

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

**“ESFOLIAÇÃO E FUNCIONALIZAÇÃO DE NANOFOLHAS DE
MoS₂: DESENVOLVIMENTO DE NOVOS MATERIAIS
ELASTOMÉRICOS”**

Rodrigo de Souza Penha Fiel*

Tese apresentada como parte dos requisitos
para obtenção do título de DOUTOR EM
CIÊNCIAS, área de concentração: FÍSICO-
QUÍMICA

Orientador: Prof. Dr. Edson Roberto Leite

*** Bolsista FAPESP**

**São Carlos - SP
2021**

FOLHA DE APROVAÇÃO



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS

Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia
Programa de Pós-Graduação em Química

Folha de Aprovação

Defesa de Tese de Doutorado do candidato Rodrigo de Souza Penha Fiel, realizada em 30/09/2021.

Comissão Julgadora:

Prof. Dr. Edson Roberto Leite (UFSCar)

Prof. Dr. Caio Marcio Paranhos da Silva (UFSCar)

Profa. Dra. Sandra Andrea Cruz (UFSCar)

Prof. Dr. Cleocir José Dalmaschio (UFES)

Profa. Dra. Juliana da Silva Bernardes (CNPEM)

"Ninguém pode construir em teu lugar as pontes que precisarás passar para atravessar o rio da vida. Ninguém, exceto tu, só tu. Existem, por certo, atalhos sem número, e pontes, e semideuses que se oferecerão para levar-te além do rio, mas isso te custaria a tua própria pessoa: tu te hipotecarias e te perderias. Existe no mundo um único caminho por onde só tu podes passar. Aonde leva? Não perguntes, siga-o!"

Friedrich Nietzsche. “Assim falou Zaratustra”.

“As maiores almas são capazes dos maiores vícios, como também das maiores virtudes, e os que só andam muito devagar podem avançar bem mais, se continuarem sempre pelo caminho reto, do que aqueles que correm e dele se afastam”.

René Descartes. “O discurso do método”.

AGRADECIMENTOS

Agradeço à minha esposa Taciane Azevedo e os meus filhos Joaquim e Helena pela paciência e compreensão durante essa jornada de pesquisa e estudos. Vocês foram meu esteio durante momentos de incerteza. Obrigado pelo amor, apoio incondicional e por acreditar em mim.

Agradeço meus pais, Luiz e Vera, e minha irmã Camilla por todo apoio e por todo investimento em minha qualificação e também por compreender esta fase da vida que estou passando.

Sou muito grato ao meu orientador, o professor Edson R. Leite por ter aceitado me orientar e pela confiança no projeto. Agradeço pela transmissão do seu conhecimento e por me fazer uma pessoa mais evoluída cientificamente.

Gostaria de agradecer as pessoas que foram muito importantes durante essa caminhada: ao professor Cleocir Dalmaschio pela amizade e por ter me dado a oportunidade de trabalhar junto com você durante minha iniciação científica. Durante esses anos pude aprender muito sobre redação de artigos e caracterizações. Ao Ricardo H. Gonçalves por ser a pessoa que me motivou a realizar um doutorado e por acreditar em mim quando trabalhamos juntos. Obrigado pelas conversas, sugestões e críticas.

Sou imensamente grato à professora Ingrid Barcellos do LNLS pelas conversas, pela ajuda inestimável na revisão de manuscritos e confecção de figuras. Agradeço por toda a ajuda e conselhos que você me deu durante a minha trajetória na pós-graduação.

Gostaria de agradecer a todos os professores, professoras e colaboradores, amigos e amigas do LIEC e do DQ/UFSCar por proporcionar um ambiente agradável de trabalho e pela infraestrutura disponível.

Ao LNNano-CNPEM pela disponibilidade e infraestrutura fornecida para caracterizações.

Agradeço às secretárias do PPGQ-UFSCar pela disponibilidade em cada solicitação ou dúvida. Meu muito obrigado.

À Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP), por meio do Processo 2016/20493-0, por acreditar no projeto e conceder a bolsa.

Aos meus amigos Carlos Yanke e Guilherme Canella pela amizade; às minhas amigas Larissa Freitas, Tairine Azevedo, Marina Junqueira e Debora Lorenzi pela amizade e por sempre confiarem em mim.

LISTA DE ABREVIATURAS, SIGLAS E SÍMBOLOS

MoS ₂	Fórmula química do dissulfeto de molibdênio
PB	Polibutadieno
f-MoS ₂	dissulfeto de molibdênio funcionalizado
MEK	Metil-etil cetona
TMD	Dicalcogenetos de metais de transição
Pa	Pascal
LPE	Esfoliação em fase líquida
DFT	Teoria do funcional da densidade
T_g	Temperatura de transição vítrea
E	Modulo de Young
σ	Tensão de cisalhamento
ε	Deformação
CVD	Deposição química a vapor
ΔG_{mix}	Variação da energia livre de Gibbs de mistura
ΔH_{mix}	Variação da entalpia de mistura
ΔS_{mix}	Variação da entropia de mistura
T	Temperatura
γ_s	Energia superficial do solvente
γ_{NS}	Energia superficial da nanofolha
T_{NS}	Espessura das nanofolhas
ϕ	Fração volumétrica
NMP	N-metil pirrolidona
NMS	N-metil-succinimida
J	Joule
m ²	Metro quadrado
AFM	Microscopia de força atômica
δ	Deformação da nanofolha
Δz_{piezo}	Deslocamento do piezotubo
Δz_c	Deflexão do cantilever do AFM
ν	Coefficiente de Poisson
N	Newton
TEM	Microscopia eletrônica de transmissão
SEM	Microscopia eletrônica de varredura
XPS	Espectroscopia fotoeletrônica de raios-X
TGA	Análise termogravimétrica
Mw	Massa molar do polímero
I	Grau de inchamento
f-MoS ₂ /PB	Nanocompósito elastomérico
wt%	Concentração em massa

LISTA DE TABELAS

TABELA 5. 1 – Percentual em massa de PB nas nanofolhas f-MoS ₂ obtidas por TGA.	36
TABELA 5. 2 - Modos vibracionais ativos no Raman do bulk MoS ₂ e das nanofolhas f-MoS ₂ .	39
TABELA 5. 3 - Módulo de Young e alongação na ruptura das borrachas PB e f-MoS ₂ /PB.	50
TABELA 5. 4 - Grau de inchamento em MEK e em tolueno das borrachas PB e dos nanocompósitos f-MoS ₂ /PB.	53
TABELA 5. 5 - Formulação do NBR.	55
TABELA 5. 6 - Formulação do FKM.	55
TABELA 5. 7 - Parâmetros de análise de variância para o inchamento das borrachas em MEK.	57
TABELA 5. 8 - Parâmetros de análise de variância para o inchamento das borrachas em tolueno.	57

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1. 1 - a) Estrutura do grafeno. b) estrutura dos TMDs ^[24]	2
FIGURA 1. 2 - Modelos estruturais ilustrando a funcionalização do MoS ₂ com tio ^[27]	3
FIGURA 1. 3 - Moléculas que podem ser utilizadas para funcionalização do MoS ₂ ^[30] ...	3
FIGURA 2. 1 - Curva de tensão-deformação típica de um material elastomérico ^[46]	8
FIGURA 2. 2 - Representação esquemática do processo de inchamento: a) borracha não vulcanizada. b) borracha vulcanizada.....	10
FIGURA 2. 3 - Estrutura esquemática de um polímero reticulado ^[56]	10
FIGURA 2. 4 - Procedimento de esfoliação do grafeno por clivagem micromecânica ^[59]	12
FIGURA 2. 5 - a) Esquema de montagem do cristal no suporte de pirâmide contendo epóxi. b) alinhamento do inserto de diamante para esfoliar o cristal e c) vista geral do sistema de esfoliação. HOPG (Highly Ordered Pyrolytic Graphite) é a sigla para Grafite Pirolítico Altamente Orientado ^[60]	12
FIGURA 2. 6 - Esquema de esfoliação utilizando um moinho de três rolos ^[61]	13
FIGURA 2. 7 - a) Desenho esquemático do arranjo de síntese de MoS ₂ por CVD. b) Processo de crescimento das nanofolhas de MoS ₂ no substrato de silício ^[64]	14
FIGURA 2. 8 - Imagem de SEM de nanofolhas de MoS ₂ após o processo de CVD ^[65] . 15	
FIGURA 2. 9 - Esquema do mecanismo de intercalação iônica ^[70]	16
FIGURA 2. 10 - Critérios na escolha de um bom solvente para LPE ^[72]	17
FIGURA 2. 11 - Mecanismo de auto oxidação do NMP ^[77]	19
FIGURA 2. 12 – Imagens de microscopia mostrando nanofolhas suspensas em um grid de calibração de SiO ₂ . a) Imagem de SEM mostrando grafeno suspenso na forma de viga duplamente presa. b) Imagem de AFM mostrando MoS ₂ suspenso na forma de tambor circular ^[82]	20
FIGURA 2. 13 - Ilustração esquemática do mecanismo de nanoindentação para medidas de propriedades mecânicas de nanofolhas de MoS ₂ ^[82]	21
FIGURA 2. 14 - Curvas de força-deformação de MoS ₂ obtidas através de nanoindentação utilizando AFM ^[82]	23
FIGURA 2. 15 - Esquema de possibilidades de funcionalização do MoS ₂ ^[30]	24

FIGURA 2. 16 - Esquema de funcionalização covalente. (i) MoS_2 com defeitos de vacância de enxofre e (ii) MoS_2 funcionalizado com grupos R de tióis empregados ^[86] .	25
FIGURA 2. 17 - Funcionalização covalente do MoS_2 por iodetos ^[87] .	25
FIGURA 2. 18 - Representação esquemática da funcionalização covalente de 2D- MoS_2 com acetatos metálicos ^[87] .	26
FIGURA 2. 19 - Ilustração esquemática da esfoliação do WSe_2 estabilizada por BSA e sua aplicação no tratamento fototérmico localizado de células cancerígenas ^[89] .	27
FIGURA 4. 1 - Esquema de síntese do f- MoS_2 em banho termostático.	30
FIGURA 4. 2 - Prensa utilizada para a vulcanização dos nanocompósitos f- MoS_2 /PB.	31
FIGURA 4. 3 - Máquina de ensaio de tração utilizada para os ensaios de tensão-deformação.	34
FIGURA 5. 1 - Dispersão coloidal de f- MoS_2 em tolueno sintetizados a 15°C, 30°C e 60°C (da esquerda para a direita).	35
FIGURA 5. 2 - Curvas de TGA em ar sintético do bulk MoS_2 e das nanofolhas f- MoS_2 T15, f- MoS_2 T30 e f- MoS_2 T60.	36
FIGURA 5. 3 - Difratoograma de raios-X do bulk MoS_2 (preto) e das nanofolhas f- MoS_2 T15 (vermelho), f- MoS_2 T30 (azul) e f- MoS_2 T60 (verde).	38
FIGURA 5. 4 - Espectros Raman do bulk MoS_2 (preto) e das nanofolhas f- MoS_2 T15 (vermelho), f- MoS_2 T30 (azul) e f- MoS_2 T60 (verde).	39
FIGURA 5. 5 - a) Estrutura atômica do bulk MoS_2 . b) movimentos moleculares de vibração do bulk MoS_2 . c) movimentos moleculares da monocamada do MoS_2 .	41
FIGURA 5. 6 - Espectros de XPS do Mo3d dos f- MoS_2 . (a) f- MoS_2 T15 (b) f- MoS_2 T30, (c) f- MoS_2 T60.	42
FIGURA 5. 7 - Espectros de XPS do C1s do PB e dos f- MoS_2 . (a) PB puro (b) f- MoS_2 T15 (c) f- MoS_2 T30, (d) f- MoS_2 T60.	42
FIGURA 5. 8 - Espectros de XPS do S2p dos f- MoS_2 . (a) f- MoS_2 T15 (b) f- MoS_2 T30, (c) f- MoS_2 T60.	43
FIGURA 5. 9 - Imagens de SEM do f- MoS_2 T15.	44
FIGURA 5. 10 - Imagens de SEM do f- MoS_2 T30.	44
FIGURA 5. 11 - Imagens de SEM do f- MoS_2 T60.	45
FIGURA 5. 12 - Imagem de AFM e medida da topografia dos flocos: a) f- MoS_2 T15, b) f- MoS_2 T30 e c) f- MoS_2 T60.	46

FIGURA 5. 13 - Fotografia do PB e dos nanocompósitos elastoméricos f-MoS ₂ /PB. a) PB puro, b) f-MoS ₂ T15/PB 10wt%, c) f-MoS ₂ T15/PB 20wt%, d) f-MoS ₂ T15/PB 40wt%, e) f-MoS ₂ T30/PB 10wt%, f) f-MoS ₂ T30/PB 20wt%, g) f-MoS ₂ T30/PB 40wt%, h) f-MoS ₂ T60/PB 10wt%, i) f-MoS ₂ T60/PB 20wt% e j) f-MoS ₂ T60/PB 40wt%.....	48
FIGURA 5. 14 - Curvas representativas de tensão-deformação dos nanocompósitos. a) f-MoS ₂ T15/PB, b) f-MoS ₂ T30/PB e c) f-MoS ₂ T60/PB.....	49
FIGURA 5. 15 - Relação entre modulo de Young e concentração de f-MoS ₂ T15, f-MoS ₂ T30 e f-MoS ₂ T60.....	50
FIGURA 5. 16 - Curvas de inchamento dos nanocompósitos elastoméricos em função da concentração de f-MoS ₂ . a) em MEK. b) em tolueno.....	52
FIGURA 5. 17 - a) Estrutura química do MEK, b) Estrutura química do tolueno.	54
FIGURA 5. 18 - Imagem de TEM dos nanocompósitos elastoméricos a) f-MoS ₂ T30/PB 40wt% e b) f-MoS ₂ T60/PB 40wt%.	56
FIGURA 5. 19 - (a) Imagem de TEM do nanocompósito f-MoS ₂ T60/PB 40wt%. Ilustrações esquemáticas de nanocompósitos f-MoS ₂ /PB: (b) proposta de interação entre matriz PB e f-MoS ₂ . (c) proposta interação entre matriz PB e f-MoS ₂ sintetizado sob diferentes temperaturas de banho de ultrassom.....	59

RESUMO

ESFOLIAÇÃO E FUNCIONALIZAÇÃO DE NANOFOLHAS DE MoS₂: DESENVOLVIMENTO DE NOVOS MATERIAIS ELASTOMÉRICOS. Materiais bidimensionais, como o MoS₂, têm sido extensivamente estudado nas últimas décadas devido as suas excelentes propriedades em eletrônica, eletrocatalise, ótica e mecânica. Um grande foco na pesquisa recente reside na modificação superficial da estrutura do MoS₂ por meio de funcionalização covalente ou não covalente visando o desenvolvimento de novos materiais funcionais. Dentro desta perspectiva, este trabalho inicialmente apresenta uma abordagem simples de esfoliação em fase líquida assistida por banho de ultrassom para esfoliar e funcionalizar, em uma única etapa, MoS₂ disperso em uma solução de polibutadieno (PB) formando nanofolhas funcionalizadas (f-MoS₂). Na etapa de síntese, verificou-se a influência da temperatura de síntese na concentração de PB funcionalizado. Em seguida, as nanofolhas funcionalizadas foram incorporadas em diferentes concentrações em uma matriz de PB e posteriormente vulcanizados apenas com enxofre. Os nanocompósitos elastoméricos (f-MoS₂/PB) foram submetidos a ensaios mecânicos para avaliar a influência do f-MoS₂, nas propriedades mecânicas como módulo de Young e alongação na ruptura. Além disso, as borrachas também foram submetidas a ensaios de inchamento em MEK e tolueno e comparadas com o inchamento de borrachas tradicionais (nitrílica e fluorada). Nesse sentido, o conjunto de resultados obtidos permite concluir que é possível controlar a concentração de PB funcionalizado nas folhas de MoS₂ variando a temperatura de síntese da esfoliação. As nanofolhas f-MoS₂s promovem uma melhoria mecânica significativa na qual é possível controlar o módulo de Young e a alongação na ruptura dos nanocompósitos. Além disso, há uma redução notável no grau de inchamento em MEK e em tolueno com a adição de f-MoS₂ que podem ser comparados inclusive com as borrachas nitrílicas e fluoradas tradicionais. Os resultados estatísticos permitem concluir que é possível modular o grau de inchamento dos elastômeros variando a concentração de f-MoS₂ ou sua temperatura de síntese de esfoliação.

Palavras chave: Funcionalização, nanofolhas de MoS₂, nanocompósitos, materiais elastoméricos

ABSTRACT

EXFOLIATION AND FUNCTIONALIZATION OF MoS₂ NANOSHEETS: DEVELOPMENT OF NEW ELASTOMERIC MATERIALS. Two-dimensional materials, such as MoS₂, have been extensively studied in recent decades due to their excellent properties in electronics, electrocatalysis, optics and mechanics. A major focus in recent research resides in the surface modification of the MoS₂ structure through covalent or non-covalent functionalization for the development of new functional materials. Within this perspective, this work initially presents a simple approach of liquid phase exfoliation, assisted by an ultrasound bath, to exfoliate and functionalize, in a single step, MoS₂ dispersed in a polybutadiene (PB) solution forming functionalized nanosheets (f-MoS₂). In the synthesis step, the influence of the synthesis temperature on the concentration of functionalized PB was verified. Then, the functionalized nanosheets were incorporated at different loadings in a PB matrix and subsequently vulcanized only with sulfur. The elastomeric nanocomposites (f-MoS₂/PB) were subjected to mechanical tests to evaluate the influence of f-MoS₂ on mechanical properties such as Young's modulus and elongation at break. In addition, the rubber nanocomposites were also submitted to swelling tests in MEK and toluene and compared with the swelling of traditional rubbers (nitrile and fluorinated). Hence, the set of results allows us to conclude that it is possible to control the concentration of functionalized PB in MoS₂ nanosheets by varying the ultrasound synthesis temperature. The f-MoS₂ nanosheets promote a significant mechanical improvement in which it is possible to control the Young's modulus and the elongation at break of nanocomposites. Furthermore, there is a notable reduction in the swelling-ratio in MEK and toluene with the addition of f-MoS₂ which can be even compared to traditional nitrile and fluorinated rubbers. The statistical results showcase that it is possible to modulate the swelling-ratio of the elastomers by varying the concentration of f-MoS₂ or its synthesis temperature.

Keywords: Functionalization, MoS₂ nanosheets, nanocomposites, elastomeric materials.

SUMÁRIO

CAPÍTULO 1- INTRODUÇÃO	1
CAPÍTULO 2- REVISÃO DA LITERATURA	6
2.1 Materiais Elastoméricos.....	6
2.1.1- Características gerais dos elastômeros.....	6
2.1.2 – Propriedades mecânicas dos elastômeros	7
2.1.3 – Inchamento em elastômeros	8
2.2- Metodologias de esfoliação do MoS ₂	11
2.2.1 - Clivagem Micromecânica	11
2.2.2 - Deposição Química a Vapor (CVD).....	13
2.2.3 - Esfoliação em Fase líquida (LPE)	15
2.2.3.1 - Intercalação Iônica	15
2.2.3.2 – Esfoliação em fase líquida por ultrasonicação.....	16
2.3 – Propriedades mecânicas do MoS ₂	19
2.4 – Funcionalização dos TMDs	23
CAPÍTULO 3- OBJETIVOS	28
CAPÍTULO 4- PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL.....	29
4.2 Esfoliação e funcionalização em etapa única do f-MoS ₂	29
4.3 Síntese dos nanocompósitos elastoméricos f-MoS ₂ /PB	30
4.4 Caracterização Estrutural e Morfológica.....	31
4.4.1 Difração de Raios-X.....	31
4.4.2 Espectroscopia Raman.....	31
4.4.3 Espectroscopia Fotoeletrônica de Raios-X (XPS)	32
4.4.4 Análise Termogravimétrica (TGA)	32
4.4.5 Microscopia Eletrônica de Varredura (SEM).....	32
4.4.6 Microscopia de Força Atômica (AFM).....	32

4.4.7 Microscopia Eletrônica de Transmissão (TEM)	33
4.5 Ensaio de Tração	33
4.6 Ensaio de Inchamento	34
CAPÍTULO 5- RESULTADOS E DISCUSSÕES	35
5.1 Influência da temperatura de síntese no f-MoS ₂	35
5.2 Caracterização das nanofolhas funcionalizadas f-MoS ₂	37
5.2.1 Difração de Raios-X.....	37
5.2.2 Espectroscopia Raman.....	39
5.2.5 Microscopia Eletrônica de Varredura (SEM).....	44
5.2.6 Microscopia de Força Atômica (AFM).....	45
5.3 Propriedades mecânicas e de inchamento dos nanocompósitos elastoméricos f-MoS ₂ /PB.....	47
5.3.1 Propriedades mecânicas	47
5.3.2 Ensaio de Inchamento	51
CAPÍTULO 6- CONCLUSÕES	60
CAPÍTULO 7- REFERÊNCIAS.....	62

CAPÍTULO 1- INTRODUÇÃO

A síntese do grafeno^[1] representou um ponto de inflexão na história da pesquisa de novos materiais e atraiu a atenção da comunidade científica devido as suas impressionantes propriedades^[2-5]. O grafeno é um material resultante do processo de esfoliação de uma estrutura tridimensional (3D) empilhada em diversas camadas do grafite para uma estrutura esfoliada bidimensional (2D) de uma monocamada de carbonos hibridizados sp^2 . Nesse sentido, a estrutura dimensional do material afeta diretamente a sua propriedade: basta observar as diferentes propriedades entre o grafite e o grafeno, por exemplo^[6]. Logo, o mesmo material pode exibir propriedades altamente distintas caso ele se encontre em sua forma 3D ou 2D. Este fato motivou e possibilitou a investigação de novos materiais bidimensionais que possuem estruturas similares a do grafeno (Figura 1.1).

A pesquisa em dicalcogenetos de metais de transição (TMDs), a saber, MoS_2 , WS_2 e $NbSe_2$ têm ganhado muito interesse nos últimos anos^[7,8] devido às suas excelentes propriedades físico-químicas nos campos da eletrônica, ótica e catálise^[9-10]. Os TMDs têm uma estequiometria do tipo “ MX_2 ”, onde “M” refere-se ao metal de transição, tipicamente dos grupos 4-7 da tabela periódica, como titânio, nióbio, molibdênio ou tungstênio e “X” se refere ao átomo calcogênio como enxofre ou selênio. A estrutura dessa classe de materiais consiste em camadas empilhadas com forte ligação covalente entre o metal e o átomo de calcogênio no plano basal e fraca interação de van der Waals entre as camadas do TMD. Assim como o grafeno, é possível delaminar ou esfoliar os cristais de TMD transformando o material *bulk* 3D em nanofolhas em 2D resultando em estruturas com propriedades fascinantes^[11,12].

O dissulfeto de molibdênio (MoS_2), é um dos TMDs que foram extensivamente estudados devido a sua aplicação em diferentes áreas, a saber, catálise, eletrocatalise e dispositivos eletrônicos^[13-19]. Além disso, o MoS_2 esfoliado possui propriedades mecânicas excepcionais com módulo de Young por volta de 270GPa ^[20-21] o qual torna o MoS_2 uma alternativa ao grafeno em eletrônica flexível e um excelente candidato para ser um aditivo em compostos elastoméricos visando novos materiais funcionais^[22-23].

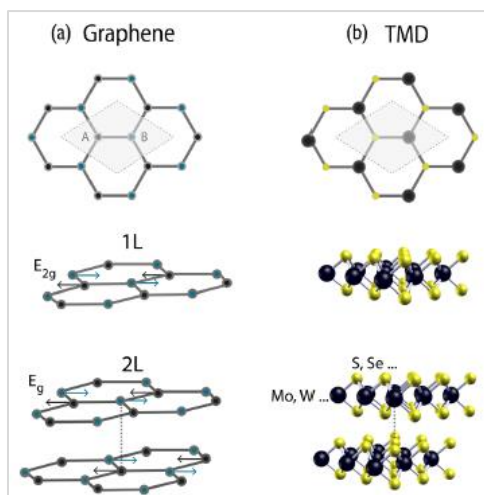


FIGURA 1. 1 - a) Estrutura do grafeno. b) estrutura dos TMDs [24].

Além das investigações sobre as propriedades dos materiais TMDs, um grande foco na pesquisa recente desse tipo de material está no desenvolvimento de métodos experimentais para produzir nanofolhas de alta qualidade. Basicamente há três metodologias principais para esfoliar compostos *bulk* 3D para obtenção de nanofolhas em 2D: clivagem micromecânica, intercalação iônica e esfoliação em fase líquida (LPE).

