis, E. P.; Wuthenow, M.; Hilton, D.; Philips, S. H.; Flammability Properties of Polymer-Layered-Silicate Nanocomposites. Polypropylene and Polystyrene Nanocomposite, *Chem. Mater.* **2000**, *12*, 1866.
54. Pan, Y.X.; Yu, Z.; Ou, Y; Hu, G.; A New Process of Fabricating Electrically Conducting Nylon 6/Graphite Nanocomposites via Intercalation Polymerization, *J. Polym. Sci. Part B* **2000**, *38*, 1626.
55. Celzard, A.; Furdin, G.; Mareche, J.; McRae, E.; Anisotropic Percolation in an Epoxy - Graphite Disc Composite, *Sol. St. Commun.* **1994**, *92*, 377.
56. Chen, G.H.; Wu, D.J.; and Weng, W.G.; Preparation of Polymer/Graphite Conducting Nanocomposite by Intercalation Polymerization, *J. App. Pol. Sci.* **2001**, *82*, 2506.
57. Ferreira, C. I.; Preparação e Caracterização de Nanocompósitos PP/Grafite Esfoliado. Tese de Doutorado, UFRGS. Porto Alegre – 2012.
58. Corcuera, V. C.; Pardini, L. C.; Garcia, E. C.; Prado, A. C.; Caracterização Térmica de Materiais Obtidos por Compactação de Grafite Expandido, *Rev. Bras. Aplic. Vác.*, **2010**, *29*, 47.
59. Macedo, N. G.; Estudo e Desenvolvimento de Grafite Como Agente Ant-Chama para PVC, Dissertação de Mestrado, USP. Ribeirão Preto – 2011.
60. Carastan, D. J.; Demarquett, N. R.; Polystyrene/Clay Nanocomposites, *Int. Mat. Rev.*, **2007**, *52*, 345.
61. Paiva, L. B.; Morales, A. R.; Guimarães, T. R.; Propriedades Mecânicas de Nanocompósitos de Polipropileno e Montmorilonita Organofílica, *Pol. Cien. Tec.*, **2006**, *16*, 136.
62. Santos, K. S.; Efeito das Condições de Processo Sobre a Morfologia de Nanocompósitos de Polipropileno com Argilas Organofílicas. Tese de Doutorado, UFRGS. Porto Alegre – 2011.
63. Dal Castel, C.; Estudo Comparativo na Obtenção de Nanocompósitos de Polipropileno/Montmorilonita Utilizando Diferentes Rotas de Síntese. Tese de Doutorado, UFRGS. Porto Alegre – 2012.
64. Carli, L. N.; Nanocompósitos Poliméricos Biodegradáveis à Base de Poli(Hidroxibutirato-co-Hidroxivalerato). Tese de Doutorado, UFRGS. Porto Alegre – 2012.
65. Neto, C. P.; Estudo Comparativo das Propriedades do Poliestireno Cristal e de seus Nanocompósitos. Tese de Doutorado, UFRGS. Porto Alegre – 2014.
66. Gonella, L. B.; Nanocompósitos de Poliamida 6 com Montmorilonitas e Xisto. Tese de Doutorado, UFRGS. Porto Alegre – 2007.

67. Silva, K. I. M.; Efeitos de Diferentes Tipos de Nanopartículas de Oxido de Titânio nas Propriedades de Nanocompósitos Fotodegradáveis Obtidos Via Polimerização In Situ. Dissertação de Mestrado, UFRGS. Porto Alegre – 2013.
68. Ren, L.; Li, Y.; Hou, J.; Zhao, X.; Pan, C.; Preparation and Enhanced Photocatalytic Activity of TiO<sub>2</sub> Nanocrystals with Internal Pores *Appl. Mat. Int.*, **2014**, 6, 1608.
69. Aranã, J.; Donã-Rodríguez, J. M.; Portillo-Carrizo, D.; Fernández-Rodríguez, C.; Pérez-Peña, J.; González Diaz, O.; Navío, J. A.; Macías, M.; Photocatalytic Degradation of Phenolic Compounds with New TiO<sub>2</sub> Catalyst, *Appl. Catal. B.*, **2010**, 100, 346.
