

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS - CAMPUS SOROCABA  
CENTRO DE CIÊNCIAS E TECNOLOGIA PARA A SUSTENTABILIDADE  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIAS DOS MATERIAIS

ANTONIO CARLOS ELEUTÉRIO CAMILO

**ESTUDO DAS PROPRIEDADES ÓPTICAS DO NANOCOMPÓSITO DE  
DISSULFETO DE MOLIBDÊNIO E NANOFIBRILAS DE CELULOSE**

Sorocaba – SP  
2019

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS - CAMPUS SOROCABA  
CENTRO DE CIÊNCIAS E TECNOLOGIA PARA A SUSTENTABILIDADE  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIAS DOS MATERIAIS

ANTONIO CARLOS ELEUTÉRIO CAMILO

**ESTUDO DAS PROPRIEDADES ÓPTICAS DO NANOCOMPÓSITO DE  
DISSULFETO DE MOLIBDÊNIO E NANOFIBRILAS DE CELULOSE**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciências dos Materiais, para a obtenção do título de mestre em Ciências dos Materiais.

Orientação: Prof. Dr. Aparecido Júnior de Menezes

Coorientação: Prof. Dr. Rafael Henriques Longaresi

Sorocaba – SP  
2019

Camilo, Antonio Carlos Eleutério

Estudo das Propriedades Ópticas do Nanocompósito de Dissulfeto de Molibdênio e Nanofibrilas de Celulose / Antonio Carlos Eleutério Camilo. -- 2019.

98 f. : 30 cm.

Dissertação (mestrado)-Universidade Federal de São Carlos, campus Sorocaba, Sorocaba

Orientador: Aparecido Júnior de Menezes

Banca examinadora: Robson Valentim Pereira, Vagner Romito de Mendonça

Bibliografia

1. Obtenção do nanocompósito de dissulfeto de molibdênio com nanofibrilas de celulose via sonicação. 2. Estudo da influência das nanofibrilas de celulose na emissão de segundo harmônico e fluorescência do dissulfeto de molibdênio. 3. Estudo da influência das nanofibrilas de celulose na absorbância do dissulfeto de molibdênio. I. Orientador. II. Universidade Federal de São Carlos. III. Título.

Ficha catalográfica elaborada pelo Programa de Geração Automática da Secretaria Geral de Informática (SIn).

DADOS FORNECIDOS PELO(A) AUTOR(A)

Bibliotecário(a) Responsável: Maria Aparecida de Lourdes Mariano – CRB/8 6979

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS**

Centro de Ciências e Tecnologias Para a Sustentabilidade  
Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais

---

**Folha de Aprovação**

---

Assinaturas dos membros da comissão examinadora que avaliou e aprovou a Defesa de Dissertação de Mestrado do candidato Antonio Carlos Eleutério Camilo, realizada em 01/03/2019:

---

Prof. Dr. Aparecido Junior de Menezes  
UFSCar

---

Prof. Dr. Robson Valentim Pereira  
UFRJ

---

Prof. Dr. Vagner Romito de Mendonça  
UFSCar



Dedico este trabalho aos meus pais,  
à minha namorada,  
ao meu irmão,  
aos meus amigos  
e claro, ao acaso,  
por trazerem momentos de felicidade impagáveis.

## AGRADECIMENTOS

Aos meus pais, Antonio Carlos Camilo e Maria Aparecida Eleutério Camilo por todo amor e ajuda durante toda minha existência.

A minha companheira, Caroline Vieira de Camargo por todo amor e grande apoio, no qual foi elementar para realização de todo trabalho.

Ao meu orientador, Prof. Dr. Aparecido Júnior de Menezes e co-orientador, Prof. Dr. Rafael Henriques Longaresi pelos conselhos e ensinamentos transmitidos, contribuindo grandemente no meu crescimento e formação científica. Com grandes ressalvas aos conselhos e direcionamentos do professor Rafael que irão repercutir em todo meu desenvolvimento como pesquisador (“Vai lá”).

Ao meu irmão, Douglas Eleutério Camilo pela ajuda imprescindível no desenvolvimento do trabalho e todo apoio.

Ao Prof. Dr. Vagner Romito de Mendonça pelo apoio, valiosos conselhos transmitidos, e por aceitar gentilmente o convite em participar da banca examinadora.