A partir da consolidação das metodologias de síntese de materiais bidimensionais, acredita-se que o próximo passo de desenvolvimento reside na funcionalização covalente ou não covalente das nanofolhas. Os materiais TMDs tendem a ser inertes a funcionalização; contudo, foi demonstrado via teoria do funcional da densidade (DFT) que as bordas das folhas, especialmente do MoS_2 , é uma região com alta afinidade química podendo ser funcionalizada seletivamente [25]. Com base nestes resultados, Frindt *et al* [26] desenvolveu sistemas funcionalizados de MoS_2 com compostos orgânicos e, recentemente, Chou *et al* mostrou que é possível modificar as bordas internas e perimétricas do MoS_2 através de uma funcionalização com tiol (Figura 1.2) [27].

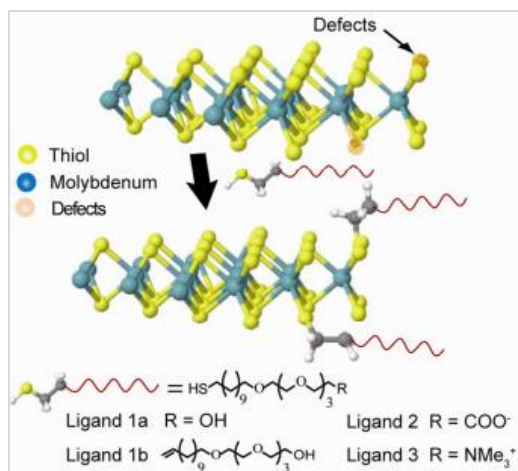


FIGURA 1. 2 - Modelos estruturais ilustrando a funcionalização do MoS₂ com tiol^[27].

A funcionalização de compostos bidimensionais possibilitou a abertura de um campo de pesquisa enorme para o desenvolvimento de novos materiais funcionais ^[28,29], pois, além de esfoliar o material, é possível interagir com inúmeros compostos alterando drasticamente suas estruturas e propriedades (Figura 1.3).

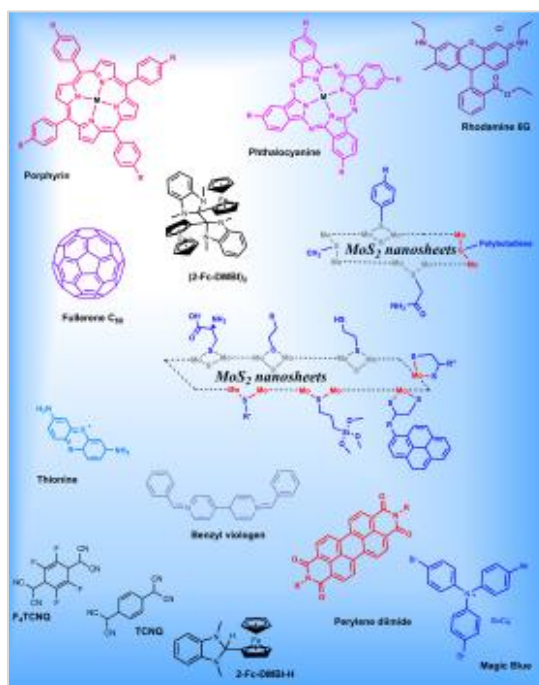


FIGURA 1. 3 - Moléculas que podem ser utilizadas para funcionalização do MoS₂ ^[30].

Dentre os inúmeros compostos que podem ser funcionalizados com os TMDs os polímeros em geral e os elastômeros em particular surgem como excelentes

candidatos, pois podem combinar a facilidade no processamento dos materiais poliméricos com as notáveis propriedades do TMDs.

Os elastômeros são materiais que exibem propriedades muito distintas de outros materiais como metais ou cerâmicas. Elas podem ser amplamente deformadas pela aplicação de uma força retornando para a posição inicial quando essa força é retirada; possuem capacidade de inchamento, ou seja, podem absorver uma grande quantidade de solvente sem que ocorra a dissolução e também podem ser empregadas como membranas para permeação de gases e líquidos ^[31].

A adição de componentes para formação de compósitos em elastômeros vulcanizados geralmente promove uma melhora significativa em suas propriedades ^[32]. A argila montmorilonita ou silicatos são alguns dos aditivos geralmente empregados que aumentam, consideravelmente, o módulo de Young dos elastômeros mesmo em baixas concentrações ^[33]. Atualmente a utilização de nanopartículas em borrachas como silicatos lamelares ^[34], grafeno ^[35] e nanotubos de carbono ^[36] tem atraído muito interesse em pesquisa para uma nova geração de componentes e formulações. Nesse sentido, além dos materiais apresentados acima, o MoS₂ surgiu como um excelente candidato a ser um aditivo em borrachas. Baseado nessas perspectivas promissoras do MoS₂ para o desenvolvimento de novos nanocompósitos, o nosso grupo de pesquisa publicou há alguns anos ótimos resultados na síntese e na modificação das propriedades do polibutadieno (PB) ^[37]. Esta pesquisa serviu como um primeiro passo para a realização desta tese que tem por objetivo principal o aprofundamento nas propriedades dos nanocompósitos elastoméricos

É importante ressaltar que a dispersão da nanopartícula na matriz polimérica é um critério de extrema importância para definir se é possível utilizá-lo como aditivo ou não, visto que as propriedades dos compósitos podem ser diretamente afetadas pela interação na interface polímero/nanopartícula ^[38]. Com efeito, uma maior dispersão da nanopartícula resulta em uma maior interação com a matriz polimérica. Essa interação implica em uma troca de tensões entre polímero-nanopartícula mais eficiente melhorando suas propriedades mecânicas e, além disso, essa interação pode criar estruturas complexas, dificultando o transporte de gases ou líquidos melhorando as propriedades de permeação e de inchamento.

Neste contexto, a funcionalização- covalente ou não-covalente- é uma excelente estratégia para obter nanopartículas com alto grau de dispersão quando incorporados em uma matriz polimérica. A dispersão ocorre, primeiramente, devido à forte interação entre a parte orgânica e a parte inorgânica da nanopartícula funcionalizada, e também devido a interações entre o funcionalizante orgânico com a matriz polimérica na qual está sendo incorporado. Wang *et al* ^[39] desenvolveu um interessante trabalho no qual promove, inicialmente, uma funcionalização de MoS₂ com ácido lipoico. Este nanocompósito é utilizado como iniciador em uma reação de polimerização por abertura de anel de ϵ -caprolactama para obtenção de nanocompósitos MoS₂-Nylon-6 com alto grau de dispersão e excelentes propriedades térmicas e mecânicas.

Outro aspecto importante da funcionalização de MoS₂ com materiais elastoméricos (f-MoS₂) é o caráter heterogêneo do compósito, ou seja, este é formado por uma estrutura rígida com alto valor do módulo de Young e uma estrutura tenaz presente em polímeros em geral ou, mais precisamente, em elastômeros. A heterogeneidade dos compósitos é frequentemente encontrada em materiais biológicos, tais como: ossos, nácar, conchas ^[40]. Essas estruturas, chamadas de tijolo-argamassa, são bem orientadas com complexas arquiteturas hierárquicas que combinam perfeitamente propriedades antagônicas de materiais resultando em compósitos elegantes com excelentes propriedades mecânicas, óticas, resistência ao desgaste natural entre outras ^[41]. A obtenção de materiais que são rígidos e tenazes é de vital importância para diversas aplicações; entretanto, as duas propriedades chaves- rigidez e tenacidade - tendem a ser exclusivas. Materiais resistentes têm, em sua maioria, baixa tenacidade enquanto materiais duros são frequentemente frágeis ^[42].

O f-MoS₂ pode ser tratado como estruturas do tipo tijolo-argamassa, semelhantes a estrutura do nácar, porquanto o bloco macio seria o elastômero e o bloco de alta dureza seriam as nanofolhas de MoS₂.

Nesse sentido, este projeto propõe uma investigação acerca da influência dos parâmetros de síntese do f-MoS₂, sua caracterização por diferentes técnicas e sua influência nas propriedades mecânicas e de resistência de inchamento como aditivo em elastômeros de PB visando obter novos materiais funcionais para aplicações avançadas.

CAPÍTULO 2- REVISÃO DA LITERATURA

2.1 Materiais Elastoméricos

2.1.1- Características gerais dos elastômeros

Os elastômeros ou borrachas são materiais que podem admitir altas taxas de deformação quando uma força é aplicada e que retornam para a posição inicial quando essa força é retirada. Em geral são materiais de alta massa molar com baixos valores de temperatura de transição vítrea (T_g)^[31].

As aplicações das borrachas são as mais variadas possíveis que podem variar desde aplicações na indústria automotiva, aeroespacial, óleo e gás e na produção de materiais para medicina^[43].

As propriedades das borrachas podem ser alteradas por meio de sua composição ou formulação com o objetivo de facilitar seu processamento e atender a aplicação exigida seja ela mecânica, resistência química, resistência à radiação entre outras^[44]. Materiais tipicamente empregados na formulação das borrachas são: agentes de reticulação das cadeias, antioxidantes, cargas, plastificantes e lubrificantes.

Os agentes de reticulação ou agentes de cura são responsáveis por ancorar as cadeias poliméricas das borrachas. Dentre os mais famosos são enxofre, di-isopropil xantogen polissulfeto para reticulações sulfídicas e peróxido de benzoila para reticulações não sulfídicas. Os antioxidantes possuem a função principal de prevenir a degradação da borracha por efeitos de radiação e calor. Geralmente são empregados compostos fenólicos, butil hidroxitolueno e hidroquinonas utilizados em baixas concentrações. As cargas são utilizadas para promover melhoria nas propriedades mecânicas e de inchamento das borrachas. Neste caso o material mais famoso e extensivamente utilizado em formulações de borracha é o negro de fumo e o óxido de zinco. Vale ressaltar que há uma preocupação ambiental em escala mundial quanto a utilização do negro de fumo como aditivo em borracha. Embora o negro de fumo seja uma das cargas mais tradicionais e que confere melhorias relevantes nas propriedades mecânicas, térmicas e resistência química às borrachas, sua produção envolve emissão de vários gases associados como causadores do efeito estufa e a utilização de produtos altamente carcinogênicos^[45]. Com efeito, a pesquisa por cargas ou

nanopartículas que podem substituir o negro de fumo para diminuir o impacto no meio ambiente se torna necessária. Por fim, tanto os plastificantes quanto os lubrificantes são utilizados para conferirem melhora no processamento das borrachas pois diminuem a interação entre as cadeias poliméricas aumentando a fluidez do material.

2.1.2 – Propriedades mecânicas dos elastômeros

Os elastômeros têm propriedades mecânicas completamente diferentes de outros materiais, como o aço ou alguns polímeros, pois possuem viscoelasticidade, ou seja, apresentam uma combinação propriedades viscosas e elásticas durante a aplicação de uma força. Um material viscoso se deforma constantemente durante o tempo de aplicação de uma tensão e não retorna para a posição inicial quando a tensão aplicada é retirada. Por outro lado, um material elástico se deforma instantaneamente quando submetido a uma tensão e retorna imediatamente quando a tensão aplicada é retirada.

Geralmente as borrachas possuem um modulo de Young bem inferior se comparado a metais e outros polímeros, como poliestireno, polietileno ou policloreto de vinila de uma forma geral. Entretanto os elastômeros, após a reticulação, conseguem atingir altas deformações, tipicamente entre 400 a 1000% retornando ao seu tamanho inicial após a cessão da tensão [46].

A Figura 2.1 ilustra uma curva tensão-deformação típica para materiais elastoméricos. O início da curva é uma região de maior linearidade e o elastômero se comporta como um material elástico; nesta região linear da curva é onde se determina o modulo de elasticidade ou modulo de Young do material. Esta medida é muito importante na ciência dos materiais pois dá uma noção da rigidez do material quando submetido a uma tensão conforme equação abaixo (1).

$$E = \frac{\sigma}{\varepsilon} \quad (1)$$

Onde E é o modulo de Young, σ é a tensão aplicada e ε é a deformação do material. Na medida em que a tensão aplicada aumenta o elastômero tende a se comportar como um material viscoso apresentando escoamento (ponto M na Figura

2.1) que significa, em termos moleculares, no movimento das cadeias poliméricas dentro da estrutura do material. O ponto F é a deformação máxima do elastômero antes da sua ruptura.

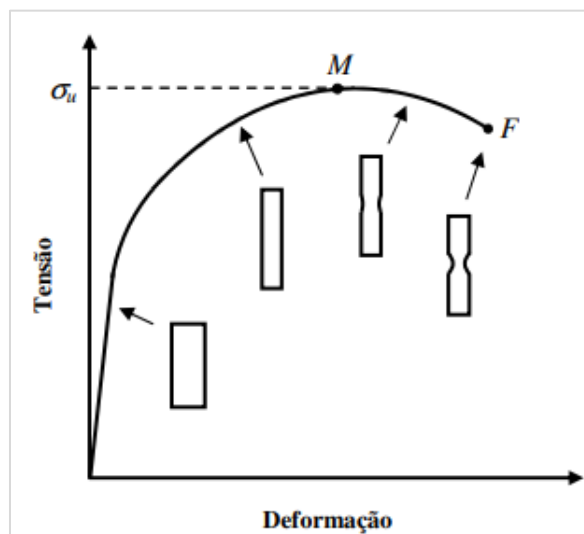


FIGURA 2. 1 - Curva de tensão-deformação típica de um material elastomérico ^[46].

A pesquisa por novos aditivos em borrachas concentra em melhorar as propriedades mecânicas. Nesse sentido, materiais bidimensionais como grafeno e MoS₂ são excelentes candidatos para serem incorporados em elastômeros. Tang *et al* ^[47] realizou um estudo no qual correlacionava a dispersão de grafeno em borrachas de estireno-butadieno com as propriedades mecânicas promovendo melhorias de até 500% no módulo de Young. Além disso, Tang *et al* ^[48] também demonstrou que o MoS₂ auxilia na dispersão de negro de fumo em compósitos de borracha estireno-butadieno aumentando em 50% no módulo de Young e Weng *et al* ^[49] observou que o MoS₂ também auxilia na dispersão de sílica em borracha natural promovendo os mesmos efeitos de melhora nas propriedades mecânicas.

2.1.3 – Inchamento em elastômeros

O efeito do inchamento em materiais reticulados ou materiais elastoméricos desempenham um papel fundamental nas mais variadas aplicações industriais ^[50]. Um exemplo clássico é o controle liberado de fármacos: neste caso o princípio ativo é disperso na matriz polimérica reticulada e quando essa matriz é introduzida em um bom solvente para o polímero ocorre o inchamento e a liberação controlada do fármaco para

o meio externo ^[51]. Ainda na área da medicina o inchamento é utilizado para desenvolver materiais poliméricos para regeneração de tecidos. Neste caso a estrutura polimérica intrincada é utilizada para mimetizar tecidos humanos que auxiliam na adesão e multiplicação das células. Conforme ocorre o aumento da divisão celular a matriz polimérica incha até o ponto de sua dissolução ^[52]. Além dessas aplicações podemos citar a importância do inchamento em elastômeros em vedações de equipamentos que fazem a perfuração de poços de petróleo, aplicações na indústria automobilística automóveis, construção de catalisadores entre outras ^[53,54].

A dissolução de materiais poliméricos em geral e em elastômeros em particular ocorre em dois processos: inicialmente ocorre a difusão dos solventes para a matriz polimérica e, em seguida, a interação do solvente com as cadeias do polímero promovendo uma maior mobilidade em sua estrutura (formação de gel) e, posteriormente, o inchamento ou a difusão das cadeias poliméricas para o meio externo (dissolução completa) ^[55].

O processo de inchamento ocorre por difusão das moléculas do solvente para dentro do volume livre da matriz polimérica. Inicialmente ocorre a absorção das moléculas do solvente na superfície da matriz. Logo após, ocorre a sorção as moléculas do solvente na estrutura polimérica ocupando os volumes livres promovendo a sua difusão para dentro da estrutura do polímero fazendo-o expandir. Para elastômeros não vulcanizados as interações entre as cadeias poliméricas são do tipo de van der Waals, ou seja, são interações de baixa energia que podem ser facilmente solubilizados por solventes que tenham alta afinidade com o polímero. Para o caso de elastômeros vulcanizados contendo ligações covalentes reticuladas de alta energia o solvente não consegue romper as ligações, mas consegue interagir com as cadeias poliméricas promovendo o inchamento ^[50]. A Figura 2.2 abaixo ilustra o processo de inchamento.

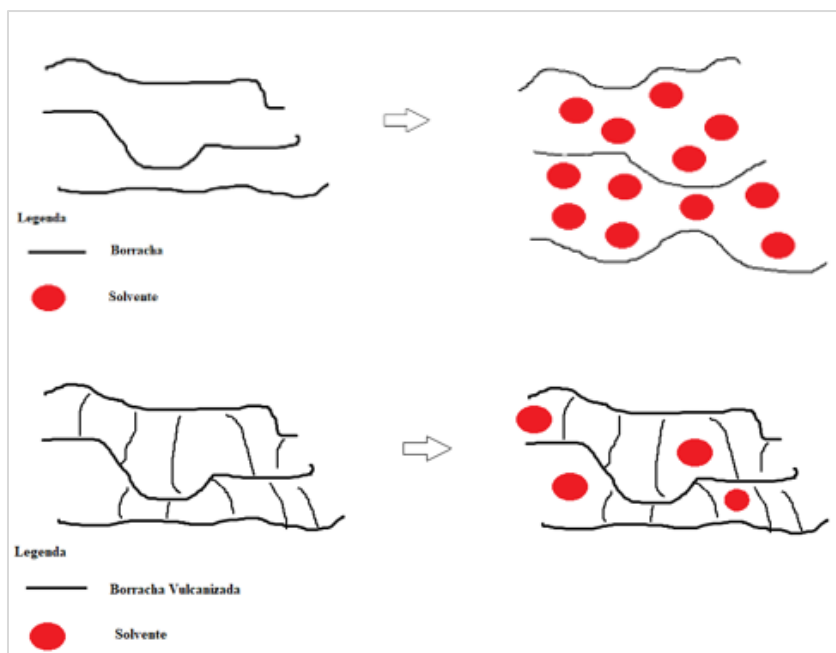


FIGURA 2. 2 - Representação esquemática do processo de inchamento: a) borracha não vulcanizada. b) borracha vulcanizada.

Os materiais elastoméricos, quando vulcanizados, possuem ligações covalentes cruzadas ou reticulações de alta energia impedindo que o solvente promova a difusão das cadeias para o meio externo, ou seja, os elastômeros reticulados apenas incham e não dissolvem^[50]. Ademais, os processos de inchamento em elastômeros tendem a seguir a difusão Fickiana. A Figura 2.3 ilustra a estrutura de um polímero reticulado. Note que a combinação de regiões maleáveis, rígidas e comprimidas são essenciais para o controle de inchamento.

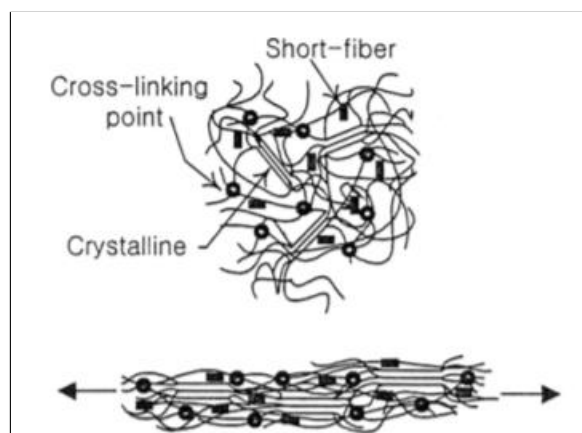


FIGURA 2. 3 - Estrutura esquemática de um polímero reticulado ^[56].

Nesse sentido, a correlação estrutura-propriedade dos materiais é extremamente importante para o desenvolvimento de novos materiais com resistência controlada ao inchamento. Nos últimos anos a pesquisa em materiais bidimensionais como aditivos em membranas para controle do inchamento e propriedades de transporte tem atraído muito interesse devido aos excelentes resultados apresentados. Kim *et al* ^[57] incorporou oxido de grafeno em matrizes de poliacrilamida reticuladas podendo controlar o grau de inchamento em água. Lee *et al* ^[58] propôs uma metodologia de funcionalização e polimerização *in situ* de acrilamida com MoS₂ resultando em uma membrana com bom desempenho mecânico aliado ao controle de inchamento em água. Entretanto a utilização de elastômeros com materiais bidimensionais para o desenvolvimento de nanocompósitos com controle de propriedades de transporte como inchamento ainda é um universo pouco explorado na comunidade científica.

2.2- Metodologias de esfoliação do MoS₂

2.2.1 - Clivagem Micromecânica

A clivagem micromecânica foi o primeiro método de esfoliação desenvolvido para obtenção de materiais bidimensionais e rendeu o prêmio Nobel Física em 2010 ^[1]. A ideia geral dessa abordagem *top down*, amplamente conhecida como “*scotch tape method*”, consiste em aplicar uma tensão de cisalhamento no cristal por repetidas vezes para promover sua delaminação até o cristal tornar uma monocamada conforme Figura 2.4.

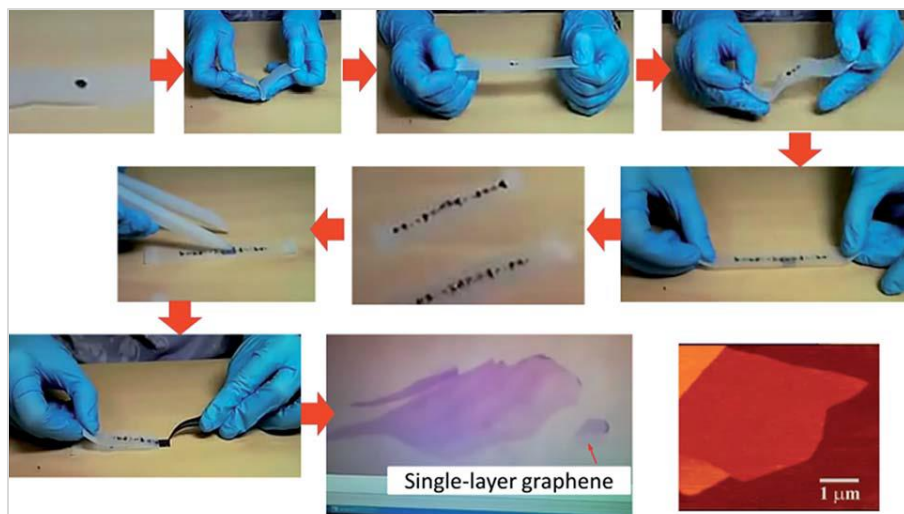


FIGURA 2. 4 - Procedimento de esfoliação do grafeno por clivagem micromecânica ^[59].

Este método permite a obtenção de flocos grandes e com poucos defeitos superficiais. Entretanto, a dificuldade para produzir flocos em escala aliado com tempo necessário para obter os flocos dimensionais a partir desta metodologia permanecem um desafio. Na tentativa de atacar os desafios mencionados, Jayasena *et al* ^[60] desenvolveu uma espécie de torno mecânico para clivar cristais tridimensionais. Neste caso, o cristal é preso em um suporte piramidal com epóxi. Em seguida, um sistema programável de oscilação contendo um inserto de diamante promove a esfoliação do cristal conforme Figura 2.5.

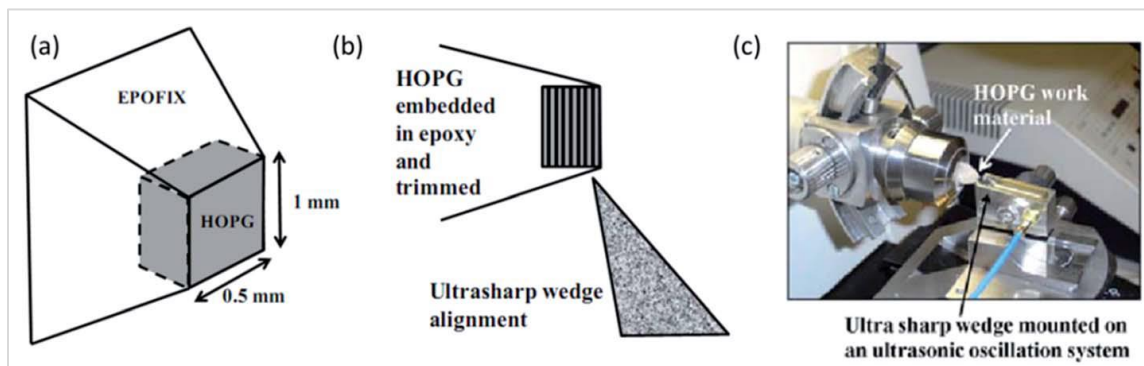


FIGURA 2. 5 - a) Esquema de montagem do cristal no suporte de pirâmide contendo epóxi. b) alinhamento do inserto de diamante para esfoliar o cristal e c) vista geral do sistema de esfoliação. HOPG (Highly Ordered Pyrolytic Graphite) é a sigla para Grafite Pirolítico Altamente Orientado ^[60].