70. Chauvet, O.; Forro, L.; Magnetic Properties of the Anatase Phase of TiO<sub>2</sub>, *Sol. Stat. Com.* **1995**, 93, 667.
71. Alvarez, P. M.; Jaramillo, J.; López-Pinheiro, F.; Plucinski, P. K.; Preparation and Characterization of Magnetic TiO<sub>2</sub> Nanoparticles and their utilization for the Degradation of Emerging Pollutants in Water, *Appl. Catal. B.*, **2010**, 100, 338.
72. Bolis, V.; Busco, C.; Ciarletta, M.; Distasi, C.; Erriquez, J.; Fenoglio, I.; Livraghi, S.; Morel, S.; Hydrophilic/Hydrophobic Features of TiO<sub>2</sub> Nanoparticles as a Function of Crystal Phase, Surface Area and Coating, in Relation to their Potential Toxicity in Peripheral Nervous System, *J. Col. Int. Sci.*, **2012**, 369, 28.
73. Chaudhari, S.; Shaikh, T.; Pandey, P.; A Review on Polymer TiO<sub>2</sub> Nanocomposites, *Int. J. Eng. Res. and Appl.*, **2013**, 3, 1386.
74. Ahmad, R.; Sardar, M.; TiO<sub>2</sub> Nanoparticles as an Antibacterial Agents Against E. coli, *Int. J. Inn. Res. In Sci. Eng. Tech.*, **2013**, 2, 3569.
75. Tao, P.; Li, Y.; Rungta, A.; Viswanath, A.; Gao, J.; Benicewicz, B. C.; Siegel, R. W.; Schadler, L. S.; TiO<sub>2</sub> Nanocomposites with High Refractive Index and Transparency, *J. Mat. Chem.*, **2011**, 21, 18623.
76. Liu, Y.; Lin, Z.; Zhao, X.; Tuan, C.; Moon, K.; Yoo, S.; Jang, M.; Wong, C.; High Refractive Index and Transparent Nanocomposites as Encapsulant for High Brightness LED Packaging, *IEE Trans. Comp. Pack. And Manuf. Tech*, **2014**, 4, 1125.
77. Baghery, P.; Farzam, M.; Mousavi, A. B.; Hosseini, M.; Ni-TiO<sub>2</sub> Nanocomposite Coating with High Resistance to Corrosion and Wear, *Surf. And Coat.*, **2010**, 204, 3804.
78. Abdel Aal, A.; Hard and Corrosion Resistant Nanocomposite Coating for Al Alloy, *Mat. Sci. Eng.*, **2008**, 474, 181.
79. Ali, N. A.; Noori, F. T. M.; Gas Barrier Properties of Biodegradable Polymer Nanocomposites Films, *Chem. Mat. Res.*, **2014**, 6, 44.

80. Alberton, J.; Martelli, S. M.; Fakhouri, F. M. Soldi, V.; Mechanical and Moisture Barrier Properties of Titanium Dioxide Nanoparticles and Halloysite Nanotubes Reinforced Polylactic Acid (PLA), *Mat. Sci. Eng.*, **2014**, 64, 012010.
81. Overney, R.M.; Dinelli, F.; Buenviaje, C.; Glass Transition Measurements on Heterogeneous Surfaces, *Thin Solid Films* **2001**, 396, 138.
82. Gray, T.; Overney, R. M.; Killgore, J.; Luo, J.; Jen, A. K. Y.; Molecular Mobility and Transitions in Complex Organic Systems Studied by Shear Force Microscopy, *Nanotechnology* **2007**, 18, 2007.
83. Kajiyama, T.; Tanaka, K.; Takahara, A.; Effect of Polydispersity on Surface Molecular Motion of Polystyrene Film, *Macromolecules* **1997**, 30, 6626.
84. Kajiyama, T.; Tanaka, K.; Satomi, N.; Takahara, A.; Surface Relaxation Process of Monodisperse Polystyrene Film Based on Lateral Force Microscopic Measurements, *Macromolecules* **1998**, 31, 5150.