Ao Prof. Dr. Robson Valentim Pereira por aceitar gentilmente o convite em participar da banca examinadora.

Ao Prof. Dr. Emanuel Benedito de Melo pelos conselhos, ensinamentos passados, e por aceitar gentilmente o convite em participar da banca examinadora na qualificação.

Ao Jorge, Acácio e Samir pela ajuda durante o trabalho. Em especial ao Jorge pelas dicas para o desenvolvimento no laboratório e momentos divertidos.

Ao Prof. Dr. Gregório Couto Faria pelas dicas e ajudas valiosas.

Ao Prof. Dr. Roberto Mendonça Faria por gentilmente ter cedido a infraestrutura do Grupo de Polímeros Bernhard Gross para realização do trabalho.

Ao Prof. Dr. Norberto Aranha pelos conselhos e disponibilidade de ajuda no desenvolvimento deste trabalho.

Ao técnico do IFSP Douglas Del Duque sempre disposto a ajudar.

Ao técnico da UNISO (Parque tecnológico) Denicezar Baldo pelas ajudas e conselhos nas caracterizações de Potencial Zeta e DLS.

Aos técnicos do IFSC-USP Marcelo de Assumpção Pereira da Silva e Manoel Ricardo Roncon pelas risadas e ajudas imprescindíveis. Ao técnico Francisco Eduardo Gontijo Guimarães pela ajuda nas análises de Microscopia Confocal.

A Profa. Dra. Marystela Ferreira por permitir a utilização do Fluorímetro para análises de fluorescência.

Aos meus queridos amigos cambadianos Luiz Henrique (Rick), Luiz Felipe (Felepenho), Guilherme (Vampirão), Josenaldo (Joselito), Eliseu (Elis), Felipe (Navio), Yasmim, Tatiane (Tati) e Flávia pela grande companhia e carinho.

Ao meu amigo e eterno professor Allan Plens de Oliveira pelas conversas e conselhos semanais.

A empresa Acil Weber por gentilmente oferecer o sonicador para realização do trabalho.

A Universidade Federal de São Carlos (UFSCar), Instituto de Física de São Carlos (IFSC), Parque Tecnológico de Sorocaba, Universidade de Sorocaba (UNISO) e IFSP (Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia de São Paulo) pelo suporte no desenvolvimento do trabalho.

Ao CNPQ (Conselho Nacional de Pesquisa) pela concessão da bolsa de mestrado e as demais agências financiadoras CAPES e FAPESP pelo apoio geral para que este projeto se realizasse.

*No açougue do outro lado da rua: no que pensa o açougueiro enquanto corta a carne?*

*É o que tentam adivinhar. Embevecidos, os alunos de filosofia querem saber - através da janela aberta da sala de aula, a pergunta do professor.*

*O aluno sentimental responde: "O açougueiro pensa na mulher e nos filhos".*

*O aluno rebelde grunhe com ironia: "Ele pensa nos cães e nos gatos que não tem nada para comer".*

*O aluno ambicioso encolhe os ombros e pragmático, afirma: "Pensa no lucro com a carne dos animais ainda não abatidos".*

*E o aluno romântico, dispara sem enganos: "Pensa nas flores, no mar".*

*O professor em fileiras respostas, e todos os alunos engordam com a certeza: "Agora sabem no que pensa o açougueiro enquanto ele corta a carne".*