Esta técnica permite um aumento de produção de flocos bidimensionais, todavia é necessário equipamentos de alta precisão para não danificar o cristal e os flocos analisados não formam monocamadas.

Outra técnica incorporada para esfoliação de materiais tridimensionais foi o moinho de três rolos contendo adesivo polimérico ^[61]. Inicialmente o material é disperso no adesivo, feito a partir de uma mistura de policloreto de vinila (PVC) e dioctil ftalato (DOP), que atuará como agente esfoliante similar ao método *scotch tape*. A mistura é então vertida no moinho de três rolos que gira em direções opostas promovendo tensões de cisalhamento na mistura de forma contínua esfoliando o material. Em seguida o DOP é removido através de lavagem com álcool e o PVC através de aquecimento conforme mostra a Figura 2.6. O moinho de três rolos é um equipamento altamente difundido na indústria, o que facilita a produção de materiais bidimensionais. Contudo, a remoção completa do adesivo ainda é um desafio para esta técnica.

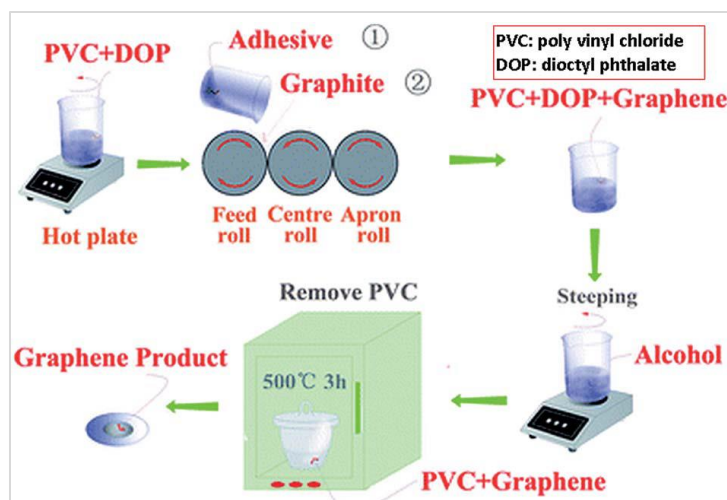


FIGURA 2. 6 - Esquema de esfoliação utilizando um moinho de três rolos ^[61].

2.2.2 - Deposição Química a Vapor (CVD)

Atualmente, a deposição química a vapor (CVD) é uma das técnicas mais empregadas para sintetizar materiais bidimensionais. Diferente das técnicas de esfoliação por clivagem micromecânica, esfoliação em fase líquida e intercalação iônica a CVD é uma abordagem *bottom up* de obtenção de nanofolhas. Inicialmente concebida

para sintetizar nanoestruturas e crescimento de semicondutores a CVD mostrou também ser uma abordagem interessante para sintetizar nanofolhas de alta qualidade com baixos índices de defeitos superficiais ^[62]. A grande vantagem dessa técnica reside no controle do tamanho do cristal bem como o número de camadas sendo possível aplicar na construção de transistores e novos materiais semicondutores ^[63]. Tomemos como exemplo a síntese de MoS₂: inicialmente é colocado o precursor (MoO₃), o enxofre (S₈) e um substrato de silício dentro de um tubo de aquecimento contendo gás de arraste. Posteriormente é feito o aquecimento do tubo em altas temperaturas para ocorrer a evaporação/sublimação dos materiais que são transportados pelo gás de arraste, nesta etapa ocorrem as reações de redução. Em seguida ocorre a difusão das moléculas de Mo e S₈ para o substrato de silício onde ocorre o crescimento controlado das nanofolhas. A Figura 2.7 resume o processo descrito acima.

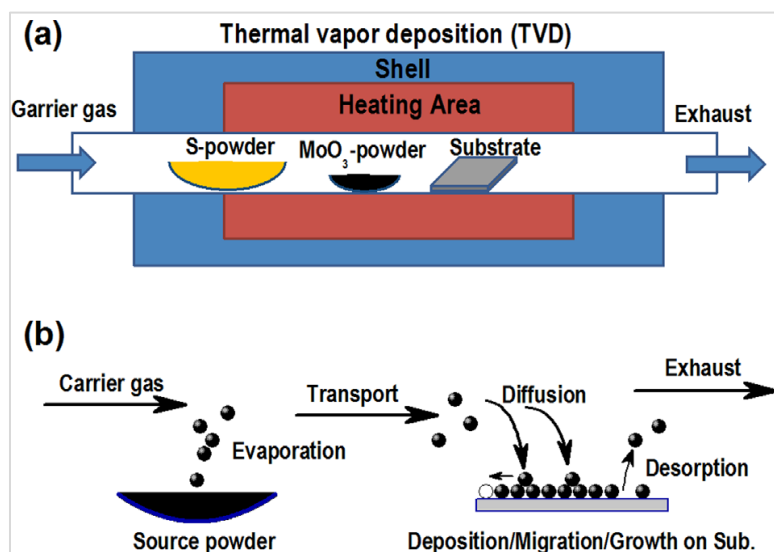


FIGURA 2. 7 - a) Desenho esquemático do arranjo de síntese de MoS₂ por CVD. b) Processo de crescimento das nanofolhas de MoS₂ no substrato de silício ^[64].

No caso da síntese do grafeno o processo é um pouco diferente, a saber, o precursor neste caso é o metano (CH₄) que é decomposto em hidrogênio e carbono, transportados pelo gás de arraste, através de uma reação catalisada por cobre ou níquel. Os átomos de carbono adsorvem em cima do catalisador formando as nanofolhas de grafeno.

A Figura 2.8 mostra a morfologia das folhas de MoS₂ obtidas através de CVD. É possível observar nanofolhas com grande área superficial e ausência de defeitos. Entretanto, a principal desvantagem deste processo está na produção em escala das nanofolhas bem como na necessidade de altas temperaturas (~450°C) para iniciar a reação.

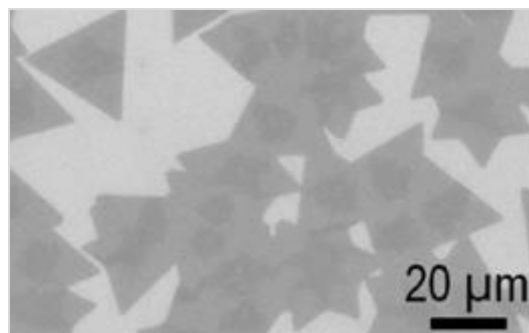


FIGURA 2. 8 - Imagem de SEM de nanofolhas de MoS₂ após o processo de CVD ^[65].

2.2.3 - Esfoliação em Fase líquida (LPE)

A esfoliação em fase líquida (LPE) é uma metodologia genérica de obtenção de materiais bidimensionais conhecida desde a década de 1980 ^[66]. No campo da LPE podemos dividir em dois grandes grupos, a saber, intercalação iônica e esfoliação em fase líquida assistida por ultrasonicação que serão discutidos a seguir.

2.2.3.1 - Intercalação iônica

A intercalação iônica é uma técnica de esfoliação em fase líquida presente na literatura há mais de 30 anos^[67]. Esta técnica consiste primeiramente na adsorção de íons nas estruturas lamelares que promovem reações de óxido-redução enfraquecendo as interações de van der Waals entre as camadas diminuindo a energia necessária para causar a esfoliação. Geralmente os agentes intercalantes mais utilizado são n-butil lítio e brometo de iodo (IBr). Nesse sentido, a reação é completada com cavitações por ultrassom ^[68] ou choque térmico ^[69] resultando em dispersões esfoliadas, conforme Figura 2.9.

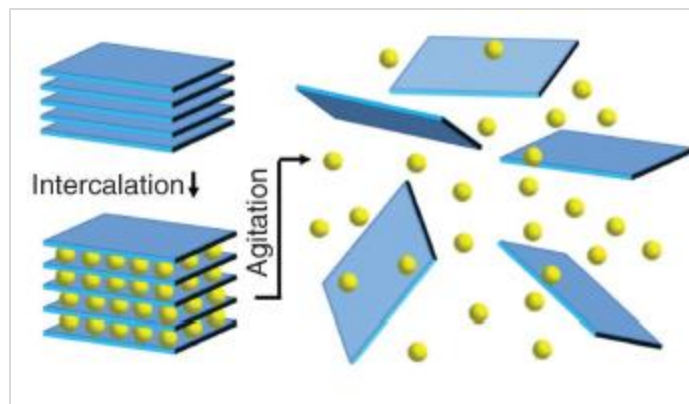


FIGURA 2. 9 - Esquema do mecanismo de intercalação iônica ^[70].

A intercalação iônica é uma excelente abordagem para produzir materiais bidimensionais de alta qualidade com poucos defeitos superficiais. Ademais, esta técnica permite uma produção de materiais bidimensionais em escala, o que representa uma vantagem sobre a técnica de clivagem micromecânica. Contudo, o processo de reação de intercalação iônica exige um ambiente altamente controlado devido à reatividade dos agentes intercalantes. Além disso, a remoção dos íons pode resultar em reagregação das nanofolhas ^[70].

2.2.3.2 – Esfoliação em fase líquida por ultrasonicação

A técnica de esfoliação em fase líquida por ultrasonicação começou a ser amplamente difundida a partir do excelente trabalho desenvolvido Coleman *et al* em 2011 ^[71]. O conceito inicial era dispersar os cristais *bulk* de TMDs em solventes apropriados e colocar em um banho de ultrassom para promover a esfoliação. Em seguida, a dispersão resultante é centrifugada para separar os cristais esfoliados dos não esfoliados. O objetivo principal do desenvolvimento da técnica foi contornar os problemas inerentes às técnicas mencionadas acima, tais como: reagentes altamente reativos, necessidade de ambientes controlados, reagregação das nanofolhas e a produção em escala. A escolha do solvente apropriado é vital para o sucesso da LPE: o solvente ideal deve seguir alguns critérios, a saber: ser capaz de romper a interação de van der Waals dos materiais lamelares na maior concentração possível e deve ser capaz de estabilizar, ou melhor, solubilizar as nanofolhas dispersas evitando a reagregação.

A Figura 2.10 ilustra os critérios de um bom solvente para esfoliação.

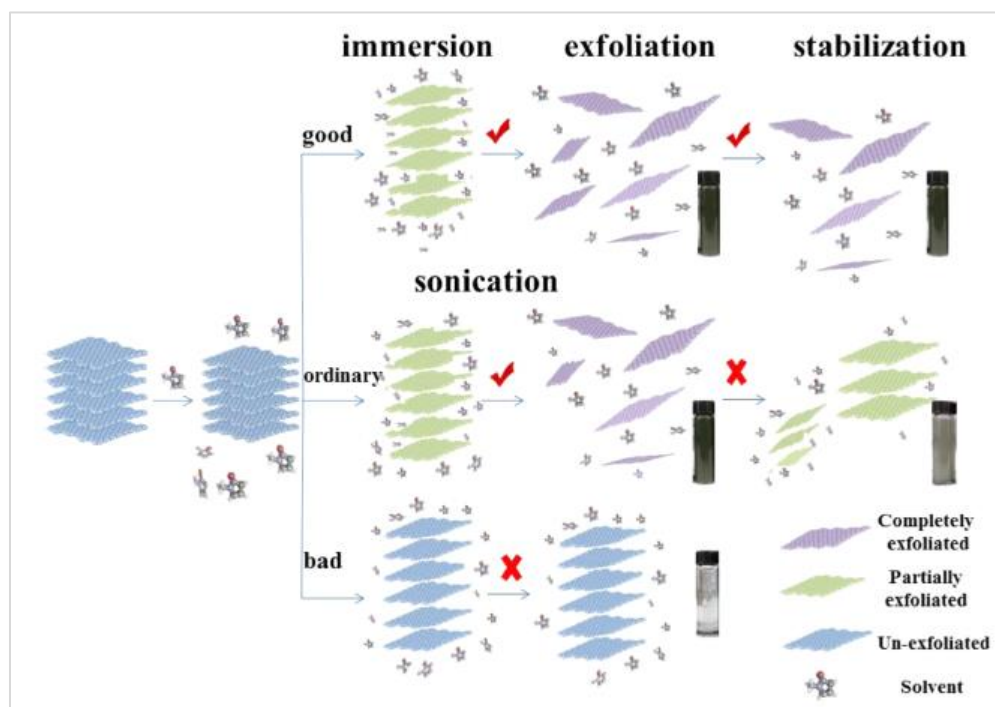


FIGURA 2. 10 - Critérios na escolha de um bom solvente para LPE [72].

A escolha do solvente apropriado é vital para o sucesso da LPE: o solvente ideal deve ser capaz de romper a interação de van der Waals dos materiais lamelares na maior concentração possível e deve ser capaz de estabilizar, ou melhor, solubilizar as nanofolhas dispersas evitando a reagregação.

Nesse sentido, é fundamental entender as interações soluto/solvente nesta metodologia de esfoliação. Em geral, uma substância é solubilizada em um determinado solvente se a energia livre de mistura (ΔG_{mix}) é negativa [73]. Portanto, para ocorrer a solubilização a entalpia de mistura (ΔH_{mix}) tem que ser menor do que a contribuição entrópica ($T\Delta S_{mix}$), onde T é a temperatura do sistema, conforme a segunda lei da termodinâmica (Equação 2).

$$\Delta G_{mix} = \Delta H_{mix} - T\Delta S_{mix} \quad (2)$$

Estudos indicam que a contribuição entrópica (2) para a solubilização de partículas grandes como nanofolhas é muito pequena [74]. Isso significa que para a

solubilização ocorra é necessário minimizar a entalpia de mistura ao máximo. Nesse sentido, tornou-se necessário o desenvolvimento de um modelo teórico capaz de fornecer um critério para escolha de um solvente adequado para LPE em termos entálpicos. Neste caso, Hernandez *et al* ^[75] conseguiu demonstrar através de modelagem termodinâmica que a entalpia de mistura de materiais bidimensionais por volume de solvente se comporta conforme Equação (3).

$$\frac{\Delta H_{mix}}{V} = \frac{2}{T_{NS}} (\sqrt{\gamma_S} - \sqrt{\gamma_{NS}})^2 \phi \quad (3)$$

Onde γ_S e γ_{NS} são as energias superficiais do solvente e da nanofolha, respectivamente T_{NS} é a espessura da nanofolha e ϕ é a fração volumétrica das folhas solubilizadas. Dessa forma, a escolha de um solvente apropriado para esfoliação depende forçosamente de sua energia superficial, ou melhor, o solvente mais apropriado é aquele que possui sua energia superficial mais parecida com a nanofolha, pois minimiza ao máximo a entalpia de mistura. Um exemplo prático é a utilização do NMP como solvente para esfoliação do MoS₂: a tensão superficial da nanofolha de MoS₂ é 46,5 mJ/m² é muito próxima a do NMP que é de 40,0 mJ/m² ^[76]. A partir destes estudos os solventes comumente utilizados na esfoliação de materiais lamelares além do NMP são tetrahidrofurano, dimetil formamida e álcool isopropílico.

Outro aspecto importante a ser estudado em LPE é o mecanismo da reação. Entendendo o mecanismo é possível localizar pontos de melhoria e otimização do processo. Nesse sentido, Jawaid *et al* ^[77] publicou um estudo completo no qual avalia os fenômenos envolvidos durante a LPE em NMP. Inicialmente o NMP sofre uma reação de auto oxidação devido à alta temperatura local (*hot spots*) promovida pelo ultrassom bem como os efeitos da cavitação gerando um radical na posição γ de sua estrutura. Esta primeira parte do mecanismo de auto oxidação foi proposto inicialmente por Drago e Riley ^[78]. Em seguida ocorre a reação com a água e o oxigênio dissolvido no solvente provenientes da umidade local formando um hidroperóxido. O estudo sugere que o hidroperóxido é instável e é responsável por promover a desestabilização das interações de van der Waals em materiais lamelares. Logo após ocorre a decomposição do hidroperóxido formando 5-hidróxi-N-metil-2-pirrolidona (5hmp)

confirmada através de espectrometria de massas. Finalmente ocorre uma reação de eliminação bimolecular no qual o 5hmp é oxidado para formar N-metil-succinimida (NMS). A Figura 2.11 ilustra o processo de auto oxidação do NMP.

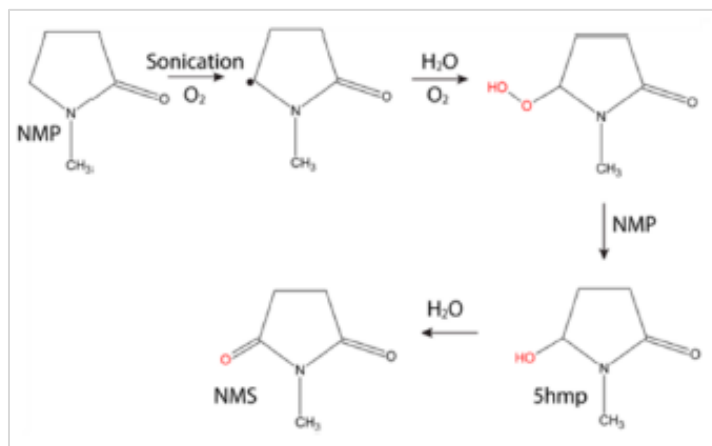


FIGURA 2. 11 - Mecanismo de auto oxidação do NMP ^[77].

A presença de hidroperóxidos e NMS no meio reacional, decorrentes da auto oxidação do NMP, promove uma reação de oxidação parcial preferencialmente nas bordas reativas do MoS_2 formando ânions MoO_x^{-2} e $Mo(SO_x)^{-2}$ em solução gerando vacâncias de enxofre e defeitos de carga na estrutura primitiva do MoS_2 reduzindo o seu comprimento lateral inicial. Esses molibdatos aniônicos presentes na solução adsorvem nos flocos de MoS_2 reduzindo sua interação de van der Waals entre os planos facilitando a esfoliação.

2.3 – Propriedades mecânicas do MoS_2

A motivação inicial para o estudo de propriedades mecânicas intrínsecas do 2D- MoS_2 começou com o trabalho de Lee *et al* ^[79] através da medida mecânica de nanofolhas de grafeno suspensas, por nanoindentação, utilizando um microscópio de força atômica (AFM). Neste trabalho e em trabalhos posteriores ^[80] concluiu que o módulo de Young do grafeno é extremamente alto, por volta de 1TPa, e resiste a deformações de 25% sem quebrar, o que o torna um material muito promissor quando a aplicação exige um aprimoramento das propriedades mecânicas. Dessa forma, a

pesquisa em propriedades mecânicas em materiais isoestruturais ao grafeno, como o MoS_2 , aumentou de forma considerável [81].

A metodologia mais comum para estudar a propriedade mecânica intrínseca de materiais bidimensionais consiste em suspender as nanofolhas em um suporte contendo buracos padronizados e ordenados. Um exemplo é o *grid* de calibração de um AFM conforme Figura 2.12.

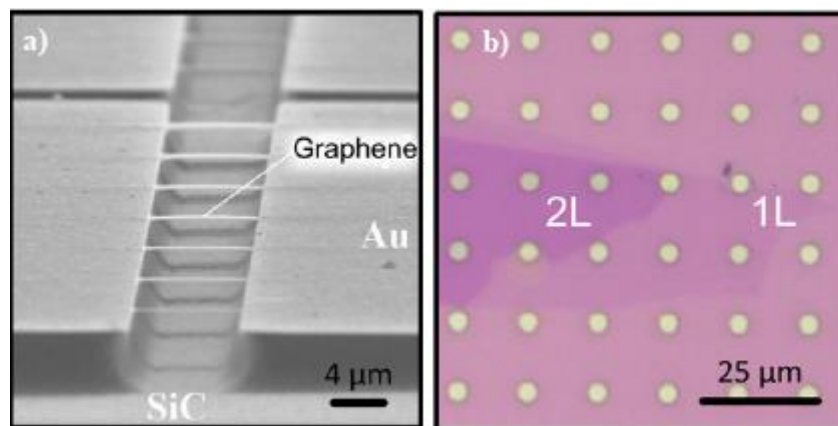


FIGURA 2. 12 – Imagens de microscopia mostrando nanofolhas suspensas em um grid de calibração de SiO_2 . a) Imagem de SEM mostrando grafeno suspenso na forma de viga duplamente presa. b) Imagem de AFM mostrando MoS_2 suspenso na forma de tambor circular [82].

A ponteira do AFM funciona como a célula de carga em uma máquina de tração promovendo uma tensão no centro da amostra suspensa no *grid*. A amostra irá se deformar conforme Figura 2.13.

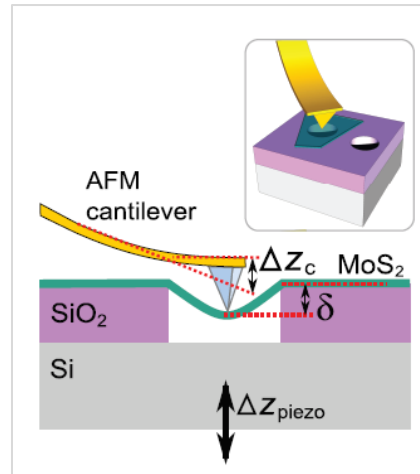


FIGURA 2. 13 - Ilustração esquemática do mecanismo de nanoindentação para medidas de propriedades mecânicas de nanofolhas de MoS₂ [82].

A deformação da amostra pode ser descrita conforme Equação (4).

$$\delta = \Delta z_{piezo} - \Delta z_c \quad (4)$$

Onde δ é a deformação das nanofolhas, Δz_{piezo} é o deslocamento do piezotubo do AFM e Δz_c é a deflexão do cantilever do AFM. Com efeito, é possível obter, através de nanoindentação, curvas de tensão-deformação dos materiais bidimensionais suspensos no grid de calibração. O modelo matemático para descrever o comportamento mecânico dos materiais bidimensionais depende inicialmente na forma como ele está suspenso no *grid*: pode estar suspenso na forma de viga duplamente presa (Figura 2.12a) ou como tambor circular (Figura 2.12b) [83]. Ademais, há uma dependência direta da curva de tensão-deformação com a espessura- número de folhas- da amostra. Nesse sentido, para o modelo de viga duplamente presa, a Equação (5) de tensão-deformação é descrita da seguinte forma:

$$F(\delta) = \left[\frac{30,78Wt^3}{L^3}E + \frac{12,32}{L}T \right] \delta + \frac{8WtE}{3L^3} \delta^3 \quad (5)$$

Onde $F(\delta)$ é a força aplicada, W , L e t são a largura, comprimento e espessura da amostra presa, E é o modulo de Young, T é a pré-tensão inicial e δ é a deformação

das nanofolhas. Para o modelo de tambor circular a Equação (6) de tensão-deformação é descrita da seguinte forma:

$$F(\delta) = \left[\frac{4\pi t^3}{3(1-\nu^2)R^2} E + \pi T \right] \delta + \frac{tE}{(1,05-0,15\nu-0,16\nu^2)^3} \delta^3 \quad (6)$$

Onde ν é o coeficiente de Poisson e R é o raio da nanofolha. Vale ressaltar que essas equações de estruturas suspensas foram desenvolvidas no fim da década de 50 e estão bem difundidas na literatura com o objetivo inicial de estudar propriedades mecânicas de membranas e estruturas macroscópicas rígidas- usualmente denominada prato ^[84].

Quanto menor a espessura do material o comportamento mecânico assume um caráter não linear dominado basicamente pela deformação do material (também conhecido como comportamento prato). Na medida em que a espessura do material aumenta ocorre a transição para um regime linear dominado pelo estiramento do material (também conhecido como comportamento membrana) ^[81]. Tomando como exemplo o MoS₂: entre 1 e 9 folhas apresenta comportamento não linear; a partir de 10 folhas em diante o material começa a apresentar comportamento linear.

A dependência da espessura no comportamento mecânico está implicitamente expressa nas equações (5) e (6). Note que o primeiro termo das duas equações corresponde a parte linear do comportamento. Neste caso, o termo que acompanha o módulo de Young representa o comportamento prato do material e o termo que acompanha a pré-tensão inicial da amostra representa o comportamento membrana. Portanto, através da parte linear das equações acima não é possível determinar independentemente o módulo de Young e a pré-tensão inicial. Entretanto, o segundo termo das equações (5) e (6) é cúbico que representa a rigidez do material devido a força aplicada induzida pela deflexão que depende somente o módulo de Young e fatores geométricos pré-estabelecidos. Dessa forma, é possível determinar o módulo de Young através do regime não linear do material e, posteriormente, determinar a pré-tensão inicial.