85. Gladfelter W. L.; Hammerschidt, J. A.; Probing Polymer Viscoelastic Relaxations with Temperature-Controlled Friction Force Microscopy, *Macromolecules* **1999**, 32, 3360.
86. Ge, S.; Pu, Y.; Zhang, W.; Rafailovich, M.; Sokolov, J.; Buenviaje, C.; Buckmaster, R.; Overney, R. M.; Shear Modulation Force Microscopy Study of Near Surface Glass Transition Temperatures, *Phys. Rev. Lett.* **2000**, 85, 2340.
87. Overney, R.M.; Dinelli, F.; Buenviaje C.; Luginbühl, R.; Glass and Structural Transitions Measured at Polymer Surfaces on the Nanoscale, *J. Therm. Analys. Calor.*, **2000**, 59, 205.
88. Kajiyama, T.; Tanaka, K.; Jiang, X.; Nakamura, K.; Takahara, A.; Effect of Chain End Chemistry on Surface Molecular Motion of Polystyrene Films, *Macromolecules* **1998**, 31, 5148.
89. Sills, S.; Overney, R. M.; Chau, W.; Lee, V. Y.; Miller, R. D.; Interfacial Glass Transition Profiles in Ultrathin, Spin Cast Polymer Films, *J. Chem. Phys.* **2004**, 120, 5334.
90. Pu, Y.; Ge, S.; Rafailovich, M.; Sokolov, J.; Surface Transitions by Shear Modulation Force Microscopy, *Langmuir* **2001**, 17, 5865.
91. Knite, M.; Teteris, V.; Polyakov, B.; Erts, D.; Electric and Elastic Properties of Conductive Polymeric Nanocomposites on Macro- and Nanoscales, *Mat. Sci. Eng. C* **2002**, 19,15.
92. Planès, J.; Houze, F.; Chrétien, P.; Schneegans, O.; Conducting Probe Atomic Force Microscopy Applied to Organic Conducting Blends, *App. Phys. Lett.* **2001**, 79, 2993.

93. Lindsay, S.M.; Leatherman, G.; Durantini E. N.; Gust, D.; Moore, T. A.; Stone, S.; Zhou, Z.; Rez, P.; Liu, Y. Z.; Carotene as a Molecular Wire: Conducting Atomic Force Microscopy, *J. Phys. Chem. B* **1999**, 103, 4006.
94. Frisbie, D.; Wold, D.; Formation of Metal-Molecule-Metal Tunnel Junctions: Microcontacts to Alkanethiol Monolayers with a Conducting AFM Tip, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, 122, 2970.
95. Frisbie, D.; Wold, D.; Fabrication and Characterization of Metal-Molecule-Metal Junctions by Conducting Probe Atomic Force Microscopy, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, 123, 5549.
96. Salmeron, M.; Neubauer, G.; Folch, A.; Tomitori, M.; Ogletree, D. F.; Sautet, P.; Viscoelastic and Electrical Properties of Self-Assembled Monolayers on Au(111) Films *Langmuir*, 1993, 9, 3600.
97. Yanev, V.; Rommel, M.; Lemberger, M.; Petersen, S.; Amon, B.; Erlbacher, T.; Bauer, A. J.; Ryssel, H.; Paskaleva, A.; Weinreich, W.; Fachmann, C.; Heitmann, J.; Schroeder, U.; Tunneling Atomic-Force Microscopy as a Highly Sensitive Mapping Tool for the Characterization of Film Morphology in Thin High-k Dielectrics, *App. Phys. Lett.*, **2008**, 92, 252910-1.
98. Ferreira, Q.; Bernardo, G.; Charas, A.; Alcácer, L.; Morgado, J.; Polymer Light-Emitting Diode Interlayers Formation Studied by Current-Sensing Atomic Force Microscopy and Scaling Laws *J. Phys. Chem. C*, **2010**, 114, 572.
99. Semenikhin, O. A.; Byers, J. C.; Tamiasso-Martinhon, P.; Deslouis, C.; Pailleret, A.; Atomic Force Microscopy Studies of Carbon Nitride (CN<sub>x</sub>) Films Deposited on a Conducting Polymer Substrate, *J. Phys. Chem. C*, **2010**, 114, 18474.