*Radomir Andrić (1944), poeta sérvio.*



## LISTA DE FIGURAS

|   |    |
|---|----|
| Figura 1.1: Representação gráfica do número de artigos publicados na última década sobre CNFs e m-MoS <sub>2</sub> .....  | 2  |
| Figura 3.1: Localização dos metais de transição e a família dos calcogênios na tabela periódica.....  | 5  |
| Figura 3.2: Barras verde e azul estão relacionadas com <i>gap</i> direto e indireto, respectivamente. Barras claras referem-se <i>gap</i> óptico. As letras “T” e “H” informam as variedades polimórficas 1T e 2H, nesta ordem. ....  | 6  |
| Figura 3.3: Vetores de rede hexagonal no espaço real (à esquerda) e vetores da rede hexagonal no espaço recíproco (à direita). ....   | 9  |
| Figura 3.4: Diagrama de energia de FL excitada de dois fótons (à esquerda) e a SHG (à direita). ....  | 11 |
| Figura 3.5: (a) Foto do mineral molibdenita da Serra da Carnaíba. (b) Variedades polimórficas do MoS <sub>2</sub> . ....  | 13 |
| Figura 3.6: (a) Estrutura de rede de MoS <sub>2</sub> em ambas as direções fora e no plano. (b) Estrutura de banda simplificada de MoS <sub>2</sub> mostrando a banda de condução <i>c</i> <sub>1</sub> e as bandas de valência <i>v</i> <sub>1</sub> e <i>v</i> <sub>2</sub> . A e B são as transições de <i>gap</i> direto, e I é a transição de <i>gap</i> indireto. <i>Eg'</i> é o <i>gap</i> indireto para a estrutura <i>bulk</i> e <i>Eg</i> é o <i>gap</i> direto para a monocamada do MoS <sub>2</sub> . (c) Ilustração simplificada relacionando o <i>gap</i> direto e indireto da monocamada e estrutura <i>bulk</i> respectivamente. .... | 15 |
| Figura 3.7: (a) Diferentes componentes de uma planta. (b) Ramificações das fibras de celulose. (c) Unidade repetitiva da celobiose. (d) Celobiose em 3 dimensões. ....  | 17 |
| Figura 3.8: Regiões de maior e menor cristalinidade na celulose.....  | 19 |
| Figura 3.9: Diferentes estruturas para materiais compósitos: (a) Compósitos particulados, (b) fibras curtas, (c) fibras descontínuas, e (d) laminados. ....   | 20 |
| Figura 4.1: Exemplos ilustrativos da interação da radiação eletromagnética com a matéria.....   | 21 |
| Figura 4.2: (a) Esquema representativo do processo de obtenção das bandas de UV/VIS. (b) Absorção em diferentes estados eletrônicos. ....   | 22 |
| Figura 4.3: Diagrama esquemático do Microscópio Eletrônico de Varredura. .  | 24 |
| Figura 4.4: (a) Representação das partes denominadas base, <i>scanner</i> e bloco óptico do microscópio de força atômica. (b) Esquema de detecção dos fótons  |    |

|  |    |
|--|----|
| refletidos no cantilever através de um laser. (c) Ilustração da varredura do <i>tip</i> na amostra, indicando as regiões de deflexão e topografia da amostra. ....   | 26 |
| Figura 4.5: (a) Representação do espalhamento de uma partícula com velocidade $v$ através do efeito Doppler relativístico. (b) Ilustração simplificada mostrando o funcionamento do equipamento de DLS. (c) Ilustração da intensidade de espalhamento $I$ de partículas maiores e partículas menores em função do tempo $t$ e coeficiente de correlação $G$ em função do tempo de correlação $\tau$ .....  | 28 |
| Figura 4.6: Representação esquemática de (a) um ânion, (b) ânion com uma mono, e (c) dupla camada elétrica, respectivamente. (d) Representação esquemática do modelo de Stern para a dupla camada elétrica. ....   | 30 |
| Figura 4.7: (a) Componentes essenciais de um espectrofotômetro. (b) Transições eletrônicas dos espectros de absorção e fluorescência. ....   | 32 |
| Figura 4.8: (a) Visualização simplificada do microscópio Confocal. (b) Imagem original dos fluoróforos GFP e fluoresceína com espectro de emissão e excitação próximos. Separação da imagem: (c) tripomastigotas (GFP); (d) amastigotas (fluoresceína) e (e) sobreposição dos canais separados. ....   | 34 |
| Figura 5.1: Representação esquemática do processo de sonicação para obtenção das monocamadas de MoS <sub>2</sub> ; (a) solução de MoS <sub>2</sub> /CNFs em diferentes concentrações; (b) primeiro processo de sonicação a 750 W por 80 min; (c) primeira centrifugação a 7000 rpm por 90 min; (d) segundo processo de sonicação de 4 h; (e) segunda, (f) terceira e (g) quarta centrifugação de 1 h, a 2000, 4000 e 8000 rpm, respectivamente. .... | 38 |
| Figura 6.1: Técnicas diferentes para deposição de filmes da amostra C (80-20) a (a) 0 rpm e via <i>spin casting</i> em (b) 1000 rpm e (c) 2000 rpm. ....   | 41 |
| Figura 6.2: (a) Evaporação de água em função do tempo de sonicação para a amostra A (100-0). (b) Análises de DLS das camadas de MoS <sub>2</sub> em função do tempo de sonicação para a amostra A (100-0). *Amostra segue a síntese descrita na Seção 4.2, diferente das demais amostras. (c) Análises de DLS das m-MoS <sub>2</sub> com CNFs em função da potência para a amostra E (50-50).....  | 43 |
| Figura 6.3: (a) Imagem de FESEM da superfície do MoS <sub>2</sub> esfoliado (amostra A (100-0)) revestido com carbono ampliada 500.000 vezes. (b) Representação  |    |