De acordo com as equações (5) e (6) quanto menor a espessura do material o termo linear da equação começa a ficar cada vez menos influente no comportamento

mecânico devido a dependência de t^3 , logo os materiais bidimensionais como grafeno e MoS_2 contendo poucas folhas suspensas podem ser tratados como regimes mecânicos não lineares e o termo linear das equações acima pode ser desprezado, ou seja, materiais bidimensionais se comportam como membranas. Para materiais cada vez mais espessos a lógica se inverte: como o termo linear é altamente dependente do número de camadas, logo, o termo não linear começa a perder influência no movimento e, com efeito, o material se comporta como prato. Para espessuras intermediárias o comportamento resultante é uma mistura dos dois regimes. A Figura 2.14 ilustra as curvas de tensão deformação e a influência da espessura no comportamento mecânico das amostras.

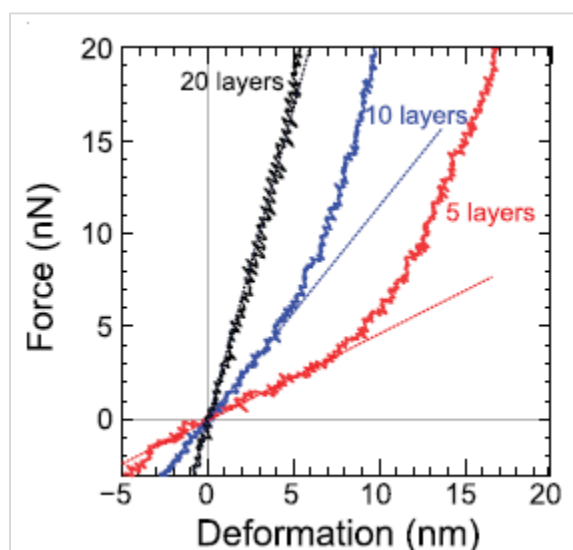


FIGURA 2. 14 - Curvas de força-deformação de MoS_2 obtidas através de nanoindentação utilizando AFM ^[82].

Por meio destas contribuições foi possível calcular o módulo de Young do MoS_2 que é extremamente alto- em torno de 0,33TPa e um baixo valor de pré-tensão inicial em torno de 0,02 N/m. O alto valor do módulo de Young aliado com o baixo valor de pré-tensão inicial possibilitou a aplicação de MoS_2 em eletrônica flexível, semicondutores e em compósitos.

2.4 – Funcionalização dos TMDs

Após a descoberta dos métodos de esfoliação dos TMDs e das suas propriedades mecânicas a próxima etapa de desenvolvimento para aproveitar

totalmente as suas capacidades e aumentar o alcance de aplicação de suas propriedades reside na pesquisa de funcionalização das nanofolhas. Cabe aqui ressaltar que a funcionalização de nanofolhas é um campo de pesquisa bem recente, no qual os primeiros trabalhos começaram a ser publicados por volta do ano de 2013 [85]. Isso quer dizer que é um ramo de pesquisa ainda pouco explorado e compreendido pela comunidade científica. Nesse sentido, há duas grandes classes de funcionalização, a saber, covalente e não covalente (Figura 2.15) [30].

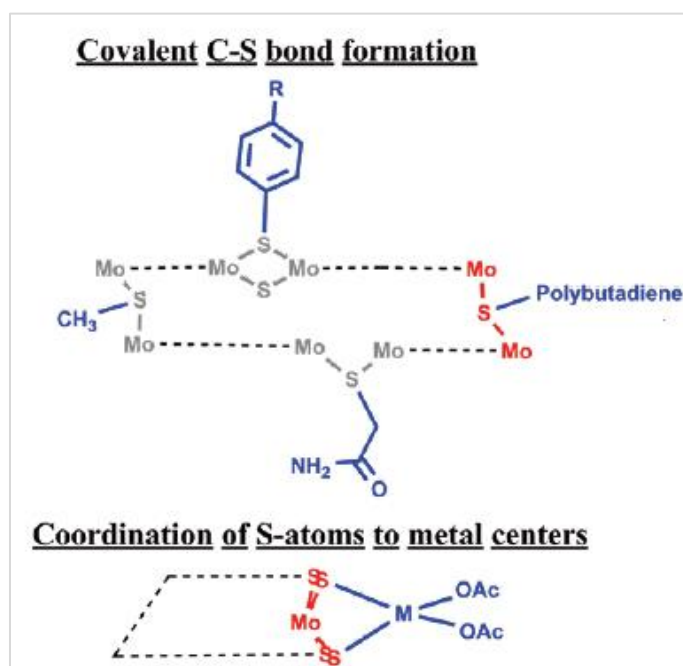


FIGURA 2. 15 - Esquema de possibilidades de funcionalização do MoS₂ [30].

A utilização de tióis na modificação superficial de MoS₂ têm se mostrado uma técnica interessante devido a sua versatilidade de coordenação: os tióis podem se ligar entre as folhas de MoS₂ ou nas bordas perimetrais de enxofre. Nguyen *et al* [86] reportou a funcionalização de MoS₂ com vários tipos de tióis orgânicos. Neste caso foi observado o aparecimento da ligação S-H por espectroscopia na região do infravermelho e a confirmação da ligação C-S conforme Figura 2.16. A funcionalização ocorreu por vacâncias de enxofre em decorrência do processo de esfoliação e o nanocompósito apresentou propriedades luminescentes que variavam dependendo do tipo de tiol que era funcionalizado.

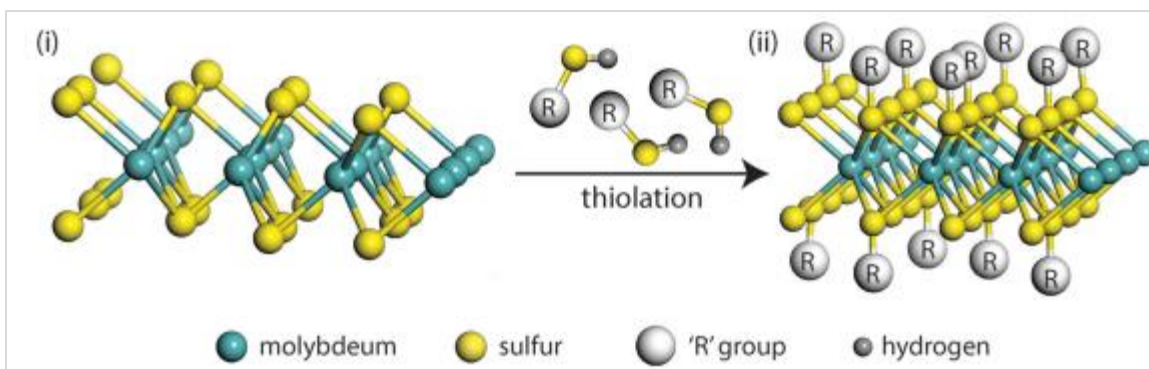


FIGURA 2. 16 - Esquema de funcionalização covalente. (i) MoS₂ com defeitos de vacância de enxofre e (ii) MoS₂ funcionalizado com grupos R de tióis empregados ^[86].

Outra abordagem interessante foi desenvolvida por Voiry *et al* utilizando iodetos (Figura 2.17). Este trabalho foi um dos pioneiros a realizar um estudo sobre funcionalização covalente de MoS₂, WS₂ e MoSe₂ com iodetos orgânicos alterando drasticamente as propriedades óticas do composto ^[87]. Neste caso, o grupo reportou a funcionalização covalente das folhas dos TMDs com 2-iodoacetamida e 2-iodometano com os átomos de enxofre formando ligações C-S, o que possibilitou o MoS₂ funcionalizado a exibir propriedades semicondutoras aliados a propriedades fotoluminescentes que podem ser moduladas.

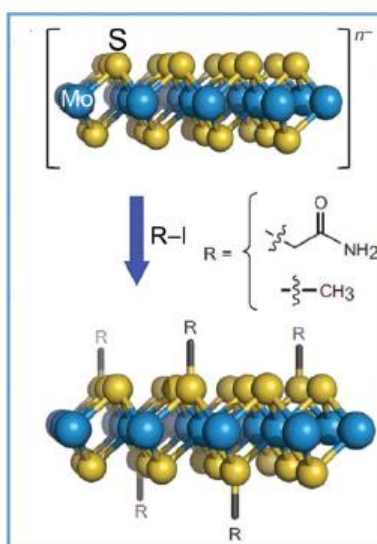


FIGURA 2. 17 - Funcionalização covalente do MoS₂ por iodetos ^[87].

Uma abordagem similar foi desenvolvida por Backes *et al* ^[88], no qual propôs um método simples para esfoliar o MoS₂ em isopropanol e funcionalizar covalentemente MoS₂ com acetatos de níquel, zinco e cobre. Nesta metodologia ocorre a coordenação entre os centros metálicos com as bordas de enxofre conforme Figura 2.18.

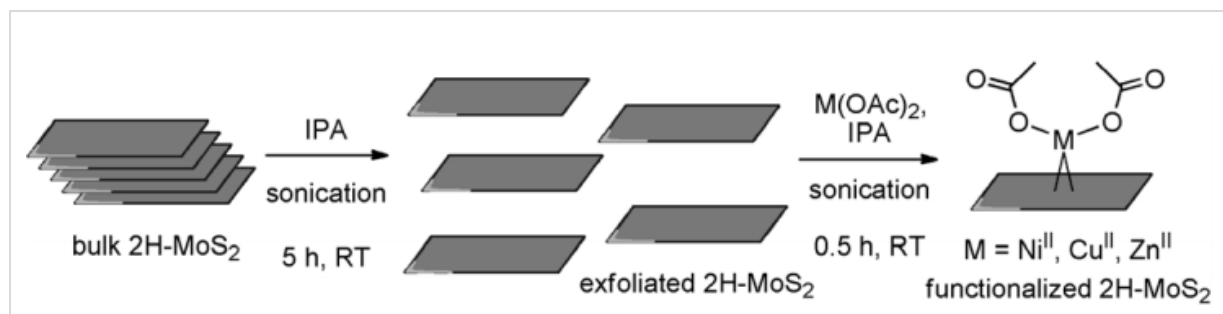


FIGURA 2. 18 - Representação esquemática da funcionalização covalente de 2D-MoS₂ com acetatos metálicos ^[87].

A vantagem da funcionalização com acetatos metálicos está na facilidade de processamento e dissolução das nanofolhas em outros solventes que comumente não dispersam bem o MoS₂ como, por exemplo, a acetona.

Além da funcionalização covalente, as interações não covalentes também são de extrema importância no desenvolvimento de novos materiais funcionais, pois é possível combinar as nanofolhas de TMDs com uma ampla variedade de macromoléculas disponíveis através abordagens sintéticas simples como LPE ^[89]. Neste contexto, podemos referenciar o excelente trabalho de Jia *et al* no qual utiliza biomacromoléculas como albumina de soro bovino (BSA), que possui em sua estrutura vários grupos funcionais que estabilizam as nanofolhas de WSe₂. As nanofolhas de WSe₂ funcionalizadas com BSA exibem alta estabilidade em soluções fisiológicas e propriedades fototérmicas que podem ser utilizadas em tratamento localizado de células cancerígenas (Figura 2.19).

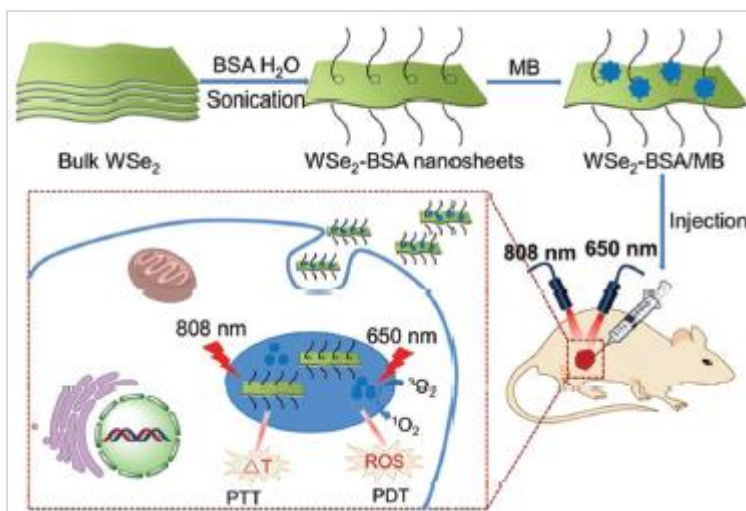


FIGURA 2. 19 - Ilustração esquemática da esfoliação do WSe_2 estabilizada por BSA e sua aplicação no tratamento fototérmico localizado de células cancerígenas^[89].

Há também a funcionalização não covalente utilizando polímeros sintéticos como polivinilpirrolidona (PVP) ou polietilenoglicol (PEG) que assistem a esfoliação de $MoSe_2$, e MoS_2 também demonstraram efeito fototerápico^[90-91].

A motivação para desenvolvimento de novas estratégias de funcionalização de materiais bidimensionais reside na capacidade de alterar e modular drasticamente as propriedades desses materiais com a inserção de grupos funcionais pré-estabelecidos ampliando o espectro de aplicação desses materiais.

CAPÍTULO 3- OBJETIVOS

O objeto desta investigação consiste em sintetizar em etapa única nanofolhas funcionalizadas de MoS₂ (f-MoS₂) através de esfoliação em fase líquida variando a temperatura de síntese e correlacionar sua influência nas propriedades mecânicas e de inchamento em nanocompósitos de borrachas de PB.

Os objetivos específicos deste trabalho são:

- Investigar os efeitos de esfoliação e funcionalização do MoS₂ através do processo de LPE variando a temperatura no meio reacional.
- Caracterização da estrutura das nanofolhas funcionalizadas (f-MoS₂) através de diferentes técnicas, a saber, espectroscopia Raman, difração de raios-X, SEM, AFM, XPS e TGA.
- Obtenção de nanocompósitos elastoméricos de PB vulcanizadas com diferentes concentrações de f-MoS₂.
- Avaliação do comportamento mecânico dos nanocompósitos f-MoS₂/PB através de ensaios de tensão-deformação, determinação do módulo de Young e alongação na ruptura em função da concentração de f-MoS₂.
- Avaliação do comportamento do grau de inchamento dos nanocompósitos em tolueno e metil-etil cetona (MEK) comparados com a borracha de PB e com as borrachas nitrílica (NBR) e fluorada (FKM).
- Verificar se os efeitos da temperatura de síntese do f-MoS₂ e sua concentração na matriz de PB influenciam no grau de inchamento dos elastômeros.

CAPÍTULO 4- PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

4.1 Reagentes

Neste projeto foi utilizado como matriz polimérica o polímero polibutadieno- PB, nas massas molares de ($M_w = 200,000$) CAS 3157-90-5. N-metil pirrolidona- NMP CAS 872-50-4, dissulfeto de molibdênio- MoS_2 CAS 1317-33-5 e enxofre- S_8 CAS 7704-34-9. Todos os reagentes foram adquiridos da Sigma-Aldrich. Por fim, tolueno (nível HPLC)- CAS 108-88-3 foi adquirido da Tedia. NBR e FKM foram adquiridos da empresa Lanxess.

4.2 Esfoliação e funcionalização em etapa única do f- MoS_2

Inicialmente 20g de PB ($M_w = 200,000$) foram dissolvidos em 300mL de tolueno a 80°C. Logo após, 200mL de NMP e 2,0g de MoS_2 foram adicionadas na solução polimérica. O processo de esfoliação foi feito através de um banho ultrassônico SONI-TOP durante 06 dias a 15°C (f- MoS_2 T15). Para garantir o controle da temperatura, utilizou-se um banho termostático Julabo modelo F25 e serpentinas em aço inox (Figura 4.1) para manutenção da temperatura do banho do ultrassom. Após este processo, a dispersão coloidal de f- MoS_2 foi centrifugado a 5000rpm por meia hora em uma Centrífuga Eppendorf *Centrifuge* 5804 para remover o material que não foi esfoliado durante o processo. O sobrenadante esverdeado foi centrifugado a 11000rpm por uma hora. O precipitado obtido foi disperso em tolueno e também centrifugado a 11000rpm por uma hora. O pó foi disperso novamente em tolueno e lavado por três vezes a 11000rpm por 15 minutos. Por fim, o f- MoS_2 foi disperso em tolueno para caracterizações e utilização como aditivo nas borrachas de PB. O mesmo procedimento foi feito nas temperaturas de 30° (f- MoS_2 T30) e de 60°C (f- MoS_2 T60).



FIGURA 4. 1 - Esquema de síntese do f-MoS₂ em banho termostático.

4.3 Síntese dos nanocompósitos elastoméricos f-MoS₂/PB

Inicialmente 2,0g de PB ($M_w = 200,000$) foram dissolvidos em 20mL de tolueno a 80°C. Logo após, 0,2g de S₈ foi adicionado na solução polimérica. Além disso, também foi adicionado na solução polimérica 0,2g de f-MoS₂, sintetizado a 15°C (f-MoS₂T15), correspondendo a uma solução de 10wt%. A dispersão coloidal (PB-S₈-(f-MoS₂T15)) foi então despejada em uma placa de PTFE a 80°C para evaporar o solvente. Logo após, o nanocompósito elastomérico (f-MoS₂T15/PB 10wt%) foi removido da placa e colocado em uma prensa térmica Marcon, entre duas folhas de PTFE, a 4,0bar de pressão e 150°C por uma hora (Figura 4.2). O nanocompósito vulcanizado foi resfriado naturalmente a temperatura ambiente e depois foram cortados corpos de provas para ensaios mecânicos e de inchamento em solventes. O mesmo procedimento de preparo e vulcanização foi repetido nas concentrações de 20wt% e 40wt%. Além disso, o mesmo procedimento de preparo e vulcanização foi repetido para os nanocompósitos f-MoS₂T30 e f-MoS₂T60.



FIGURA 4. 2 - Prensa utilizada para a vulcanização dos nanocompósitos f-MoS₂/PB.

4.4 Caracterização Estrutural e Morfológica

4.4.1 Difração de Raios-X

A fase cristalográfica das nanofolhas dos pós de f-MoS₂T15, f-MoS₂T30 e f-MoS₂T60 e MoS₂ (*bulk*) foram determinadas em um difratômetro Rigaku modelo Dmax 2500/PC, usando radiação CuK α ($\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$), obtida em uma voltagem de 40kV em corrente de filamento de 150mA. Os dados foram coletados com ângulo de difração (2θ) de 5 a 60° com uma taxa de varredura de 2°min⁻¹. Para esta análise, todas as amostras foram depositadas em um *wafer* de silício. A descrição da técnica pode ser encontrada em livro texto dedicado [92].

4.4.2 Espectroscopia Raman

A espectroscopia Raman foi utilizada com o objetivo de caracterizar os compósitos moleculares e investigar variações nos movimentos moleculares com relação ao *bulk* MoS₂. As nanofolhas funcionalizadas f-MoS₂T15, f-MoS₂T30, f-MoS₂T60 e o MoS₂ (*bulk*), foram suportadas em um *wafer* de silício e o experimento foi feito em um Bruker Senterra utilizando laser Nd:YAG com comprimento de onda 532nm operando com potência de 2mW. O silício monocristalino foi utilizado como referência (banda de absorção em 520cm⁻¹).

4.4.3 Espectroscopia Fotoeletrônica de Raios-X (XPS)

As análises da superfície das amostras f-MoS₂ foram realizadas através da técnica de XPS utilizando um espectrômetro de XPS convencional ScientaOmicron modelo ESCA com um analisador hemisférico de alta performance (EAC2000) de 128 canais com radiação monocromática Al_{Kα} (hν = 1486.6eV) como fonte de excitação. A pressão de operação durante a análise foi de 10⁻⁹Pa. Os espectros de alta resolução de XPS foram coletados com energia de passagem de 20eV e passo em energia de 0,05eV. As energias de ligação foram medidas com referência ao pico do C1s em 284,8 eV. Os espectros de XPS foram analisados através do *software* CasaXPS (versão 2.3.16).

4.4.4 Análise Termogravimétrica (TGA)

A Análise Termogravimétrica (TGA) foi utilizada com o objetivo de determinar a concentração da fase orgânica (PB) das nanofolhas funcionalizadas f-MoS₂. Para as análises foi utilizado um equipamento Netzsch modelo Iris 209 F1 operando com uma faixa de aquecimento de 10°C/min de 25°C a 700°C em atmosfera de ar sintético (80% O₂: 20% N₂). A descrição mais detalhada da técnica pode ser encontrada em livro texto dedicado^[93].

4.4.5 Microscopia Eletrônica de Varredura (SEM)

A Microscopia Eletrônica de Varredura (SEM) foi utilizada na caracterização do compósito molecular para avaliação das morfologias das nanofolhas funcionalizadas f-MoS₂ e com relação ao *bulk* MoS₂. O experimento foi feito em um microscópio FEI modelo Inspect F50 operando a 10kV utilizando um detector de elétrons secundários (ETD) em um spot de 3,0. A descrição mais detalhada da técnica pode ser encontrada em livros texto dedicados ao assunto^[94].

4.4.6 Microscopia de Força Atômica (AFM)

A Microscopia de Força Atômica (AFM) foi utilizada para avaliar a topografia e comprovar a esfoliação medindo a altura dos flocos. Com essa medida foi possível estimar a quantidade de folhas dos f-MoS₂ sintetizados em 15°C, 30°C e 60°C. Nesse sentido, os compósitos foram depositados em um substrato de mica previamente clivada e a imagem e a análise topográfica foi obtida através do modo não contato utilizando uma ponteira modelo Tap190Al-G. O experimento foi feito em um microscópio Nanosurf Easyscan FlexAFM.

4.4.7 Microscopia Eletrônica de Transmissão (TEM)

A Microscopia Eletrônica de Transmissão (TEM) foi utilizada para observar a dispersão das nanofolhas f-MoS₂ nas borrachas de PB. Os nanocompósitos foram resfriados a -100°C em N₂ líquido e foram cortadas em um ultramicrotomo RMC Boeckeler Power Tome XL com espessura de 100nm e temperatura da faca em -80°C. O experimento foi conduzido em um microscópio eletrônico de transmissão JEM 1400 Plus (JEOL, Japão) operando em 120kV equipado com câmera OneView 16M 4k x 4k pixels (Gatan, EUA) em condições de criomicroscopia para não danificar os elastômeros. Para a aquisição de imagens foi utilizado o software Digital Micrograph (GMS v.3 – Gatan, EUA). A descrição mais detalhada da técnica pode ser encontrada em livros texto dedicados ao assunto ^[95].

4.5 Ensaio de Tração

Inicialmente, todas os nanocompósitos obtidos foram cortados em corpos de prova de 20mm de comprimento, 10mm de largura e 0,1mm de espessura. As propriedades mecânicas foram medidas em uma máquina de ensaio de tração Instron modelo CCE20N (Figura 4.3). Os ensaios foram feitos com uma célula de carga de 1kN, a uma taxa de deslocamento de 100mm/min com espaçamento entre garras de 10mm. Todos os experimentos foram feitos em triplicata.



FIGURA 4. 3 - Máquina de ensaio de tração utilizada para os ensaios de tensão-deformação.

4.6 Ensaio de Inchamento

Para realizar o ensaio de inchamento, todos os nanocompósitos (f-MoS₂/PB), a borracha de PB pura e as borrachas tradicionais (NBR e FKM) foram cortadas em quadrados de 25mm². Foi medida a massa inicial de cada amostra previamente e então foram imersas em 10mL de MEK e tolueno, a 23°C por 04 (quatro) dias. Feito isso, as amostras foram retiradas, o excesso de solvente foi removido com um papel de filtro e sua massa final foi medida. O grau de inchamento foi calculado conforme Equação (7):

$$I (\%) = \frac{m_s - m_0}{m_0} .100\% \quad (7)$$

Onde $I (\%)$ é o grau de inchamento das borrachas f-MoS₂ /PT5-MoS₂-PB, m_0 é a massa inicial e m_s é a massa final após a imersão no solvente. Os resultados foram comparados em um gráfico de inchamento e submetidos a análise de variância (ANOVA) para verificar se há influência da concentração do nanocompósito e sua temperatura de síntese no grau de inchamento das borrachas. Todos os experimentos foram feitos em triplicata.

CAPÍTULO 5- RESULTADOS E DISCUSSÕES

Neste capítulo serão discutidas as características do mecanismo da reação de esfoliação e funcionalização bem como sua relação com a temperatura de síntese (Seção 5.1). Em seguida serão apresentadas as caracterizações físico-químicas das nanofolhas que evidenciam a esfoliação e funcionalização do f-MoS₂ (Seção 5.2). Na Seção 5.3 serão apresentados os resultados e as discussões acerca das propriedades mecânicas de inchamento dos nanocompósitos elastoméricos f-MoS₂/PB.

5.1 Influência da temperatura de síntese no f-MoS₂

Após as etapas de centrifugação, as nanofolhas funcionalizadas f-MoS₂ apresentaram uma boa dispersão em tolueno (Figura 5.1) independente da temperatura de síntese. Isto pode ser considerado uma evidência qualitativa de esfoliação e funcionalização, visto que o tolueno não é um bom solvente para MoS₂ [76]. Portanto, a boa dispersão sugere que o PB auxilia na reação de esfoliação e estabiliza a dispersão coloidal do MoS₂ através da funcionalização.