100. Chen, Y.; Zhou, S.; Yang, H.; Gu, G.; Wu, L.; Preparation and Characterization of Nanocomposite Polyurethane, *J. Col. Int. Sci.*, **2004**, 279, 370.
101. Dubnikova, I. L.; Berezina, S. M.; Korolev, Yu. M.; Kim, G.-M.; Lomakin, S. M.; Morphology, Deformation Behavior and Thermomechanical Properties of Polypropylene/Maleic Anhydride grafted Polypropylene/Layered Silicate Nanocomposites, *J. Polym. Sci. Part B* **2007**, 105, 3834.
102. Achalla, P.; McCormick, J.; Hodge, T.; Moreland, C.; Esnault, P.; Karim, A.; Raghavam, D.; Characterization of Elastomeric Blends by Atomic Force Microscopy, *J. Polym. Sci. Part B* **2007**, 44, 492.
103. Alamo, R. G.; Lumata, L.; Tokumoto, T.; Steven, E.; Brooks, J.; Low Electrical Conductivity Threshold and Crystalline Morphology of Single-Walled Carbon Nanotubes - High Density Polyethylene Nanocomposites Characterized by SEM, Raman spectroscopy and AFM, *Polymer* **2007**, 48, 4751.

104. RUSSELL, P.; Batchelor, D.; Thornton, J. SEM and AFM: Complementary Techniques for High Resolution Surface Investigations, **Veeco Metrology Group**. [www.veeco.com/pdfs/appnotes/an46\\_semandafm\\_20.pdf](http://www.veeco.com/pdfs/appnotes/an46_semandafm_20.pdf)
105. Adhikari, R.; Atomic Force Microscopy of Polymer/Layered Silicate Nanocomposites (PLSNs): A Brief Overview, *Macromol. Symp.*, **2013**, 327, 10.
106. Yalcin, B.; Cakmak, M.; The Role of Plasticizer on the Exfoliation and Dispersion and Fracture Behavior of Clay Particles in PVC Matrix: A Comprehensive Morphological Study, *Polymer*, **2004**, 45, 6623.
107. Ploehm, H. J.; Liu, C.; Quantitative Analysis of Montmorillonite Platelet Size by Atomic Force Microscopy, *Ind. Eng Chem. Res.*, **2006**, 45, 7025.
108. White, H.; Fenton, J.; AFM and TEM Studies of Polymer Nanocomposite Materials, *Microscopy and Analysis* **2003**, 4, 09.
109. Motomatsu, M.; Nie, H. Y.; Mizutami, W.; Tokumoto, H.; Local Properties of Phase-Separated Polymer Surfaces by Force Microscopy, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **1994**, 33, 3775.
110. Raghavan, D.; Gu, X.; Nguywen, T.; VanLandingham, M.; Karim, A.; Mapping Polymer Heterogeneity Using Atomic Force Microscopy Phase Imaging and Nanoscale Indentation, *Macromolecules* **2000**, 33, 2573.
111. Magonov, S. N.; Reneker, D. H.; Characterization of Polymer Surfaces with Atomic Force Microscopy, *Annu. Rev. Mater. Sci.* **1997**, 27, 175.
112. Ganguly, A.; De Sarkar, M.; Bhowmick, A. K.; Morphological Mapping and Analysis of Poly[styrene-*b*-(ethylene-co-butylene)-*b*-styrene] and its Clay Nanocomposites by Atomic Force Microscopy, *J. Polym. Sci. Part B* **2007**, 45, 52.
113. Chafidz, A.; Ali, I.; Mohsin, M. E. A.; Elleithy, R.; Al-Zahrani, S.; Atomic Force Microscopy, Thermal, Viscoelastic and Mechanical Properties of HDPE/CaCO<sub>3</sub> nanocomposites, *J. Polym. Res.*, **2012**, 19, 9860.
114. Luo, E. Z.; Xu, J. B.; Wu, W.; Wilson, I. H.; Zhao, B.; Yan, X.; Identifying Conducting Phase from the Insulating Matrix in Percolating Metal-Insulator Nanocomposites by Conducting Atomic Force Microscopy, *Appl. Phys. A.*, **1998**, 66, 1171.