|  |    |
|--|----|
| simbólica dos NACs dispostos sobre as m-MoS <sub>2</sub> . (c) Medida do comprimento dos NACs sobre a superfície do MoS <sub>2</sub> esfoliado. ....   | 45 |
| Figura 6.4: (a) Imagem de FESEM de MoS <sub>2</sub> esfoliado. (b) MoS <sub>2</sub> esfoliado ampliado 4 vezes com relação a primeira imagem.....  | 47 |
| Figura 6.5: Modelo para obtenção da espessura das m-MoS <sub>2</sub> de maneira indireta. ....   | 48 |
| Figura 6.6: (a) Imagem de microscopia de força atômica da amostra A (100-0). (b) Recorte da Figura 6.6 (a). (c) Projeção tridimensional do recorte da Figura 6.6 (b). (d) Topografia bidimensional obtida através da intersecção do plano $\sigma$ com a superfície da Figura 6.6 (c). (e) Ilustração da distribuição das monocamadas em função variação de altura da ponteira do microscópio de força atômica....   | 49 |
| Figura 6.7: (a) Imagem de AFM da amostra C (80-20). (b) Recorte da Figura 6.7 (a). (c) Projeção tridimensional do recorte da Figura 6.7 (b). (d) Topografia bidimensional obtida através da intersecção do plano $\sigma$ e $\pi$ com a superfície da Figura 6.7 (c).....  | 51 |
| Figura 6.8: Estudo do diâmetro médio das partículas da suspensão de MoS <sub>2</sub> -CNFs em função da concentração de CNFs através da caracterização de DLS. ....  | 52 |
| Figura 6.9: (a) Imagem topográfica de AFM realizada na amostra E (50-50) em regiões com alta porcentagem de CNFs. (b) Recorte da figura 6.9 (a) com indicações de MoS <sub>2</sub> . (c) Projeção tridimensional de um recorte não contendo MoS <sub>2</sub> da Figura 6.9 (b) com intersecções dos planos $\sigma$ e $\pi$ . (d) Topografia da intersecção dos planos $\sigma$ e $\pi$ com a superfície da Figura 6.9 (c). (e) Distribuição das medidas de diâmetro das CNFs realizadas na Figura 6.9 (d). .... | 53 |
| Figura 6.10: ZP a suspensão MoS <sub>2</sub> -CNFs em função do aumento de concentração volumétrica de CNFs. ....  | 54 |
| Figura 6.11: (a) Imagem de SEM da amostra A (100-0). (b) Recorte da Figura 6.11 (a) no qual é possível observar a orientação indefinida dos <i>flakes</i> de MoS <sub>2</sub> . (c) Imagem de uma fissura da amostra E (50-50), no qual pode-se observar a organização do <i>flakes</i> de MoS <sub>2</sub> devido a presença das CNFs. (d) Recorte da Figura 6.11 (c) com indicações das m-MoS <sub>2</sub> e CNFs em vermelho e verde, respectivamente.....  | 56 |