FIGURA 5. 1 - Dispersão coloidal de f-MoS₂ em tolueno sintetizados a 15°C, 30°C e 60°C (da esquerda para a direita).

Através das curvas de TGA (Figura 5.2) é possível calcular a quantidade de PB funcionalizado no MoS_2 , bem como verificar se há relação entre a concentração de PB com a temperatura que foi feita a esfoliação.

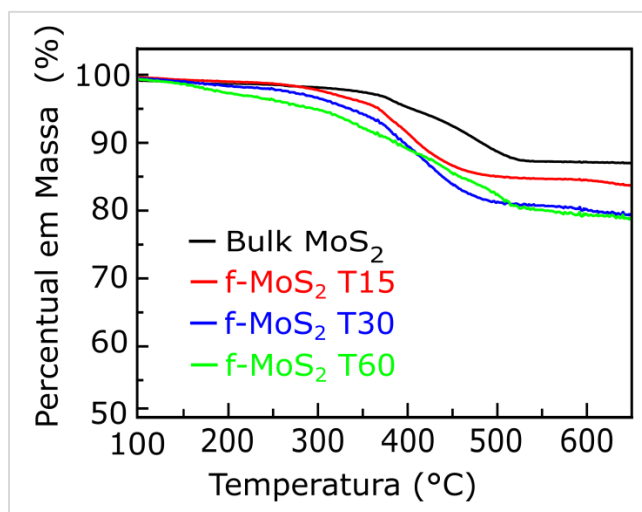


FIGURA 5. 2 - Curvas de TGA em ar sintético do bulk MoS_2 e das nanofolhas f- MoS_2 T15, f- MoS_2 T30 e f- MoS_2 T60.

O *bulk* MoS_2 sofre um processo de degradação térmica em 377°C e perde 12,68wt%. Neste caso, o valor é próximo da perda de massa de moléculas de dióxido de enxofre (SO_2) (10wt%); logo o evento térmico relacionado a essa queda de massa é a oxidação do MoS_2 para MoO_3 liberando moléculas de SO_2 [96]. Nesse sentido, a diferença entre a curva do *bulk* MoS_2 para as outras curvas dos f- MoS_2 correspondem a perda de massa do PB funcionalizado. Os dados de percentual em massa de PB estão resumidos na Tabela 5.6.

TABELA 5. 1 – Percentual em massa de PB nas nanofolhas f- MoS_2 obtidas por TGA.

Amostra	Concentração de PB (wt%)
f- MoS_2 T15	2,57
f- MoS_2 T30	6,68
f- MoS_2 T60	7,60

Note que há uma relação direta entre o aumento da temperatura de síntese com a concentração de PB nas nanofolhas. Este fenômeno pode ser explicado pelo mecanismo proposto Jawaid *et al* ^[77] envolvendo a esfoliação do MoS₂ que foi apresentado previamente na Seção 2.2.3.2 – Esfoliação em fase líquida por ultrasonicação. Neste contexto, o aumento da temperatura implica em um aumento da energia cinética do sistema e, conseqüentemente, em um aumento das colisões e choque entre os flocos de MoS₂ com outras moléculas do sistema que promovem a sua esfoliação. Adicionalmente, conforme o mecanismo de LPE ocorre também o aumento da concentração de hidroperóxidos e NMS no meio reacional.

O aumento da concentração de hidroperóxidos e NMS, implica em uma maior produção de molibdatos aniônicos (MoO_x⁻² e Mo (SO_x)⁻²) que auxiliam na esfoliação por meio de repulsão entre as folhas e tendem a diminuir o tamanho dos flocos. Além disso, o PB solubilizado em tolueno desempenha o papel de funcionalizante na região perimetral do MoS₂ com os átomos de enxofre, o que também reduz a interação de van der Waals entre as camadas por efeitos estéricos contribuindo para a estabilização da dispersão coloidal. Com efeito, é possível modular a concentração de PB nas nanofolhas f-MoS₂ alterando a temperatura do banho de ultrassom.

5.2 Caracterização das nanofolhas funcionalizadas f-MoS₂

5.2.1 Difração de Raios-X

Os perfis de difração obtidos para o *bulk* MoS₂ e das nanofolhas f-MoS₂ estão descritos, respectivamente, na Figura 5.3.

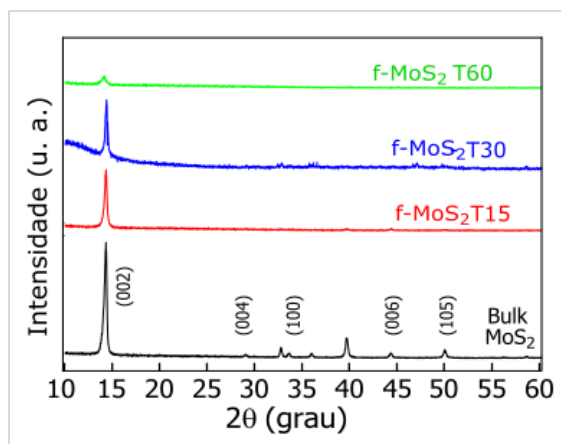


FIGURA 5. 3 - Difratoograma de raios-X do bulk MoS₂ (preto) e das nanofolhas f-MoS₂T15 (vermelho), f-MoS₂T30 (azul) e f-MoS₂T60 (verde).

A difração de raios-X é uma técnica que fornece informações sobre ordenamento tridimensional de longo alcance da amostra. O difratograma do *bulk* MoS₂ comprova que o mesmo se encontra na fase hexagonal (2H) com duas camadas por célula unitária [97]. O *bulk* MoS₂ foi utilizado como elemento comparador e critério para comprovação da esfoliação. Analisando o perfil de difração dos f-MoS₂ é possível observar a ausência de todos os picos e a presença somente do pico do plano basal (002) evidenciando a esfoliação independente da temperatura de síntese. Além disso, há uma leve redução no pico do plano basal.

A presença dos planos (002) levemente alargados é resultado do empilhamento aleatório, fenômeno conhecido como *restacking* [98-99]; este fenômeno é frequentemente reportado em processos de esfoliação por intercalação de lítio [100]. O alargamento sugere o empilhamento de algumas poucas folhas no substrato. As folhas podem ser novamente empilhadas por filtração, precipitação, centrifugação ou evaporação de solvente restaurando as interações de van der Waals. Pela metodologia adotada neste trabalho as velocidades das centrifugações e as evaporações do solvente são os fatores principais do processo de síntese que contribuem para o *restacking* [101].

5.2.2 Espectroscopia Raman

Os espectros Raman do *bulk* MoS₂ e das nanofolhas f-MoS₂, obtidos através da deposição em um *wafer* de silício, estão mostrados na Figura 5.4.

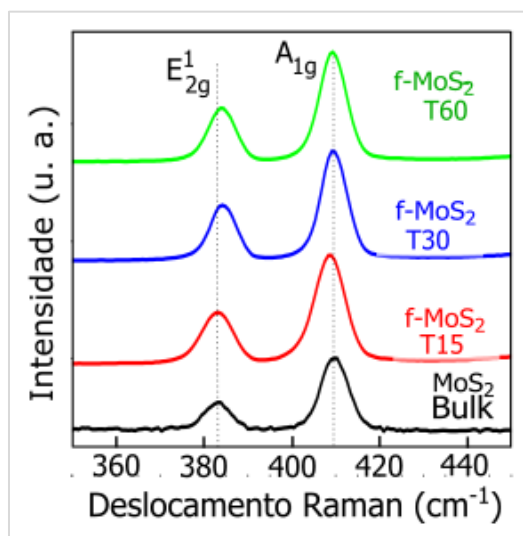


FIGURA 5. 4 - Espectros Raman do *bulk* MoS₂ (preto) e das nanofolhas f-MoS₂T15 (vermelho), f-MoS₂T30 (azul) e f-MoS₂T60 (verde).

A partir da análise do espectro acima, os valores dos dois modos vibracionais ativos, a saber, E_{2g}^1 e A_{1g} , estão resumidos na Tabela 5.2.

TABELA 5. 2 - Modos vibracionais ativos no Raman do *bulk* MoS₂ e das nanofolhas f-MoS₂.

Amostra	$E_{2g}^1(\text{cm}^{-1})$	$A_{1g}(\text{cm}^{-1})$	$A_{1g} - E_{2g}^1(\text{cm}^{-1})$
<i>Bulk</i> MoS ₂	383,2	409,3	26,5
f-MoS ₂ T15	383,3	409,0	25,7
f-MoS ₂ T30	383,7	409,2	25,5
f-MoS ₂ T60	384,2	409,1	24,9

A partir da análise do espectro Raman - Figura 5.4- observamos dois modos vibracionais ativos, a saber, E_{2g}^1 ($383,2\text{cm}^{-1}$) e A_{1g} ($409,3\text{cm}^{-1}$) para o *bulk* MoS₂ e uma diferença no valor da frequência entre os dois picos de $26,5\text{cm}^{-1}$ esperado para MoS₂ não esfoliados [102].

Após a reação em meio ultrassônico, as nanofolhas f-MoS₂ apresentaram uma variação na diferença entre os valores dos picos entre $24,9\text{cm}^{-1}$, a $25,7\text{cm}^{-1}$ (Tabela 5.2). Esta diferença entre os modos ativos no Raman indica materiais altamente esfoliados, resultando em uma estrutura bidimensional formado por poucas folhas, mais ou menos de 4 a 10 folhas [102]. As mudanças nos valores dos modos vibracionais dos f-MoS₂ com relação ao *bulk* MoS₂ podem ser explicados através de simetria e teoria de grupo. As estruturas cristalinas dos TMDs, de fórmula geral MX₂, são compostas por camadas empilhadas. Cada camada corresponde a três planos atômicos XMX, com um plano do metal (M) organizado em rede triangular e dois planos de átomos calcogênios (X), também organizados em rede triangular, acima e abaixo do plano do metal M. No caso particular do MoS₂, a estrutura de uma única camada é da forma trigonal prismática 2H, visto que a estrutura octaédrica distorcida 1T é uma fase metaestável.

As estruturas do tipo 2H-MX₂ em geral e 2H-MoS₂ em particular pertencem ao grupo pontual D_{6h} [103]. Após o evento de esfoliação do material sua simetria muda para D_{3h} para um número par de folhas e D_{3d} para um número ímpar de folhas. A mudança do grupo pontual altera o movimento vibracional do composto molecular resultando em um deslocamento visto nos modos ativos do Raman. A Figura 5.5 representa os movimentos dos modos ativos no Raman tanto do *bulk* MoS₂ quanto dos f-MoS₂. Para o modo de vibração A' (Figura 5.5) o átomo calcogênio tem um movimento vibração fora do plano e em fase com os átomos calcogênios da camada de cima e contra os átomos calcogênios da camada de baixo. No caso do modo de vibração E' os movimentos dos átomos se encontram no plano; todos os átomos calcogênios se movem em fase e o átomo metálico se move em fase e em direções opostas [24].

Podemos verificar que o movimento molecular está estritamente relacionado com a espessura da amostra; dessa forma, a espectroscopia Raman é uma técnica robusta e confiável para medir espessura de materiais e comprovar esfoliação [24].

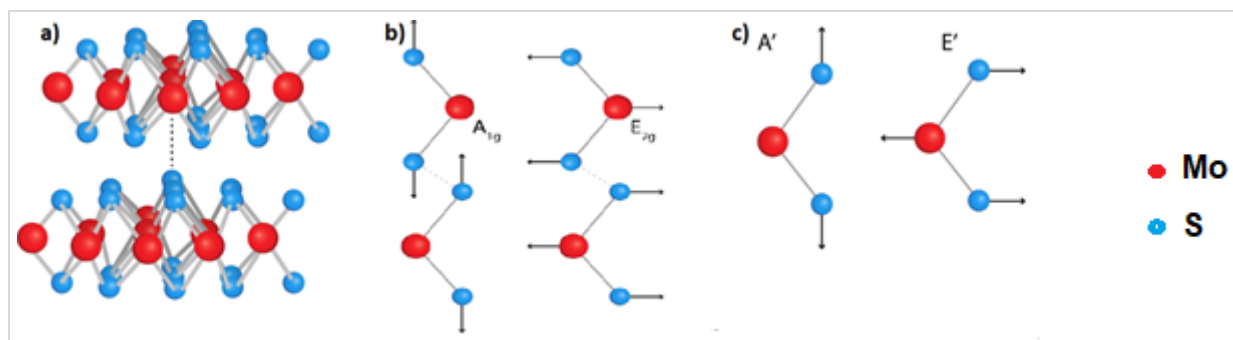


FIGURA 5. 5 - a) Estrutura atômica do bulk MoS₂. b) movimentos moleculares de vibração do bulk MoS₂. c) movimentos moleculares da monocamada do MoS₂.

5.2.3 Espectroscopia Fotoeletrônica de Raios-X (XPS)

A técnica de XPS ganhou muita relevância nos últimos anos para identificar composições químicas na superfície, estados eletrônicos e interações químicas entre os elementos. Uma das grandes vantagens dessa técnica é permitir a realização do experimento sem preparo prévio da amostra. Nesse sentido, a estrutura do MoS₂ e sua interação química entre as cadeias de PB esfoliado foi estudado por este tipo de espectroscopia. Os espectros de XPS do Mo3d (Figura 5.6a-c) mostram, após o processo de deconvolução da curva utilizando o *software* CasaXPS, a presença dos picos 226,2eV referente ao S2s do S⁻², dois picos em 229,4 e 232,6eV correspondendo a ligações Mo-S dos Mo⁴⁺ 3d_{5/2} e Mo⁴⁺ 3d_{3/2}, respectivamente. Além disso, o espectro também mostra os picos 233,7 e 236,2eV que correspondem às ligações Mo-O dos Mo⁶⁺ 3d_{5/2} e Mo⁶⁺3d_{3/2} [104]. Com efeito, o resultado do experimento de XPS comprova a oxidação das bordas do MoS₂ resultante do mecanismo de reação por LPE. Em todos os espectros o resultado obtido foi o mesmo.

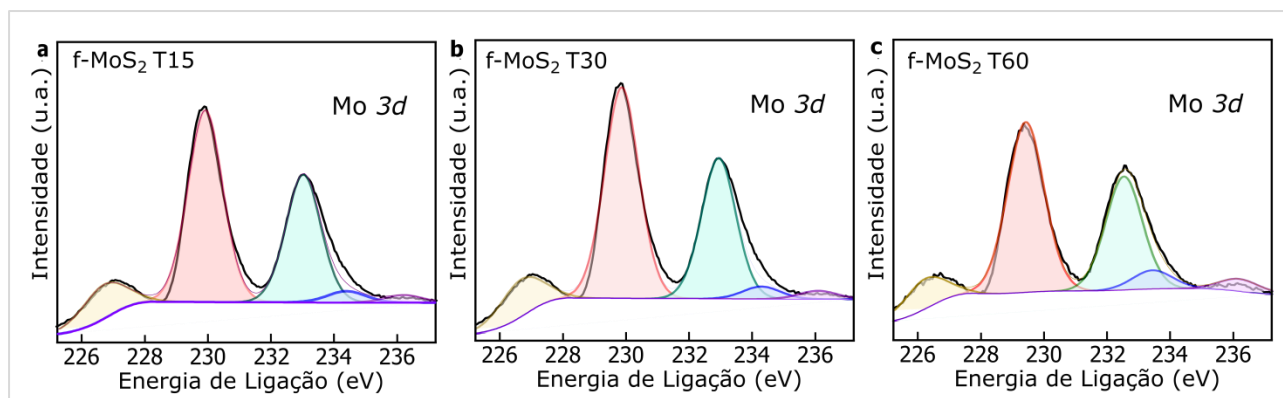


FIGURA 5. 6 - Espectros de XPS do Mo3d dos f-MoS₂. (a) f-MoS₂T15 (b) f-MoS₂T30, (c) f-MoS₂T60.

Para verificar a interação química entre PB e MoS₂ foi avaliado o XPS do carbono C1s do PB puro das nanofolhas funcionalizadas f-MoS₂ (Figura 5.7a-d).

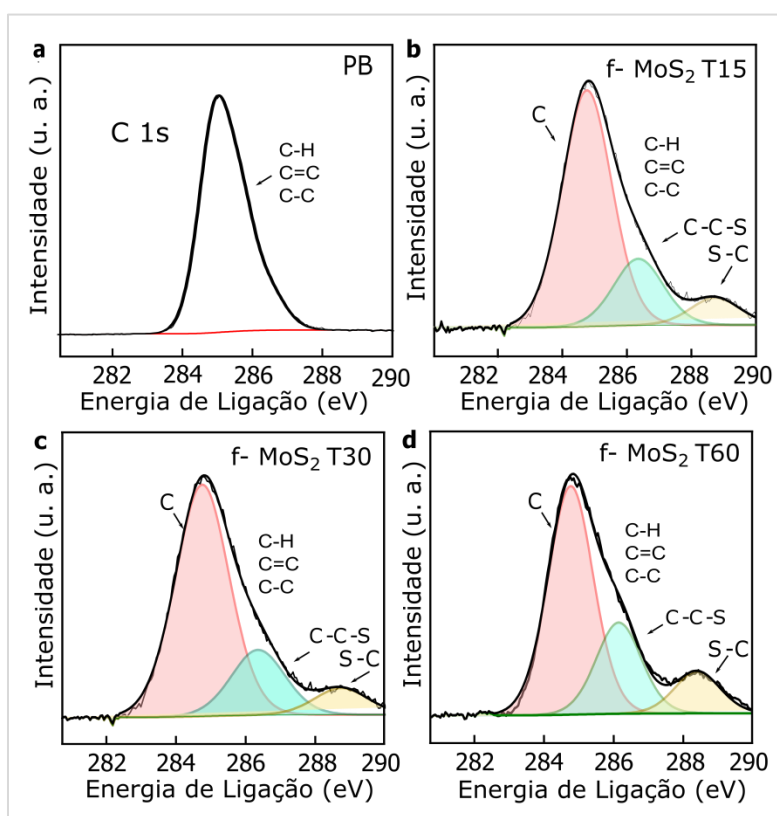


FIGURA 5. 7 - Espectros de XPS do C1s do PB e dos f-MoS₂. (a) PB puro (b) f-MoS₂T15 (c) f-MoS₂T30, (d) f-MoS₂T60.

A análise do C1s do PB puro mostrou o pico em 284,8eV relacionado às ligações C=C, C-C e C-H já esperados para este tipo de amostra. Entretanto, a análise das nanofolhas f-MoS₂ mostraram um conjunto complexo de picos C1s que, após o processo de deconvolução utilizando o *software* CasaXPS, foi possível identificar, além do pico em 284,8eV, os picos em 286,6 e 288,7eV correspondendo a ligações C-C-S e C-S, respectivamente [105-106]. O resultado do XPS sugere, portanto, uma interação química entre os átomos de carbono do PB com os átomos de enxofre do MoS₂ através da ligação C-S. Ademais, os resultados mostram ainda que a funcionalização ocorre independente da variação da temperatura. Foi feita também a análise do espectro de XPS do enxofre (S2p) para verificar se ocorria a interação do enxofre do MoS₂ com o carbono do PB. Na Figura 5.8a-c foi possível identificar os picos 161,7eV e 162,9eV que correspondem, respectivamente, às ligações S-Mo dos S2p_{3/2} e S2p_{1/2}. Além disso, podemos notar a presença de um pico em 164,8eV que sugere a presença da ligação S-C corroborando com o resultado do XPS do C1s [105].

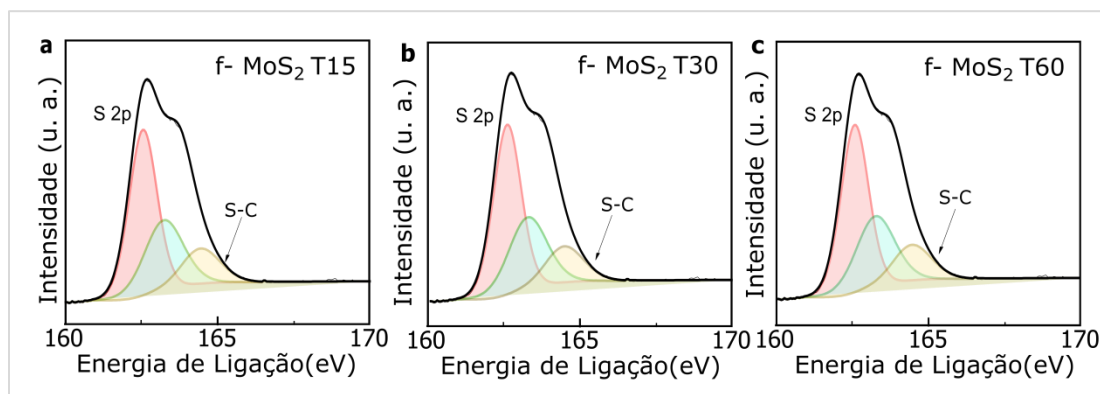


FIGURA 5. 8 - Espectros de XPS do S2p dos f-MoS₂. (a) f-MoS₂T15 (b) f-MoS₂T30, (c) f-MoS₂T60.

5.2.5 Microscopia Eletrônica de Varredura (SEM)

As imagens obtidas através da microscopia eletrônica de varredura (SEM) do f-MoS₂T15, f-MoS₂T30 e f-MoS₂T60 estão exibidas, respectivamente, nas Figuras 5.9, 5.10 e 5.11.

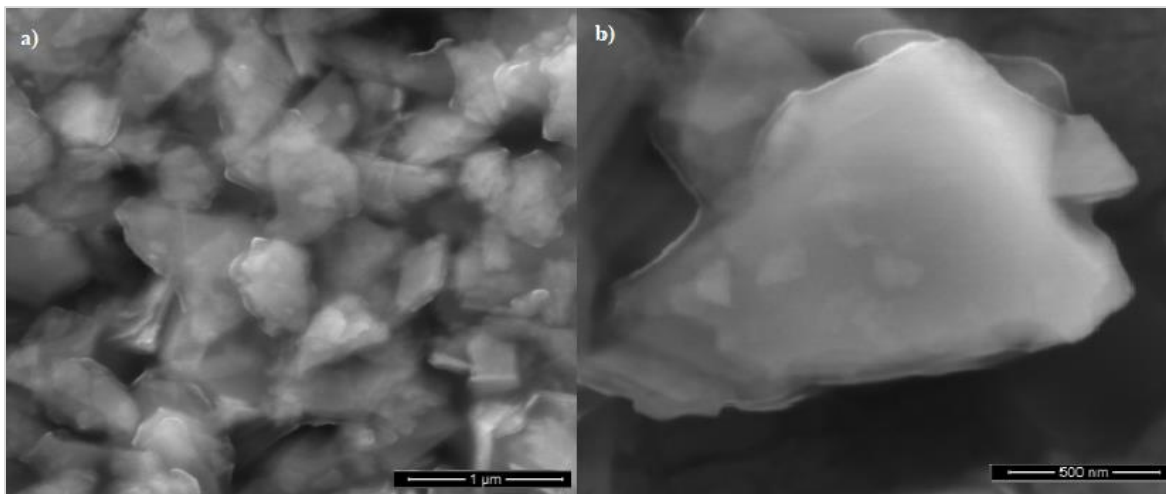


FIGURA 5. 9 - Imagens de SEM do f-MoS₂T15.

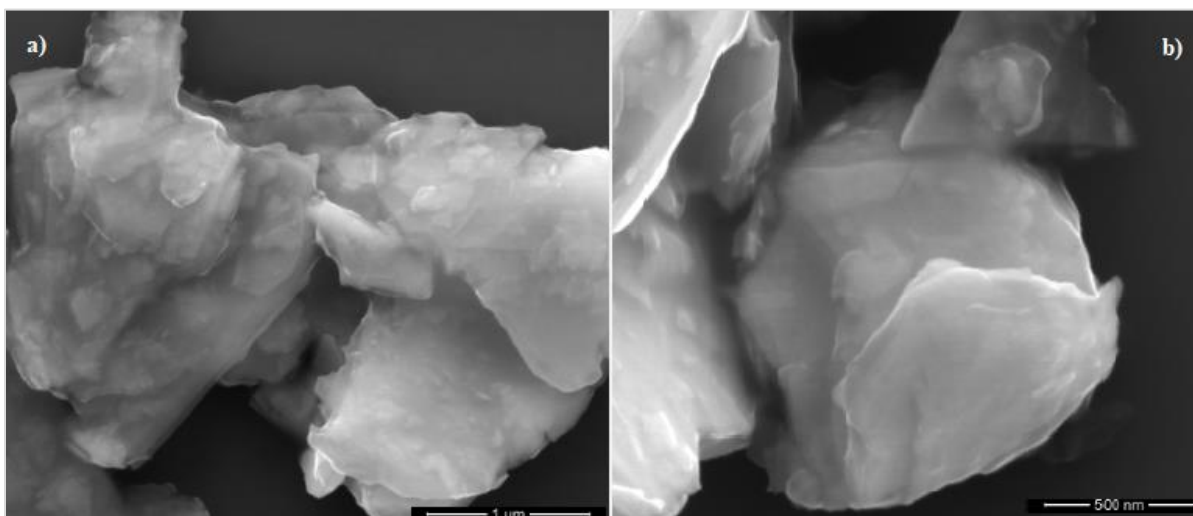


FIGURA 5. 10 - Imagens de SEM do f-MoS₂T30.