- Figura 6.12: (a) Ilustração da influência da adição de CNFs na orientação dos *flakes* de MoS<sub>2</sub>. (b) Representação das interações entre as CNFs com as monocamadas de MoS<sub>2</sub>. (c) Imagens de SEM da amostra D (70-30). (d) Recorte da Figura 6.12 (c) contendo regiões que evidenciam as CNFs na superfície dos *flakes* de m-MoS<sub>2</sub> indicadas com setas e circunferência em amarelo. .... 57
- Figura 6.13: (a) Caracterização por espectroscopia UV/VIS para as amostras A, B, C, D e E, a seta no canto inferior esquerdo do gráfico indica o caminho percorrido pela banda em torno de 4,6 eV mediante o aumento da concentração de CNFs. (b) Bandas de absorção em torno de 1,8 e 2,0 eV (c) Espectro de absorbância das CNFs, a região destacada pela circunferência em vermelho refere-se ao comportamento similar de espalhamento de luz da amostra E (50-50) com o espectro das CNFs nesta região, o que não é evidente para as amostras com poucas concentrações de CNFs. .... 59
- Figura 6.14: Caracterização por espectroscopia UV/VIS. (a) Espectro de absorbância das monocamadas de MoS<sub>2</sub> em diferentes concentrações e (b) espectro de absorção de MoS<sub>2</sub> *bulk*. .... 60
- Figura 6.15: FL em função da concentração para as amostras A (100-0), B (90-20), C (80-20), D (70-30) e E (50-50), respectivamente, excitadas em 532 nm. As concentrações indicadas em vermelho foram utilizadas como referência para análises de Microscopia Confocal. .... 61
- Figura 6.16: Variação de FL e SH em função do aumento da concentração de CNFs realizadas através da Microscopia Confocal, variando de 0% v/v (100-0) a 50% v/v (50-50) de CNFs. Todas as imagens foram ampliadas em 20 vezes com excitação em 800 nm. .... 62
- Figura 6.17: (a) Intensidade de SH da estrutura 3R e 2H normalizada para a intensidade de m-MoS<sub>2</sub> a uma energia de 1,81 eV para o SH. (b) Imagem espectral de CM excitado em 800 nm da amostra A (100-0). (c) Recorte da Figura 6.17 (b). (d) Recorte da Figura 6.17 (b) com somente informações ópticas de SH, mostrando regiões de camadas pares (2C) com intensidade de SH nula, e regiões com monocamadas ímpares (1C e 3C). .... 64
- Figura 6.18: (a) Imagem espectral e espectro de fluorescência na periferia amostra A (100-0) depositada em substrato de dióxido de silício excitada em 532

|   |    |
|---|----|
| nm. (b) Espectros de fluorescência da monocamada, bicamada, hexacamada e material na forma <i>bulk</i> em substrato de dióxido de silício. ....   | 65 |
| Figura 6.19: (a) Imagem espectral de CM excitado em 800 nm da amostra A (100-0) no qual existem regiões com alto número de m-MoS <sub>2</sub> . (b) Imagem de um <i>flake</i> de MoS <sub>2</sub> da Figura 6.19 (a). (c) Espectros obtidos através da CM para as regiões delimitadas na Figura 6.19 (b) (denominadas com mesma cor). * Intensidade maior que o limite de detecção do equipamento. ** Regiões de intensidade quase indetectáveis, porém semelhantes a banda em torno de 1,8 eV de emissão de fluorescência..... | 66 |
| Figura 6.20: (a) Imagens e espectro de emissão de CM da amostra B (90-10), (b) C (80-20) e (c) D (70-30). Todos os espectros (excitados em 800 nm) são semelhantes mesmo diante do aumento da concentração de CNFs e mudança de intensidade.....  | 67 |

**LISTA DE TABELAS**

|   |    |
|---|----|
| Tabela 3.1: Condutividade eletrônica em diferentes TMDs. As cores de cada linha estão relacionadas com a Figura 3.1. .... | 6  |
| Tabela 5.1: Cálculo da concentração das CNFs em suspensão por gravimetria. ....   | 35 |
| Tabela 5.2: Informações das amostras realizadas indicadas por letra e cor....   | 36 |
| Tabela 5.3: Cálculo base para realização das amostras. ....   | 36 |
| Tabela 6.1: Cálculo do comprimento dos segmentos de reta atrelados ao diâmetro dos NACs. ....                             | 46 |

**LISTA DE SÍMBOLOS**

|                        |   |
|------------------------|---|
| AFM                    | Microscopia de Força Atômica  |
| Amostra A              | Amostra com 100% v/v de m-MoS <sub>2</sub>                              |
| Amostra B              | Amostra com 10% v/v de m-MoS <sub>2</sub> e 90 % v/v de CNFs            |
| Amostra C              | Amostra com 20% v/v de m-MoS <sub>2</sub> e 80 % v/v de CNFs            |
| Amostra D              | Amostra com 30% v/v de m-MoS <sub>2</sub> e 70 % v/v de CNFs            |
| Amostra E              | Amostra com 50% v/v de m-MoS <sub>2</sub> e 50 % v/v de CNFs            |
| CM                     | Microscopia Confocal  |
| CNFs                   | Nanofibrilas de celulose  |
| D                      | Dióxido de Cloro  |
| Eop                    | Extração com adição de soda cáustica, oxigênio e peróxido de hidrogênio |
| FBZ                    | Primeira zona de Brillouin  |
| FL                     | Fluorescência   |
| m-MoS <sub>2</sub>     | Monocamadas de dissulfeto de molibdênio                                 |
| MoS <sub>2</sub> -CNFs | Dissulfeto de molibdênio com nanofibrilas de celulose                   |
| NACs                   | Nano-Aglomerados de carbono   |
| O                      | Oxigênio  |
| SEM                    | Microscopia Eletrônica de Varredura                                     |
| SEM-FEG                | Microscopia Eletrônica de Varredura com Emissão de Campo                |
| SH                     | Segundo Harmônico   |
| SHG                    | Geração de Segundo Harmônico  |
| TMDs                   | Metais de Transição Dicalcogenados                                      |
| UV/VIS                 | Ultravioleta-Visível  |
| ZP                     | Potencial Zeta  |

## SUMÁRIO

|    |   |    |
|----|---|----|
| 1. | INTRODUÇÃO .....  | 1  |
| 2. | OBJETIVOS .....   | 3  |
|    | 2.1. Objetivo geral .....   | 3  |
|    | 2.2. Objetivos específicos .....  | 3  |
| 3. | REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....   | 4  |
|    | 3.1. Metais de transição dicalcogenados .....                                       | 4  |
|    | 3.2. Rede recíproca e primeira zona de Brillouin .....                              | 7  |
|    | 3.3. Geração de segundo harmônico e fluorescência em TMDs .....                     | 9  |
|    | 3.4. Dissulfeto do Molibdênio .....   | 12 |
|    | 3.5. Celulose e Nanofibrilas de celulose .....                                      | 16 |
|    | 3.6. Materiais Compósitos .....   | 19 |
| 4. | TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO .....  | 21 |
|    | 4.1. Espectroscopia Ultravioleta-Visível. ....                                      | 21 |
|    | 4.2. Microscopia Eletrônica de Varredura por Emissão de Campo .....                 | 23 |
|    | 4.3. Microscopia de Força Atômica .....   | 25 |
|    | 4.4. Espalhamento Dinâmico de Luz .....   | 27 |
|    | 4.5. Potencial Zeta .....   | 29 |
|    | 4.6. Espectroscopia de Fluorescência .....  | 32 |
|    | 4.7. Microscopia Confocal .....   | 33 |
| 5. | MATERIAIS E MÉTODOS .....   | 35 |
|    | 5.1. Determinação da concentração da suspensão de nanofibrilas de<br>celulose. .... | 35 |
|    | 5.2. Síntese das diferentes soluções de MoS <sub>2</sub> -CNFs .....                | 35 |
|    | 5.3. Microscopia Eletrônica de Varredura com Emissão de Campo .....                 | 38 |
|    | 5.4. Microscopia de Força Atômica .....   | 39 |
|    | 5.5. Potencial Zeta e Espalhamento Dinâmico de Luz .....                            | 39 |