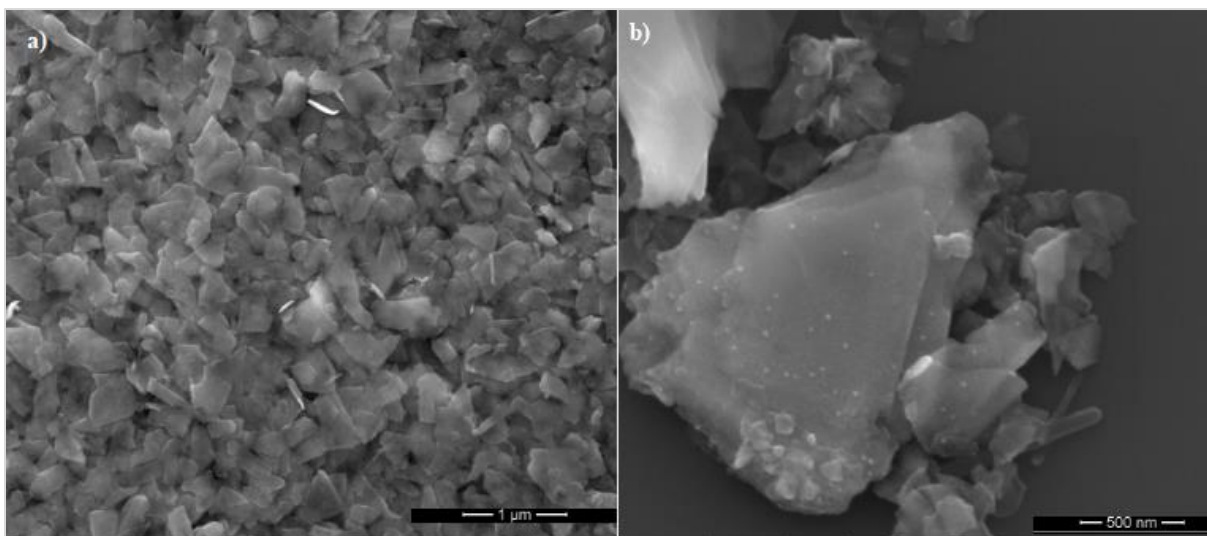


FIGURA 5. 11 - Imagens de SEM do f-MoS₂T60.

Em uma primeira análise podemos confirmar que as imagens obtidas dos f-MoS₂ são morfologicamente bem distintas do *bulk* MoS₂ [71]. O f-MoS₂T60 possui, visivelmente, uma quantidade maior de folhas dispersas do que os seus análogos sintetizados a 30° e a 15°C, respectivamente. Além disso, as imagens de SEM sugerem que as folhas do f-MoS₂ ficam menores, em média, com o aumento da temperatura, comparando as amostras com a mesma escala. Nas Figuras 5.9b, 5.10b e 5.11b é possível verificar, nitidamente, o empilhamento aleatório de folhas corroborando com os padrões de difração de raios-X observados anteriormente e as figuras também mostram as folhas aparentemente com poucos defeitos superficiais. As imagens de SEM revelam ainda que o tamanho lateral dos flocos é, majoritariamente, menor que 1,0µm.

5.2.6 Microscopia de Força Atômica (AFM)

A topografia dos flocos do f-MoS₂ foi medida e a imagem foi reconstruída através da microscopia de força atômica, conforme a Figura 5.12a-c.

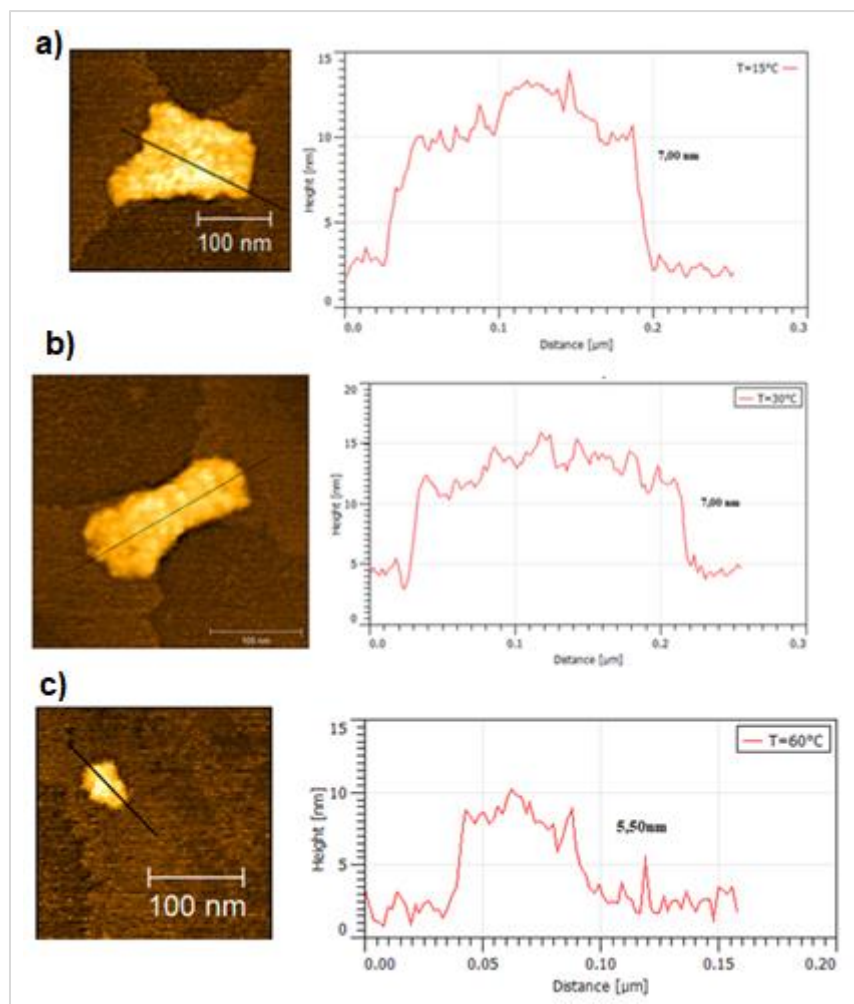


FIGURA 5. 12 - Imagem de AFM e medida da topografia dos flocos: a) f-MoS₂T15, b) f-MoS₂T30 e c) f-MoS₂T60.

Analisando as imagens e a medida da topografia dos flocos de f-MoS₂ obtemos a medida da espessura e, conseqüentemente, o número de folhas dos flocos.

O espaçamento interplanar de uma monocamada S-Mo-S é de 0,62nm^[107]. Nesse sentido, para as nanofolhas f-MoS₂T15 e f-MoS₂T30, o pico máximo da topografia se encontra por volta de 7,00nm (Figura 5.12a-b) correspondendo a mais ou menos 10 folhas e, por fim, o pico máximo da topografia da nanofolha de f-MoS₂T60 se encontra em 5,5nm (Figura 5.12c) correspondendo a 9 folhas. Este resultado corrobora com imagens de SEM e com a diferença entre os modos vibracionais ativos na espectroscopia Raman. Os perfis topográficos mostram ainda a oscilação da ponteira do AFM na região do platô dos flocos que podem ser explicados pela conformação da

cadeia polimérica do PB em volta do cristal de MoS₂. Com efeito, podemos correlacionar as análises feitas por AFM e espectroscopia Raman para afirmar que a metodologia de síntese utilizada é eficaz na obtenção de nanofolhas funcionalizadas.

5.3 Propriedades mecânicas e de inchamento dos nanocompósitos elastoméricos f-MoS₂/PB

5.3.1 Propriedades mecânicas

As propriedades mecânicas dos nanocompósitos dependem fortemente do tamanho da nanopartícula, da concentração e da dispersão na matriz polimérica [66-68]. O tamanho da nanopartícula está correlacionado com a facilidade na transferência da tensão aplicada entre matriz polimérica-nanopartícula, neste caso f-MoS₂. Geralmente, nanopartículas maiores tendem a transferir melhor a tensão aplicada aumentando o módulo de Young do compósito [108]. O'Neill *et al* [109] demonstrou em seu trabalho que flocos maiores de MoS₂ transferem melhor a tensão aplicada do que flocos menores em compósitos de polivinil álcool/MoS₂.

Os efeitos da concentração e da dispersão na matriz polimérica estão intimamente correlacionados com as propriedades mecânicas do nanocompósito. O aumento da concentração da nanopartícula tende a aumentar o módulo de Young do nanocompósito, uma vez que as nanopartículas apresentam módulo de Young intrínseco maior que os dos materiais poliméricos. Portanto, aumentando a quantidade de nanopartículas implica em um aumento do módulo de Young.

A dispersão das nanopartículas na matriz polimérica possui um papel fundamental nas propriedades mecânicas do compósito. Quanto maior a dispersão das nanopartículas em uma matriz maior será a interação entre eles e melhor será o mecanismo de transferência da tensão aplicada da matriz para a nanopartícula promovendo o aumento do módulo de Young e a alongação na ruptura. Por outro lado, uma dispersão ruim facilita a formação de aglomerados que impede o efeito desejável de transferência da tensão e, portanto, reduzem o módulo de Young e/ou a alongação na ruptura [110].

Dito isso, o comportamento mecânico das borrachas de PB em função das concentrações (0-40wt%) de f-MoS₂, sintetizado em diferentes temperaturas (Figura

13a-j), foram descritos através de curvas de tensão-deformação (Figura 5.14a-c). É possível observar uma mudança significativa das propriedades mecânicas da borracha com a adição do f-MoS₂.

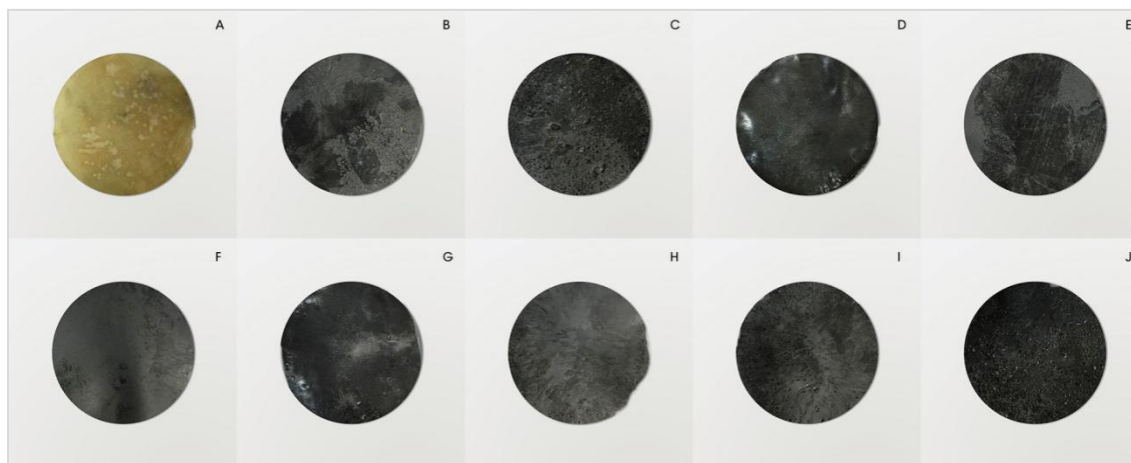


FIGURA 5. 13 - Fotografia do PB e dos nanocompósitos elastoméricos f-MoS₂/PB. a) PB puro, b) f-MoS₂T15/PB 10wt%, c) f-MoS₂T15/PB 20wt%, d) f-MoS₂T15/PB 40wt%, e) f-MoS₂T30/PB 10wt%f) f-MoS₂T30/PB 20wt%, g) f-MoS₂T30/PB 40wt%h) f-MoS₂T60/PB 10wt%, i) f-MoS₂T60/PB 20wt% e j) f-MoS₂T60/PB 40wt%.

Inicialmente há uma diminuição no valor médio do módulo de Young com a adição de 10wt% e depois foi observado um crescimento para as amostras com 20wt% e 40wt% (Tabela 5.3). Vale ressaltar que o valor médio do módulo de Young de todas as borrachas, com a exceção dos nanocompósitos f-MoS₂T60/PB (10wt%, 20wt% e 40wt%) foram menores do que a borracha PB pura. Paralelamente é possível observar o fenômeno oposto com a elongação na ruptura, ou seja, observamos um aumento na elongação com a adição de 10wt% e a diminuição nas amostras de 20wt% e 40wt%. Além disso, com a exceção das borrachas f-MoS₂T15/PB 20wt% e f-MoS₂T60/PB 40wt% as elongações na ruptura foram maiores do que a borracha PB pura. É importante ressaltar que os dados revelam uma tendência de comportamento mecânica, portanto a discrepância na borracha f-MoS₂T15/PB 30wt% deve ser atribuída ao processamento e vulcanização que influencia diretamente nas propriedades finais.

A diminuição inicial no valor do módulo de Young e o consequente aumento na elongação na ruptura sugerem que os nanocompósitos estão atuando como

plastificante ou lubrificante solido entre as cadeias poliméricas de PB. Em concentrações menores os nanocompósitos estão mais dispersos na matriz e não alinhados conforme a direção da tensão aplicada. Nesse sentido, o regime de estiramento é controlado pelo deslizamento entre as folhas do MoS₂ conforme demonstrado por Zhou *et al* [96].

Entretanto, quando há um aumento na concentração do f-MoS₂ o alinhamento das nanofolhas começa a controlar o comportamento mecânico da borracha tornando-as mais rígidas em virtude da maior concentração de nanofolhas o que leva a um aumento do modulo de Young e a diminuição da elongação na ruptura das borrachas [111].

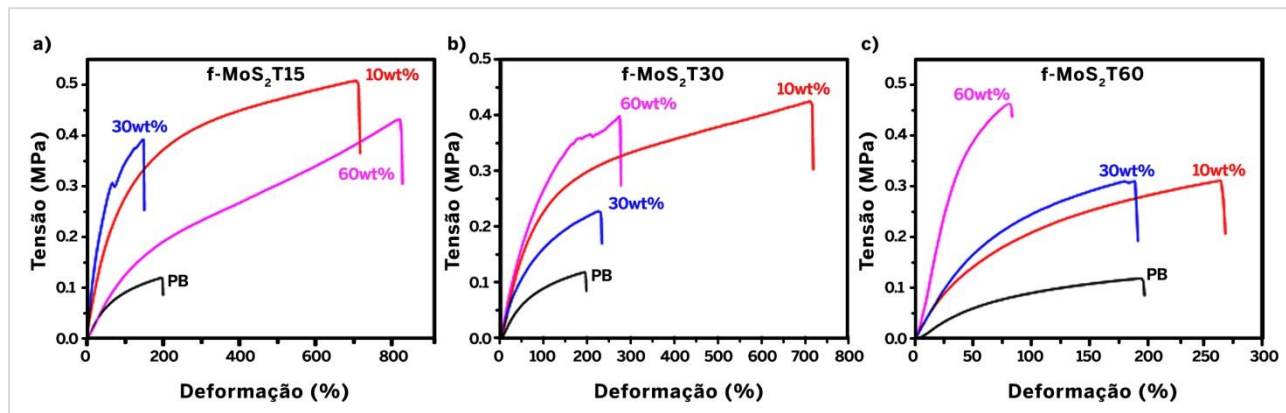


FIGURA 5. 14 - Curvas representativas de tensão-deformação dos nanocompósitos. a) f-MoS₂T15/PB, b) f-MoS₂T30/PB e c) f-MoS₂T60/PB.

TABELA 5. 3 - Módulo de Young e alongação na ruptura das borrachas PB e f-MoS₂/PB.

Amostra	Concentração do nanocompósito (wt%)	Módulo de Young (MPa)	Elongação na Ruptura (%)
PB	-	1,23 ± 0,19	205.33 ± 1.85
f-MoS ₂ T15/PB	10	0,75 ± 0,06	1023.33 ± 1.80
f-MoS ₂ T15/PB	20	1,13 ± 0,24	149.16 ± 4.44
f-MoS ₂ T15/PB	40	0,61 ± 0,24	823.34 ± 4.04
f-MoS ₂ T30/PB	10	0,59 ± 0,18	1105.50 ± 3.90
f-MoS ₂ T30/PB	20	0,73 ± 0,01	441.13 ± 2.90
f-MoS ₂ T30/PB	40	1,10 ± 0,27	350.87 ± 8.37
f-MoS ₂ T60/PB	10	1,28 ± 0,23	297.90 ± 3.17
f-MoS ₂ T60/PB	20	1,29 ± 0,09	209.97 ± 2.62
f-MoS ₂ T60/PB	40	2,94 ± 0,28	90.27 ± 0.64

Dentro deste contexto, é possível controlar as propriedades mecânicas do nanocompósito elastomérico ajustando a concentração do f-MoS₂ incorporado, conforme Figura 5.15.

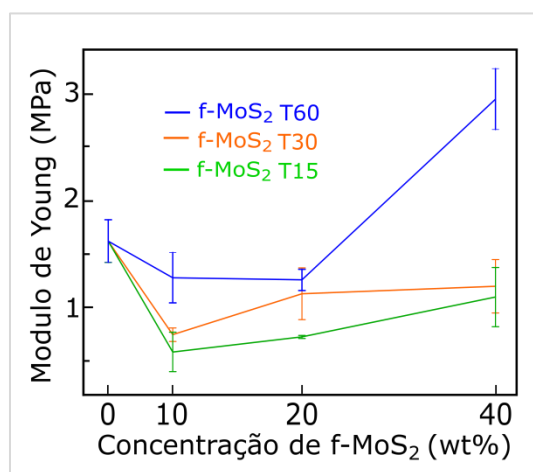


FIGURA 5. 15 - Relação entre módulo de Young e concentração de f-MoS₂T15, f-MoS₂T30 e f-MoS₂T60.

A Figura 5.15 e a Tabela 5.3 evidenciam o caráter “conflituoso” e inversamente proporcional entre rigidez (modulo de Young) e deformação máxima (alongação na ruptura). Apesar do regime não ser linear com a concentração de f-MoS₂ é possível observar uma clara tendência na redução da alongação na ruptura com o aumento da concentração de f-MoS₂, independente da temperatura de síntese.

Contudo, é importante notar que a borracha f-MoS₂T30/PB 40wt% possui valor médio do modulo de Young ($1,10 \pm 0,27$ MPa) próximo da borracha PB pura ($1,23 \pm 0,19$ MPa) e a borracha f-MoS₂T60/PB 10wt% possui valor médio do modulo de Young maior que a PB pura ($1,28 \pm 0,23$ MPa), porém com valores de alongação na ruptura bem maiores. Enquanto a borracha PB tem uma alongação de ruptura de ($205.33 \pm 12.85\%$), as borrachas f-MoS₂T30/PB 40wt% e f-MoS₂T60/PB 10wt% possuem, respectivamente, alongações de ruptura de ($350.87 \pm 8.37\%$) e ($297.90 \pm 3.17\%$) o que representa um aumento respectivo de 70% e 45%. Com efeito, em alguns casos foi possível conciliar duas propriedades “conflituosas” aumentando a rigidez e o estiramento do material ao mesmo tempo. Este comportamento incomum deve ser uma consequência direta entre a funcionalização da borracha PB com as bordas do MoS₂ esfoliado e a fraca interação das borrachas com o plano basal (002) do MoS₂^[111].

Neste cenário, era esperando que o aumento da temperatura de síntese resultasse em uma piora nas propriedades mecânicas dos nanocompósitos quando comparados ao PB puro, visto que os flocos de f-MoS₂ ficariam cada vez menores dificultando a transferência da tensão aplicada. Entretanto, os resultados obtidos não seguem essa tendência de forma linear conforme mostra a Tabela 5.3. Este resultado sugere que, além da influência do MoS₂, o PB funcionalizado nas bordas do f-MoS₂ também deve interagir com o PB da matriz polimérica facilitando a transferência de tensão entre PB e f-MoS₂.

5.3.2 Ensaio de Inchamento

O estudo de inchamento em borrachas vulcanizadas é muito importante para determinar sua aplicação final. Apesar do efeito de inchamento ser indesejável para maioria das aplicações comerciais o seu controle é extremamente importante para aplicações avançadas, tais como: nanofiltração, permeação de gases e dessalinização

[112]. Ademais, é possível obter informações importantes sobre a estrutura dos elastômeros e, conseqüentemente, suas propriedades através desses ensaios.

As borrachas vulcanizadas podem absorver uma grande quantidade de solventes sem que ocorra a sua dissolução devido às ligações sulfídicas (ligações reticuladas) que ancoram as moléculas de polímero e impedem sejam envolvidas pelas moléculas do solvente. Entretanto, as borrachas podem apresentar um maior ou menor grau de inchamento dependendo da natureza e concentração dos componentes bem como sua história de processamento.

Na Figura 5.16a-b estão descritas as curvas de inchamento em função da concentração do f-MoS₂T15, f-MoS₂T30 e f-MoS₂T60 após quatro dias de imersão. O tolueno e MEK foram utilizados como solventes, pois são tradicionalmente utilizados na dissolução e preparo de elastômeros na indústria de borrachas.

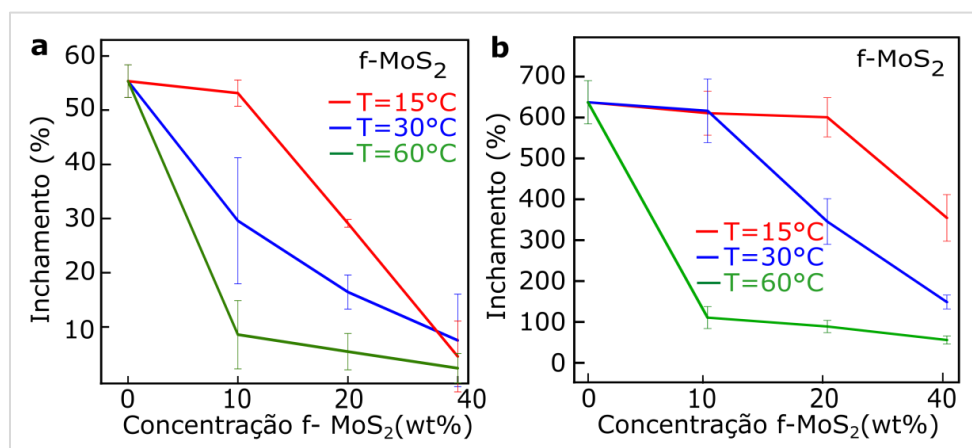


FIGURA 5. 16 - Curvas de inchamento dos nanocompósitos elastoméricos em função da concentração de f-MoS₂. a) em MEK. b) em tolueno.

Através das curvas de inchamento na Figura 5.16a-b verificou-se uma nítida redução no grau de inchamento de todos os nanocompósitos por MEK e tolueno com o aumento da concentração do f-MoS₂ quando comparados com a borracha PB pura. A Tabela 5.4 resume os resultados obtidos.

TABELA 5. 4 - Grau de inchamento em MEK e em tolueno das borrachas PB e dos nanocompósitos f-MoS₂/PB.

Amostra	Concentração de f-MoS ₂ (wt%)	Grau de inchamento (%) (MEK)	Grau de inchamento (%) (Tolueno)
PB	-	56,22 ± 3,00	636,68 ± 53,00
f-MoS ₂ T15/PB	10	54,00 ± 2,41	610,00 ± 54,00
f-MoS ₂ T15/PB	20	30,00 ± 0,72	600,00 ± 48,00
f-MoS ₂ T15/PB	40	5,40 ± 6,63	354,00 ± 57,00
f-MoS ₂ T30/PB	10	30,43 ± 11,63	616,00 ± 78,00
f-MoS ₂ T30/PB	20	17,30 ± 3,13	345,00 ± 56,00
f-MoS ₂ T30/PB	40	8,36 ± 3,54	148,15 ± 17,00
f-MoS ₂ T60/PB	10	9,43 ± 6,30	110,90 ± 27,00
f-MoS ₂ T60/PB	20	6,30 ± 3,37	88,36 ± 15,00
f-MoS ₂ T60/PB	40	3,26 ± 2,72	55,22 ± 10,00
NBR	-	122,00 ± 0,04	61,00 ± 0,007
FKM	-	168,00 ± 0,03	8,00 ± 0,028

Tomemos como exemplo o caso do nanocompósito f-MoS₂T60/PB 40wt%, o qual apresentou o melhor desempenho em ambos os solventes. O f-MoS₂T60/PB 40wt% inchou (3,26 ± 2,72%) em MEK e (55,22 ± 10,00%) em tolueno (Tabela 5.4). O inchamento da borracha PB foi de (56,22 ± 3,00%) e (636,68 ± 53,00%) para MEK e tolueno, respectivamente. Neste caso, a redução no grau de inchamento de MEK e tolueno foram aproximadamente de 94% e 91%, respectivamente. Para efeitos de comparação, o inchamento das borrachas NBR e FKM em MEK foi (122,00 ± 0,04%) e (168,00 ± 0,03%), respectivamente. Em tolueno, o grau de inchamento de NBR e FKM foi (61,00 ± 0,007%) e (8,00 ± 0,028%), respectivamente.

Note que até a borracha PB pura obteve um melhor desempenho no grau de inchamento quando comparada às borrachas NBR e FKM. Este resultado pode ser devido às diferenças de polaridade entre MEK e PB: particularmente, o MEK é considerado um solvente polar devido à sua função cetona em sua estrutura molecular (Figura 5.17a). Por outro lado, o PB é uma borracha estritamente apolar, sem grupos funcionais em sua estrutura no qual inibe interações com as moléculas do solvente. O

NBR possui grupos acrilonitrila em sua estrutura e o FKM possui átomos de flúor nas cadeias poliméricas fazendo com que tenham uma maior interação com o MEK e, por conseguinte, um maior grau de inchamento do que o PB. Por outro lado, o inchamento do PB em tolueno é muito maior do que as das borrachas NBR e FKM por conta da estrutura apolar do tolueno (Figura 5.17b).

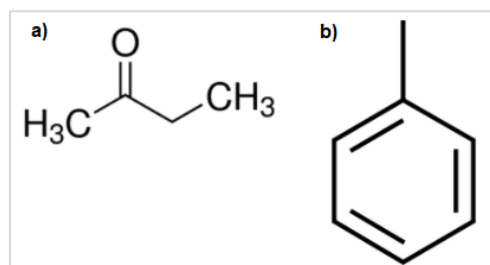


FIGURA 5. 17 - a) Estrutura química do MEK, b) Estrutura química do tolueno.

Analisando os dados da Tabela 5.4 podemos verificar que alguns nanocompósitos possuem grau de inchamento que podem ser comparados com as borrachas tradicionais (NBR e FKM). Obviamente o FKM apresenta um menor grau de inchamento em tolueno quando comparado ao nosso melhor caso (f-MoS₂T60/PB 40wt%), porém o FKM é uma borracha fluorada de alto valor agregado e de difícil processamento^[113].

Cabe aqui ressaltar que essas borrachas tradicionais possuem vários aditivos em sua composição final, tais como: negro de fumo, ácido esteárico, sílica, óxido de zinco, óxido de magnésio, óleos etc. As tabelas 5.5 e 5.6 resumem a formulação básica do NBR e FKM, respectivamente. Todos esses aditivos são importantes na formulação com o objetivo de ter propriedades desejáveis, sejam elas propriedades mecânicas, resistência ao inchamento ou resistência térmica^[114-115]. Neste trabalho não utilizamos nenhum aditivo a mais para tentar compreender o efeito que o f-MoS₂ tem na resistência química de uma borracha de PB.

TABELA 5. 5 - Formulação do NBR.

Compostos	Partes por cem (phr)
Elastômero (NBR)	100
Negro de fumo	50
Caulim	10
Plastificante	14
Antiozonante	0.5
Antioxidante	0.7
Ácido esteárico	1.0
Óxido de zinco	5.0
TMDT*	0.3
Enxofre	1.0
MBTS*	1.0
Óleo	0.3

* TMDT (Dissulfeto de tetrametil tiuram) e MBTS (2,2'-Ditio-bis(benzotiazol) são aceleradores de vulcanização.

TABELA 5. 6 - Formulação do FKM.

Compostos	Partes por cem (phr)
Elastômero (FKM)	100
Negro de fumo	15
Wollastonita	20
Sulfato de bário	5.0
Óxido de magnésio	3.0
Peróxidos	6.0
Plastificante	0.8

Esta redução significativa no grau de inchamento independente do solvente indica que o f-MoS₂ pode ser um excelente candidato para substituir o negro de fumo em formulações tradicionais de borracha. Para explicar essa redução no grau de inchamento, podemos começar analisando a dispersão das nanofolhas f-MoS₂ na matriz de PB pelas imagens de TEM (Figura 5.18a-b), considerando o nanocompósito com maior concentração de f-MoS₂ (40wt%). Analisando a imagem podemos notar o *restacking* aleatório, como sugere os dados de raios-X e espectroscopia Raman, ou

seja, as nanofolhas funcionalizadas não são monocamadas. Esta observação corrobora com efeito lubrificante ou plastificante que o f-MoS₂ possui nas propriedades mecânicas do nanocompósito. A Figura 5.18a-b também evidencia o excelente grau de dispersão na borracha, visto que as nanofolhas f-MoS₂ estão bem separadas umas das outras sem apresentar sinais de percolação.

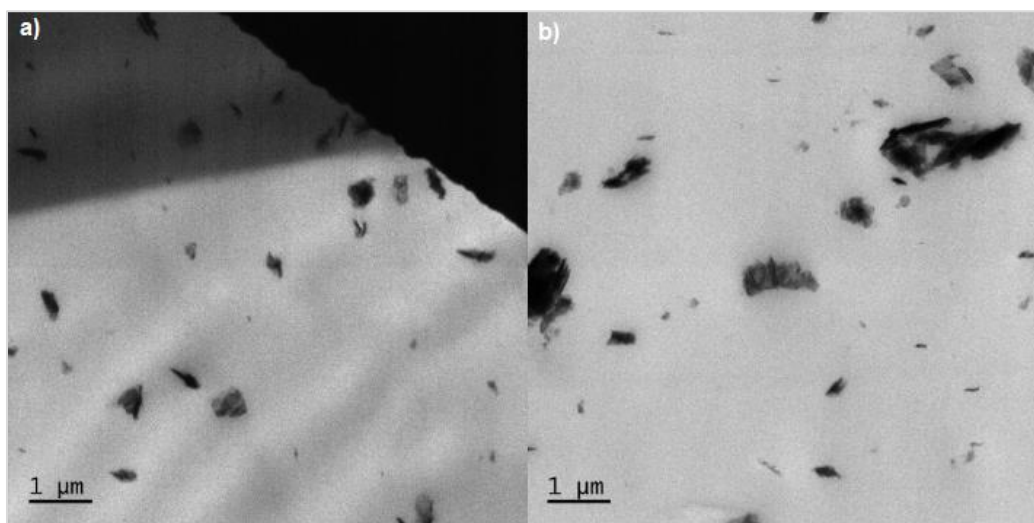


FIGURA 5. 18 - Imagem de TEM dos nanocompósitos elastoméricos a) f-MoS₂T30/PB 40wt% e b) f-MoS₂T60/PB 40wt%.

Além disso, os resultados do ensaio de inchamento juntamente com as imagens obtidas de TEM sugerem que o f-MoS₂ está atuando como agente reticulante na matriz de PB diminuindo o volume livre da estrutura polimérica. Essa redução no volume livre e a criação de estruturas intrincadas resultantes dessa interação molecular matriz/f-MoS₂ restringe a penetração das moléculas do solvente para dentro do nanocompósito, o que resulta em uma diminuição do grau de inchamento ^[116]. Uma outra hipótese possível seria que o f-MoS₂ poderia estar atuando como um acelerador na vulcanização promovendo maiores sítios de vulcanização nos nanocompósitos.

Buscando aprofundar a investigação da influência do f-MoS₂ no grau de inchamento das borrachas propomos, através de uma análise estatística, um modelo para correlacionar se há influência da temperatura de síntese do f-MoS₂ ou sua concentração na matriz de PB na redução do grau de inchamento dos nanocompósitos, visto que as curvas de inchamento na Figura 5.16 indicam que tanto a concentração do

f-MoS₂ quanto a sua temperatura de síntese exerce um efeito positivo na redução do inchamento dos nanocompósitos.

Para isso, os resultados obtidos foram submetidos à análise de variância (ANOVA) que estão resumidos nas Tabelas 5.7 e 5.8 para o inchamento em MEK e tolueno, respectivamente.

TABELA 5. 7 - Parâmetros de análise de variância para o inchamento das borrachas em MEK.

Fontes de Variação	GL	SQ	MQ	F	Valor-P
Tratamentos	2	4493,41	2246,70	10,84*	0,004
Resíduo	9	1863,71	207,07		
Total	11	6357,12			

* Significativo ao nível de 5% de probabilidade ($p < 0,05$); GL = Graus de liberdade; SQ = Soma dos quadrados; QM = Quadrado médio; F = Estatística do teste F.

TABELA 5. 8 - Parâmetros de análise de variância para o inchamento das borrachas em tolueno.

Fontes de Variação	GL	SQ	MQ	F	Valor-P
Tratamentos	2	290332,27	145166,08	8,60*	0,008
Resíduo	9	151770,14	16863,34		
Total	11	442102,32			

* Significativo ao nível de 5% de probabilidade ($p < 0,05$); GL = Graus de liberdade; SQ = Soma dos quadrados; QM = Quadrado médio; F = Estatística do teste F.

Para os nanocompósitos f-MoS₂/PB, os valores F calculados (10,84) e (8,60) são maiores do que o valor F tabulado (4,25), com 2 e 9 graus de liberdade e, em ambos os casos, os valores P são menores de 0,05 com nível de confiança de 95% (Tabela 5.7 e 5.8, respectivamente) ^[117]. Devido aos valores F e P calculados, os modelos são significativos e indicam uma diferença estatística entre os tratamentos e os resíduos. Portanto, foi possível propor uma equação do modelo gerado para MEK (Equação 10) e tolueno (Equação 11).

$$I_{MEK} = (25,1 \pm 9,7) - [(22,0 \pm 12,3)c] - [(11,5 \pm 11,3)T] \quad (10)$$

$$I_{Tol} = (395,07 \pm 87,53) - [(162,05 \pm 111,03)c] - [(113,3 \pm 101,98)T] \quad (11)$$

Onde I_{MEK} é o grau de inchamento em MEK, I_{Tol} é o grau de inchamento em tolueno, c é a concentração de f-MoS₂ e T é a temperatura de síntese do f-MoS₂.

Analisando as Equações 10 e 11, os dois coeficientes lineares são negativos para c e T , o que significa que quando a temperatura de síntese do f-MoS₂ ou sua concentração aumenta ocorre uma redução no grau de inchamento nos nanocompósitos em comparação com PB puro de até 94% em MEK e 91% em tolueno para amostra f-MoS₂T60/PB (40wt%). Além disso, o valor P obtido pela equação 10 é 0,0029 para c e 0,046 para T e, na equação 11 é 0,0092 para c e 0,033 para T . A análise de regressão indica que todos os valores P são menores que 0,052^[115]. Dessa forma, a concentração de f-MoS₂ ou a temperatura de síntese de f-MoS₂ têm influência estatística no grau de inchamento de MEK e tolueno de forma independente. Assim, fomos capazes de modular o comportamento de inchamento das borrachas PB com f-MoS₂ variando sua concentração na matriz PB ou sua temperatura de síntese.

Naturalmente é esperada uma redução no grau de inchamento conforme a concentração de nanofolhas aumenta porque as interações entre f-MoS₂ e PB aumentará, reduzindo o volume livre^[115]. De acordo com curvas de inchamento na Figura 5.16, para uma mesma concentração de f-MoS₂, o aumento da temperatura de síntese de f-MoS₂ implica em uma redução do grau de inchamento dos nanocompósitos. Neste caso, acreditamos que o efeito da temperatura de síntese no comportamento do grau de inchamento está intimamente relacionado com o mecanismo de esfoliação em fase líquida^[77] que aumenta a concentração de PB funcionalizado nas bordas do MoS₂ calculado pela TGA. Portanto, acreditamos que o PB funcionalizado exerce uma função muito importante no sentido de reduzir o inchamento dos nanocompósitos interagindo de forma mais eficiente com a matriz de PB. Essa interação cria regiões mais reticuladas nos nanocompósitos reduzindo o volume livre. A Figura 5.19 descreve este comportamento.

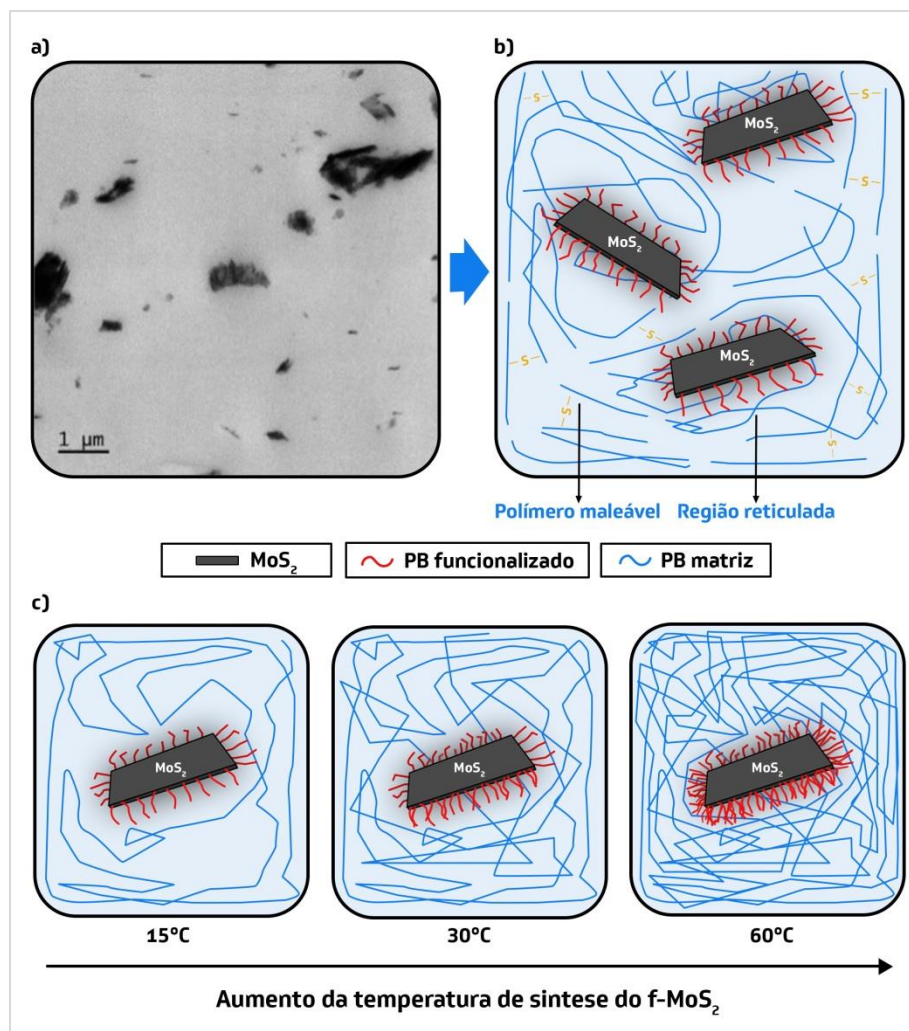


FIGURA 5. 19 - (a) Imagem de TEM do nanocompósito f-MoS₂T60/PB 40wt%. Ilustrações esquemáticas de nanocompósitos f-MoS₂/PB: (b) proposta de interação entre matriz PB e f-MoS₂. (c) proposta interação entre matriz PB e f-MoS₂ sintetizado sob diferentes temperaturas de banho de ultrassom.

CAPÍTULO 6- CONCLUSÕES

A partir dos resultados obtidos foi possível demonstrar que a temperatura de síntese do banho de ultrassom exerce clara influência na morfologia e concentração do PB funcionalizado nas nanofolhas f-MoS₂. A esfoliação ocorreu para as três temperaturas de reação estudadas (15°C, 30°C e 60°C) e foram comprovadas pela espectroscopia Raman e difração de raios-x. As dispersões coloidais das nanofolhas ficaram estáveis em tolueno o que indica que o PB está auxiliando na esfoliação e provavelmente funcionalizou nas bordas de enxofre do MoS₂.

Os espectros de XPS demonstraram a oxidação dos átomos de Mo, o que sugere que esta metodologia de esfoliação segue o mecanismo proposto por Jawaid *et al.* Ademais, foi possível identificar as ligações C-S nos espectros C1s e S-C nos espectros S2p para as nanofolhas f-MoS₂ o que indica a funcionalização do PB nas bordas de enxofre do MoS₂.

As curvas de TGA indicam um aumento da concentração de PB no f-MoS₂ conforme o aumento da temperatura. Isto ocorreu devido ao aumento da cinética da reação o que gerou uma oferta maior de sítios ativos de enxofre para serem funcionalizados com PB.

Através de um processamento em poucas etapas foi possível incorporar as nanofolhas f-MoS₂ em PB e vulcanizar os elastômeros com excelente grau de dispersão conforme imagens obtidas por TEM. Devido a essa boa dispersão foi possível modular a propriedade mecânica em função da concentração do f-MoS₂. Em alguns casos foi possível aumentar, ao mesmo tempo, o módulo de Young e a elongação na ruptura conciliando duas propriedades conflituosas.

Os elastômeros apresentaram bom desempenho na redução do grau de inchamento podendo ser comparados com borrachas comerciais como NBR e FKM. Isto indica que as nanofolhas f-MoS₂ estão atuando como agente reticulante fazendo com que diminua o volume livre na rede polimérica devido à formação de estruturas intrincadas que dificultam a penetração do solvente para dentro da matriz. Os resultados do ensaio de inchamento complementam os resultados da propriedade mecânica. Ademais, os resultados mostram ainda a possibilidade de modular o grau de inchamento dos elastômeros pela temperatura de síntese do nanocompósito ou pela

sua concentração na matriz polimérica. Nesse sentido, a concentração superficial de PB funcionalizado exerce uma função fundamental no controle do grau de inchamento dos nanocompósitos.

O conjunto de resultados permite concluir que a metodologia de reação de esfoliação e funcionalização, em uma única etapa, abre novas oportunidades para síntese de novos análogos bidimensionais funcionalizados. Além disso, as nanofolhas funcionalizadas f-MoS₂ se mostraram promissoras para a substituição do negro de fumo em formulações de borracha. Com efeito, o f-MoS₂ é um excelente candidato para ser utilizado como aditivos em borrachas tradicionais ou em novas formulações elastoméricas.

CAPÍTULO 7- REFERÊNCIAS

- [1] NOVOSELOV, K. S.; GEIM, A. K.; MOROZOV, S. V.; JIANG, D.; ZHANG, Y.; DUBONOS, S. V.; GRIGORIEVA, I. V.; FIRSOV, A. A. "Electric field effect in atomically thin carbon films". *Science*, **v. 306** (5696): p. 666-9, 2004.
- [2] LI, D.; MULLER, M.B.; GILJE, S.; KANER, R.B.; WALLACE, G.G. (2008) "Processable aqueous dispersions of graphene nanosheets". *Nat. Nanotechnol*, **3**, 101-105, 2008.
- [3] PARK, S.; LEE, K.-S.; BOZOKLU, G.; CAI, W.; NGUYEN, S. T.; RUOFF, R. S. "Graphene oxide papers modified by divalent ions- enhancing mechanical properties via chemical cross-linking". *ACS Nano*, **2**, 572–578, 2008.
- [4] DIKIN, D. A.; STANKOVICH, S.; ZIMNEY, E. J.; PINER, R. D.; DOMETT, G. H. B.; EVMENKO, G.; NGUYEN, S. T.; RUOFF, R. S. "Preparation and characterization of graphene oxide paper". *Nature*. **448**, 457–460, 2007.
- [5]. SCHEDIN, F.; GEIM, A. K.; MOROZOV, S. V.; HILL, E. W.; BLAKE, P.; KATSNELSON, M. I.; NOVOSELOV, K. S. "Detection of individual gas molecules adsorbed on graphene". *Nat. Mater.* **6**, 652–655, 2007.
- [6]. XIA, F.; MUELLER, T.; LIN, Y.-M.; VALDES-GARCIA, A.; AVOURIS, P. "Ultrafast graphene photodetector". *Nat. Nanotechnol.* **12**, 839-843, 2009.
- [7] NOVOSELOV, K. S.; JIANG, D.; SCHEDIN, F.; BOOTH, T.J.; KHOTKEVICH, V.V.; MOROZOV, S.V.;GEIM, A. K. "Two-dimensional atomic crystals". *Proc. Natl. Acad. Sci USA*. **102** (30), 10451, 2005.
- [8] NICOLOSI, V.; CHHOWALLA, M.; KANATZIDIS, M.G.; STRANO, M.S.; COLEMAN, J.N. "Liquid exfoliation of layered materials". *Science*, **340**, 1420, 2013.
- [9] MIRO, P.; AUDIFFRED, M.; HEINE, T. "An atlas of two-dimensional materials". *Chem. Soc. Rev.* **43**, 6537, 2014.
- [10] PARK, T.Y.; NAM, I.-S.; KIM, Y.G. "Kinetic analysis of mixed alcohol synthesis from syngas over K/MoS₂ catalyst. *Catalyst Ind. Eng. Chem. Res.* **36**, 5246, 1997.
- [11] DEL VALLE, M.; CRUZ-REYES, J.; AVALOS-BORKA, S.; FUENTES. S. "Hydrodesulfurization activity of MoS₂ catalysts modified by chemical exfoliation". *Catal. Lett.* **54**, 59, 1998.

- [12] TYE, C.T.; SMITH, K.J. "Catalytic activity of exfoliated MoS₂ in hydrodesulfurization, hydrodenitrogenation and hydrogenation reactions". *Top. Catal.* **37**, 129, 2006.
- [13] RADISAVLJEVIC, B.; RADENOVIC, A.; BRIVIO, J.; GIACOMETTI, V.; KIS, A. "Single-layer MoS₂ transistors". *Nat. Nanotec.* **6**, 147-150, 2011.
- [14] CHEN, Z.; CUMMINS, D.; REINECKE, B.N.; CLARK, E.; SUNKARA, M.K.; JARAMILLO, T.F. "Core-shell MoO₃-MoS₂ nanowires for hydrogen evolution: a functional design for electrocatalytic materials". *Nano Lett.* **11**, 4168-4175, 2011.
- [15] JARAMILLO, T.F.; JORGENSEN, K.P.; BONDE, J.; NIELSEN, J.H.; HORCH, S.; CHORKENDORFF, I. "Identification of active edge sites for electrochemical H₂ evolution from MoS₂ nanocatalysts". *Science.* **317**, 100, 2007.
- [16] LAURSEN, A.B.; KEGNAES, S.; DAHL, S.; CHORKENDORFF, I.; "Molybdenum sulphides-efficient and viable materials for electro - and photoelectrocatalytic hydrogen evolution". *Energy Environ. Sci.* **5**, 5577, 2012.
- [17] LUKOWSKI, M. A.; DANIEL, A. S.; MENG, F.; FORTICAUX, A.; LI, L.; JIN, S. "Enhanced hydrogen evolution catalysis from chemically exfoliated metallic MoS₂ nanosheets". *J. Am. Chem. Soc.* **135**, 10274, 2013.
- [18] HUANG, X.; TAN, C.; YIN, Z. Y.; ZHANG, H. "25th anniversary article: hybrid nanostructures based on two-dimensional nanomaterials". *Adv. Mater.* **26**, 2185, 2014.
- [19] KAPLAN-ASHIRI, I.; COHEN, S.R.; GARTSMAN, K.; ROSENTSVEIG, R.; SEIFERT, G.; TENNE, R. "Mechanical behavior of individual WS₂ nanotubes". *J. Mater. Res.* **19**, 454, 2004.
- [20] ZENG, Z.; YIN, Z.; HUANG, X.; LI, H.; HE, Q.; LU, G.; BOEY, F.; ZHANG, H. "Single-layer semiconducting nanosheets: high-yield preparation and device fabrication". *Angew. Chem. Int. Ed.* **47**, 11093, 2011.
- [21] MAY, P.; KHAN, U.; HUGHES, M. H.; COLEMAN, J. N. "Role of solubility parameters in understanding the steric stabilization of exfoliated two-dimensional nanosheets by adsorbed polymers". *J. Phys. Chem. C.* **116** (20), 11393–11400, 2012.
- [21] RAYBAUD, P.; HAFNER, J.; KRESSE, G.; TOULHOAT, H. "Adsorption of thiophene on the catalytically active surface of MoS₂: an ab initio local-density-functional Study" *Phys. Rev. Lett.* **80**, 1481, 1998.

- [22] CASTELLANOS-GOMEZ, A.; ROLDÁN, R.; CAPPELLUTI, E.; BUSCEMA, M.; GUINEA, F.; VAN DER ZANT, H.S.J; STEELE, G.A. "Local strain engineering in atomically thin MoS₂" *Nano Lett.* **13** (11), 5361-5366, 2013.
- [23] BERTOLAZZI, S.; BRIVIO, J.; KIS, A. "Stretching and breaking of ultrathin MoS₂" *ACS Nano.* **5** (12), 9703-9709, 2011.
- [24] PIMENTA, M. A.; CORRO, E.D.; CARVALHO, B.R.; FANTINI, C.; MALARD, L.M. "Comparative Study of Raman Spectroscopy in Graphene and MoS₂-type Transition Metal Dichalcogenides". *Acc. Chem. Res.* **48**, 41-47, 2015.
- [25] SCHWEIGER, H.; RAYBAUD, P.; KRESSE, G.; TOULHOAT, H. "Shape and Edge Sites Modifications of MoS₂ Catalytic Nanoparticles Induced by Working Conditions: A Theoretical Study". *J. Catal.* **80**, 148, 1998.
- [26] DIVIGALPITYIA, W. M. R.; FRINDT, R. F.; MORRISON, S. R. "Inclusion systems of organic molecules in restacked single-layer molybdenum disulfide". *Science.* **246**, 369, 1989.
- [27] CHOU, S.S.; DE, M.; KIM, J.; BYUN, S.; DYKSTRA, C.; YU, J.; HUANG, J.; DRAVID, V.P. "Ligand conjugation of chemically exfoliated MoS₂". *J. Am. Chem. Soc.* **135**, 4584, 2013.
- [28] CHEN, X.; MCDONALD, A.R. "Functionalization of two-dimensional transition-metal dichalcogenides". *Adv. Mater.* **28** (27), 1-9 2016.
- [29] PRESOLSKI, S.; PUMERA, M. "Covalent functionalization of MoS₂". *Mater. Today.* **19** (3), 140-145, 2015.
- [30] STERGIOU, A.; TAGMATARCHIS, N. "Molecular functionalization of 2D MoS₂ nanosheets. *Chem Eur. J.* **24**, 1-12, 2018.
- [31] SPERLING, L.H. *Introduction to Physical Polymer Science.* 4a ed. John Wiley & Sons, Inc., 2006, p. 150.
- [32] BOKOBZA, L. "The reinforcement of elastomeric networks by fillers". *Macromol. Mater. Eng.* **289**, 607-621, 2004.
- [33] JOLY, S.; GARNAUD, G.; OLLITRAUT, R.; BOKOBZA L. "Organically modified layered silicates as reinforcing fillers for natural rubber". *Chem Mater.* **14**, 4202-4208, 2002.
- [34] ARROYO, M.; LÓPEZ-MANCHADO, M.A.; HERRERO, B. "Organo-montmorillonite as substitute of carbon black in natural rubber compounds". *Polymer.* **44**, 2447, 2003.

- [35] DAS, A.; KASALIWAL, G.R.; JURK, R.; BOLDT, R.; FISCHER, D.; STOCKELHUBER, K.W.; HEINRICH, G. "Rubber composites based on graphene nanoplatelets, expanded graphite, carbon nanotubes and their combination: a comparative study". *Compos. Sci. Technol.* **16**, 1961-1967, 2012.
- [36] BOKOBZA, L.; BELIN, C. "Effect of strain on the properties of a styrene-butadiene rubber filled with multiwall carbon nanotubes". *J. Appl Polym Sci.* **105**, 2054, 2007.
- [37] GONÇALVES, R. H.; FIEL, R.; SOARES, M. R. S.; SCHREINER, W.; SILVA, C. M. P.; LEITE, E. R.; *Chem. Eur. J.* 2015, 21, 1-7. "Single-step exfoliation and covalent functionalization of MoS₂ nanosheets by an organosulfur reaction". *Chem. Eur. J.* **21**, 1-7, 2015.
- [38] FU, S.-Y.; FENG, X.-Q.; LAUKE, B.; MAI, Y.-W. "Effects of particle size, particle/matrix interface adhesion and particle loading on mechanical properties of particulate-polymer composites". *Composites: Part B.* **39**, 933-961, 2008.
- [39] WANG, X.; KALALI, E.N.; WANG, D.-Y. "An in-situ polymerization approach for functionalized MoS₂/nylon-6 nanocomposites with enhanced mechanical properties and thermal stability". *J. Mater. Chem. A.* **3**, 24112-22120, 2015.
- [40] WEGST, U.G.K.; BAI, H.; SAIZ, E.; TOMSIA, A.P.; RITCHIE, R.O. "Bioinspired structural materials". *Nat Mater.* **14**, 23-36, 2014.
- [41] HULL, T.; CLYNE, W. *An Introduction to Composite Materials*. Cambridge Solid State Science Series. 2e ed. Cambridge, Cambridge University Press, 1996. p. 256.
- [42] LE FERRAND, H.; BOUVILLE, F. NIEBEL, T. P.; STUDART, A. R. "Magnetically assisted slip casting of bioinspired heterogeneous composites". *Nat. Mater.* **14** (11), 1172-1179, 2015.
- [43] ABU-ABDEEN, M.; ELAMER. I. "Mechanical and swelling properties of thermoplastic elastomer blends". *Mater. Des.* **31** (2), 808-815, 2010.
- [44] SOBHY, M. S.; MAHDY, M. M. M.; EL-FAYOUMI, M. A. K.; ABDEL-BARY, E. M. *Polym. Test.* "The influence of fiber length and concentration on the physical properties of wheat husk fibers rubber composites". **16**, 349-362, 1997.
- [45] SINCLAIR, A. ZHOU, X.; TANGPONG, S.; BAJWA, D.S.; QUADIR, M.; JIANG, L. "High performance styrene-butadiene rubber nanocomposite reinforced by surface-modified cellulose nanofibers". *ACS Omega*, **4** (8), 13189-13199, 2019.

- [46] CALLISTER, W. D. *Ciência e Engenharia de Materiais: Uma Introdução*. 5a ed. Rio de Janeiro: LTC, 2000. p. 348.
- [47] TANG, Z.; ZHANG, L.; FENG, W.; GUO, B.; FANG, L.; JIA, D. "Rational design of graphene surface chemistry for high-performance rubber/graphene composites". *Macromolecules*. **47** (24), 24, 8663–8673, 2014.
- [48] TANG, Z.; ZHANG, C.; WEI, Q.; WENG, P.; GUO, B. "Remarkably improving performance of carbon black-filled rubber composites by incorporating MoS₂ nanoplatelets". *Compos. Sci Technol*. **123** (23), 93-100, 2016.
- [49] WENG, P.; WEI, Q.; TANG, Z.; LIN, T.; GUO, B. "The influence of molybdenum disulfide nanoplatelets on the dispersion of nano silica in natural rubber composites". *Appl. Surf. Sci*. **359**, 782-789, 2015.
- [50] MILLER-CHOU, B.A.; KOENING, J.L. "A review of polymer dissolution". *Prog. Pol. Sci*. **28** 2003, 1223-1270.
- [51] PRESTWICH, G. D. "Hyaluronic acid-based clinical biomaterials derived for cell and molecule delivery in regenerative medicine". *J. Control. Release*. 2011, **155** (2), 193-199, 2011.
- [52] AHMED, T. A.; DARE, E.V.; HINCKE, M. "Fibrin: a versatile scaffold for tissue engineering applications". *Tissue Eng. Part B Rev*. **14** (2), 199-215, 2008.
- [53] THOMAS, J.E. *Fundamentos de Engenharia de Petróleo*. 2a ed. Interciência, Rio de Janeiro, 2001. p. 271.
- [54] WHITTELL, G.R.; MANNERS, I. "Metallopolymers: new multifunctional materials". *Adv. Mater*, **19**, 3439-3468, 2007.
- [55] Narasimhan B, Mallapragada SK. Dissolution of amorphous and semicrystalline polymers: mechanisms and novel applications. *Recent Res Dev Macromol Res* 1998;3(Part 2):311–24).
- [56] RYO, S-R.; LEE, D-J. "Effects of fiber aspect ratio, fiber content, and bonding agent on tensile and tear properties of short-fiber reinforced rubber". *J. Mech. Sci. Tech*. **15** (11), 35–43, 2001.
- [57] KIM, S.; LIN, X.; OU, R.; LIU, H.; ZHANG, X.; SIMON, G.P.; EASTON, C.D.; WANG, H. "Highly crosslinked, chlorine tolerant polymer network entwined graphene oxide membrane for water desalination". *J. Mater. Chem. A*. **5**, 1533 – 1540, 2017.

- [58] LEE, K.M.; OH, Y.; YOON, H.; CHANG, M.; KIM, H. "Multifunctional role of MoS₂ in preparation of composite hydrogels: radical initiation and cross-linking". ACS Appl Mater. Interfaces. **12** (7), 12 (7), 8642-8649, 2020.
- [59] YIN, M.; SHEN, Z. "A review on mechanical exfoliation for the scalable production of graphene". J. Mater Chem. A. **3**, 11700-11715, 2015.
- [60] JAYASENA, B.; SUBBIAH, S. "A novel mechanical cleavage method for synthesizing few-layer graphenes". Nanoscale Res. Lett. **6**, 95, 2011.
- [61] CHEN, J.; DUAN, M.; CHEN, G. "Continuous mechanical exfoliation of graphene sheets *via* three-roll mill". J. Mater. Chem. **22**, 19625, 2012.
- [62] LI, X.; CAI, W.; AN, J.; KIM, S.; NAH, J.; YANG, D.; PINER, R.; VELAMAKANNI, A.; JUNG, I.; TUTUC, E.; BANERJEE, S.K.; COLOMBO, L.; RUOFF, R.S. "Large-area synthesis of high-quality and uniform graphene films on copper foils". Science. **324**, 1312-1314, 2009.
- [63] JARIWALA, D.; SANGWAN, V.K.; LAUHON, L.J.; MARKS, T.J.; HERSAM, M.C. "Emerging device applications for semiconducting two-dimensional transition metal dichalcogenides". ACS Nano. **8** (2), 1102-1120, 2014.
- [64] LIU, H.F.; WONG, S.L.; CHI, D.Z. "CVD growth of MoS₂-based two-dimensional materials". Chem. Vap. Deposition. **21**, 241-259, 2015.
- [65] KUMAR, V. K.; DHAR, S.; CHOUDHURY, T.H.; SHIVASHANKAR, S.A.; RAGHAVAN, S. "A predictive approach to CVD of crystalline layers of TMDs: the case of MoS₂". Nanoscale. **7**, 7802-7810, 2015.
- [66] JOENSEN, P.; FRINDT, R. F.; MORRISON, S.R. "Single-layer MoS₂". Mater. Res. Bull. **21**, 457-461, 1986.
- [67] DINES, M. B. "Lithium intercalation via n-butyllithium of the layered transition metal dichalcogenides". Mater Res. Bull. **10**, 287-291, 1975.
- [68] SHIH, C-J.; VIJAYARAGHAVAN, A.; SHARMA, R.; HAN, J-H.; HAM, M-H.; JIN, Z.; LIN, S.; PAULUS, G.L.C.; REUEL, N.F.; WANG, Q.H.; BLANKSCHTEIN, D.; STRANO, M.S. "Bi- and trilayer graphene solutions". Nat. Nanotechnol. **6** (7), 439-445, 2011.
- [69] EDA, G.; YAMAGUCHI, H.; VOIRY, D.; FUJITA, T.; CHEN, M.; CHHOWALLA, M. "Photoluminescence from chemically exfoliated MoS₂". Nano Lett. **11** (12), 5111-5116, 2011.

- [70] COLEMAN, J.N. "Liquid exfoliation of defect-free graphene". *Acc. Chem. Res.* **46** (1), 14-22, 2013.
- [71] COLEMAN, J. N.; LOTYA, M.; O'NEILL, A.; BERGIN, S.D.; KING, P.J.; KHAN, U.; YOUNG, K.; GAUCHER, A.; DE, S.; SMITH, R.J.; SHVETS, I.V.; ARORA, S.K.; STANTON, G.; KIM, H-Y.; LEE, K.; KIM, G.T.; DUESBERG, G.S.; HALLAM, T.; BOLAND, J.J.; WANG, J.J.; DONEGAN, J.F.; GRUNLAN, J.C.; MORIARTY, G.; SHMELIOV, A.; NICHOLLS, R.J; PERKINS, J.M.; GRIEVESON, E.M.; THEUWISSEN, K.; MCCOMB, D.W.; NELLIST, P.D.; NICOLOSI, V. "Two-dimensional nanosheets produced by liquid exfoliation of layered materials". *Science*. **331** (6017), 568-571, 2011.
- [72] SHEN, J.; HE, Y.; WU, J.; GAO, C.; KEYSHAR, K.; ZHANG, X.; YANG, Y.; YE, M.; VAJTAI, R.; LOU, J.; AJAYAN, P.M. "Liquid phase exfoliation of two-dimensional materials by directly probing and matching surface tension components". *Nano Lett.* **15** (8), 5449-5454, 2015.
- [73] HILDEBRAND, J. H.; PRAUSNITZ, J. M.; SCOTT, R.L. *Regular and Related Solutions*. 1a ed.; Van Nostrand Reinhold Company, New York, 1970. p. 228.
- [74] CUNNINGHAM, G.; LOTYA, M.; CUCINOTTA, C. S.; SANVITO, S.; MENZEL, R.; SHAFFER, M.S.P.; COLEMAN, J.N. "Solvent exfoliation of transition metal dichalcogenides: dispersibility of exfoliated nanosheets varies only weakly between compounds". *ACS Nano*. **6** (4), 3468-3480, 2012.
- [75] HERNANDEZ, Y.; NICOLOSI, V.; LOTYA, M.; BLIGHE, F.M.; SUN, Z.; DE, S.; MCGOVERN, I.T.; HOLLAND, B.; BYRNE, M.; GUN'KO, Y.K.; BOLAND, J.J.; NIRAJ, P.; DUESBERG, G.; KRISHNAMURTY, S.; GOODHUE, R.; HUTCHISON, J.; SCARDACI, V.; FERRARI, A.C.; COLEMAN, J.N. "High-yield production of graphene by liquid-phase exfoliation of graphite". *Nat. Nanotechnol.* **3** (9), 563-568, 2008.
- [76] GAUR, A. P. S.; SAHOO, S.; AHMADI, M.; DASH, S. P.; GUINELI, M. J. F.; KATIYAR, R. S. "Surface energy engineering for tunable wettability through controlled synthesis of MoS₂". *Nano Lett.* **14**, 4314-4321, 2014.
- [77] JAWAID, A.; NEPAL, D.; PARK, K.; JESPERSEN, M.; QUALLEY, A.; MIRAU, P.; DRUMMY, L.F.; VAIA, R.A. "Mechanism for liquid phase exfoliation of MoS₂". *Chem.Mater.* **28** (1), 337-348, 2016.
- [78] DRAGO, R. S.; RILEY, R. "Oxidation of n-alkyl amides to novel hydroperoxides by dioxygen" *J. Am. Chem. Soc.* **112** (1), 215-218, 1990.

- [79] LEE, C.; WEI, X.; KYSTAR, J.W.; HONE, J. "Measurement of the elastic properties and intrinsic strength of monolayer graphene". *Science*. **321** (5887), 385-388, 2008.
- [80] LI, H.; WU, J.; HUANG, X.; LU, G.; YANG, J.; LU, X.; XIONG, Q.; ZHANG, H. "Rapid and reliable thickness identification of two-dimensional nanosheets using optical microscopy". *ACS Nano*. **7**(11), 10344-10353, 2013.
- [81] CASTELLANOS-GOMEZ, A.; SINGH, V.; VAN DER ZANT, H.S.J; STEELE, G.A. "Mechanics of freely-suspended ultrathin layered materials" *Ann. der Physik*. **527**, 1-18, 2014.
- [82] CASTELLANOS-GOMEZ, A.; POOT, M.; STEELE, G.A.; VAN DER ZANT, H.S.J.; RUBIO-BOLLINGER, G. "Elastic properties of freely suspended MoS₂ nanosheets". *Adv. Mater.* **24**, 772–775, 2012.
- [83] KOMARAGIRI, U.; BEGLEY, M. R.; SIMMONDS, J.G. "The mechanical response of freestanding circular elastic films under point and pressure loads". *J. Applied Mech.* **72** (2), 203-212, 2005.
- [84] TIMOSHENKO, S.; WOINOWSKY-KRIEGER, S. *Theory of Plates and Shells*. 2a ed. New York, McGraw-Hill, 1959. p. 72–74.
- [85] GUAN, G.; HAN, M-Y. "Functionalized hybridization of 2D nanomaterials". *Adv. Sci.* **6** (23), 1-32 (1901837), 2019.
- [86] NGUYEN, E.P.; CAREY, B.J.; OU, J.Z.; VAN EMBDEN, J.; DELLA GASPERA, E.; CHRIMES, A.F.; SPENCER, M.J.S.; ZHUIYKOV, S.; KALANTAR-ZADEH, K.; DAENEKE, T. "Electronic tuning of 2D MoS₂ through surface functionalization". *Adv. Mater.* **27** (40), 6225–6229, 2015.
- [87] VOIRY, D.; GOSWAMI, A.; KAPPERA, R.; SILVA, C.C.C.; KAPLAN, D.; FUJITA, T.; CHEN, M.; ASEFA, T.; CHHOWALLA, M. "Covalent functionalization of monolayered transition metal dichalcogenides by phase engineering". *Nat. Chem.* **7** (1), 45-49, 2015.
- [88] BACKES, C.; BERNER, N.C.; CHEN, X.; LAFARGUE, P.; LAPLACE, P.; FREELEY, M.; DUESBERG, G.S.; COLEMAN, J.N.; MCDONALD, A.R. "Functionalization of liquid-exfoliated two-dimensional 2H-MoS₂." *Angew. Chem. Int. Ed.* **54** (9), 2638-2642, 2015.
- [89] JIA, X.; BAI, J.; MA, Z.; JIANG J. "BSA-exfoliated WSe₂ nanosheets as a photoregulated carrier for synergistic photodynamic/photothermal therapy". *J. Mater. Chem. B*, **5**, 269-278, 2017

- [90] LI, W.; ZHENG, Y.; ZHANG, H.; LIU, Z.; SU, W.; CHEN, S.; LIU, Y.; ZHUANG, J.; LEI, B. "Phytotoxicity, Uptake, and Translocation of Fluorescent Carbon Dots in Mung Bean Plants". *ACS Appl. Mater. Interf.* **8**, 31, 19939–19945, 2016.
- [91] WANG, S.; LI, K.; CHEN, Y.; CHEN, H.; MA, M.; FENG, J.; ZHAO, Q.; SHI, J. "Biocompatible PEGylated MoS₂ nanosheets: Controllable bottom-up synthesis and highly efficient photothermal regression of tumor". *Biomaterials*, 39, 206-217, 2015.
- [92] CULLITY, B.D. *Elements of X-Ray Diffraction*. 2ed. Reading, Mass Addison-Wesley Pub.Co. 1978. p. 555
- [93] HAINES, P.J. *Principles of Thermal Analysis and Calorimetry*. Cambridge, Royal Society of Chemistry, 2002. p. 220.
- [94] GOLDSTEIN, J.; NEWBURY, D.E.; JOY, D.C.; LYMAN, C.E.; ECHLIN, P.; LIFSHIN, E.; SAWYER, L.C.; MICHAEL, J.R. *Scanning Electron Microscopy and X-ray Microanalysis*. Springer, 2007.
- [95] WILLIAMS, D.B.; CARTER, C B. *Transmission Electron Microscopy: a Textbook for Materials Science*. New York, Plenum Press, 1996. p. 729.
- [96] ZHOU, K.; JIANG, S.; BAO, C.; SONG, L.; WANG, B.; TANG, G.; HU, Y.; GUI, Z. "Preparation of poly (vinyl alcohol) nanocomposites with molybdenum disulfide (MoS₂): structural characteristics and markedly enhanced properties". *RSC Adv.* **2**, 11695-11703, 2012
- [97] WANG, Q. H.; KALANTAR-ZADEH, K.; KIS, A.; COLEMAN, J. N.; STRANO, M.S. "Electronics and optoelectronics of two-dimensional transition metal dichalcogenides," *Nat. Nanotechnol.* **7** (11), 699-712, 2012.
- [98] HEISING, J.; KANATZIDIS, M.G. "Structure of restacked MoS₂ and WS₂ elucidated by electron crystallography". *J. Am. Chem. Soc.* **121** (4), 638-643, 1999.
- [99] CHIEN, F.Z.; MOSS, F.C.; LIANG, K.S.; CHIANELLI, R.R. "Computer calculation of scattering intensity for disordered molybdenum disulfide". *J. Phys. Colloq.* **42**, 273-276, 1981
- [100] DU, G.; GUO, Z.; WANG, S.; ZENG, R.; CHEN, Z.; LIU, H. "Superior stability and high capacity of restacked molybdenum disulfide as anode material for lithium-ion batteries". *Chem. Commun.* **46**, 1106-1108, 2010

- [101] BACKES, C.; HIGGINS, T.M.; KELLY, A.; BOLAND, C.; HARVEY, A.; HANLON, D.; COLEMAN, J.N. "Guidelines for exfoliation, characterization and processing of layered materials produced by liquid exfoliation". *Chem. Mater.* **29** (1) 243-255, 2017.
- [102] HUANG, X.; ZENG, Z.; BAO, S.; WANG, M.; QI, X.; FAN, Z.; ZHANG, H. "Solution-phase epitaxial growth of noble metal nanostructures on dispersible single-layer molybdenum disulfide nanosheets". *Nat. Commun.* **4**, 1444, 2013.
- [103] WILSON, J.; YOFFE, A. "The transition metal dichalcogenides discussion and interpretation of the observed optical, electrical and structural properties". *Adv. Phys.* **18**, 193-335, 1969.
- [104] CASTNER, D.G.; HINDS, K.; GRAINGER, D.W. "X-ray photoelectron spectroscopy sulfur 2p study of organic thiol and disulfide binding interactions with gold surfaces". *Langmuir*. 1966, **12** (21), 5083-5086.
- [105] SANTONI, A.; RONDINO, F.; MALERBA, C.; VALENTINI, M.; MITTIGA, A. "Electronic structure of Ar⁺ ion-sputtered thin-film MoS₂: a XPS and IPES study". *Appl. Surf. Sci.* **392**, 795-800, 2017.
- [106] YU, H.; JIN, Y.; LI, Z PENG, F.; WANG, H. "Synthesis and characterization of sulfonated single-walled carbon nanotubes and their performance as solid acid catalyst". *J. Solid State Chem.* **181** (3), 432-438, 2008.
- [107] WAKABAYASHI, N.; SMITH, H.G.; NICKLOW, R.M. "Lattice dynamics of hexagonal MoS₂ studied by neutron scattering". *Phys. Rev. B.* **12**, 1435-1442, 1975.
- [108] PADAWER, G. E.; BEECHER, N. "On the strength and stiffness of planar reinforced plastic resins". *Polym. Eng. Sci.* **10** (3), 185-192, 1970.
- [109] O'NEILL, A.; KHAN, U.; COLEMAN, J.N. "Preparation of high concentration dispersions of exfoliated MoS₂ with increased flake size". *Chem. Mater.* **24** (12), 2414-2421, 2012.
- [110] VARGHESE, T.V.; KUMAR, H. A.; ANITHA, S.; RATHEESH, S.; RAJEEV, R.S.; RAO, V.L. "Reinforcement of acrylonitrile butadiene rubber using pristine few layer graphene and its hybrid fillers". *Carbon.* **61**, 476-486, 2013.
- [111] GAVRILOV, A.A.; CHERTOVICH, A.V.; KHALATUR, P.G.; KHOKHLOV, A.R. "Study of the mechanisms of filler reinforcement in elastomer nanocomposites". *Macromolecules.* **47** (15), 5400-5408, 2014.

- [112] DOMENÉCH, N.G.; PURCELL-MILTON, F.; GUN'KO, Y.K. "Recent progress and future prospects in development of advanced materials for nanofiltration". *Mater. Today. Commun.* **23**, 100888, 2020.
- [113] AMÉDURI, B.; BOUTEVI, B.; KOSTOV, G. "Fluoroelastomers: synthesis, properties and applications". *Progr. Polym. Sci.*, 26(1), 105–187, 2001.
- [114] HOFMANN, W. *Rubber technology handbook*. Munich: Hanser, 1994. p. 348.
- [115] BOKOBZA, L.; LEROY, E.; LALANNE, V. "Effect of filling mixtures of sepiolite and a surface modified fumed silica on the mechanical and swelling behavior of a styrene–butadiene rubber". *Eur. Polym. J.* **45**, 996-1001, 2009.
- [116] HOFMANN, W. *Rubber technology handbook*. Munich: Hanser, 1994. p. 348.
- [117] LUCAS, J.M. "Response surface methodology: process and product optimization using designed experiments, 3rd edition". *J. Qual. Technol.* **42**, 228–230, 2010.