|      |  |    |
|------|--|----|
| 5.6. | Espectroscopia Ultravioleta-Visível .....  | 39 |
| 5.7. | Espectroscopia de Fluorescência.....   | 40 |
| 5.8. | Microscopia Confocal.....  | 40 |
| 6.   | RESULTADOS.....  | 41 |
| 6.1. | Deposição de filmes do nanocompósito MoS <sub>2</sub> -CNFs. ....                            | 41 |
| 6.2. | Efeito do tempo e potência de sonicação no tamanho das partículas                            | 41 |
| 6.3. | Método indireto e direto: Espessura das monocamadas de MoS <sub>2</sub> .....                | 44 |
| 6.4. | Tamanho médio dos flakes de MoS <sub>2</sub> no nanocompósito MoS <sub>2</sub> -CNFs.        | 51 |
| 6.5. | Espessura das nanofibrilas de celulose. ....   | 52 |
| 6.6. | Celulose como agente dispersante das monocamadas de MoS <sub>2</sub> .....                   | 54 |
| 6.7. | Morfologia do nanocompósito MoS <sub>2</sub> -CNFs.....                                      | 55 |
| 6.8. | Análise da suspensão de MoS <sub>2</sub> -CNFs via UV/VIS .....                              | 58 |
| 6.9. | Fluorescência e emissão de segundo harmônico do nanocompósito<br>MoS <sub>2</sub> -CNFs..... | 60 |
| 7.   | CONSIDERAÇÕES FINAIS .....   | 68 |
| 8.   | REFERÊNCIAS.....   | 69 |

## RESUMO

CAMILO, Antonio Carlos Eleutério. **Estudo das propriedades ópticas do nanocompósito de dissulfeto de molibdênio e nanofibrilas de celulose.** 2019. 98 f. Dissertação de Mestrado em Ciência dos Materiais – Centro de Ciências e Tecnologia para a Sustentabilidade, Universidade Federal de São Carlos, Sorocaba, 2019.

Estudos sobre nanocompósito de metais de transição dicalcogenados (TMDs) com nanofibrilas de celulose (CNFs), denominado TMD-CNFs, ainda são escassos na literatura. Dentre os TMDs, o dissulfeto de molibdênio ( $\text{MoS}_2$ ) possui grande versatilidade de aplicações. Obteve-se os nanocompósitos de  $\text{MoS}_2$  com CNFs ( $\text{MoS}_2$ -CNFs) e suas propriedades ópticas foram estudadas por técnicas espectro e microscópicas. Monocamadas de  $\text{MoS}_2$  foram obtidas com CNFs através de sonicação em meio aquoso e centrifugação. Demonstrou-se através das análises de Espalhamento Dinâmico de Luz (DLS) e Potencial Zeta (ZP) que o processo de sonicação é eficiente para obtenção de monocamada de  $\text{MoS}_2$  (m- $\text{MoS}_2$ ) e a celulose pode ser usada como estabilizante das monocamadas, atingindo tamanho médio de 270 nm para o  $\text{MoS}_2$  e 700 nm para o  $\text{MoS}_2$ -CNFs em suspensão coloidal, com -37,92 mV de ZP em 20% v/v de CNFs adicionada. Verificou-se que as CNFs aglutinam-se na superfície dos *flakes* de  $\text{MoS}_2$  através de forças de Van der Waals. Através de análises de AFM, encontrou-se a espessura média de 5 nm para os *flakes* de  $\text{MoS}_2$ . Mostrou-se que o  $\text{MoS}_2$  apresenta geometria 2H devido apresentar emissão de segundo harmônico (SH) nulo em monocamadas pares. Análises de espectroscopia UV/VIS mostram que a adição de celulose ocasionou maior pronunciamento das bandas de absorção das monocamadas de  $\text{MoS}_2$ , similar a uma única monocamada de  $\text{MoS}_2$ . Análises morfológicas do compósito  $\text{MoS}_2$ -CNFs indicam que isso ocorre porque a adição das CNFs reduz a desorientação dos *flakes* de  $\text{MoS}_2$ . Foram encontradas forte fluorescência (FL) e geração de segundo harmônico (SHG) nas m- $\text{MoS}_2$  através de análises de Microscopia Confocal (CM). A presença de poucas m- $\text{MoS}_2$  na superfície dos *flakes* de  $\text{MoS}_2$  justificam a alta emissão de fluorescência do nanocompósito. Resultados indicam que a adição de CNFs resultam em perda de fluorescência. Entretanto, a quantidade de regiões com SH cresce em função da fluorescência.

Palavras chave: Dissulfeto de molibdênio, nanofibrilas de celulose, fluorescência, geração de segundo harmônico, fotoluminescência.

## ABSTRACT

CAMILO, Antonio Carlos Eleutério. **Study of the optical properties of molybdenum disulphide nanocomposite with cellulose nanofibrils.** 2019. 98 f. Master's Theses in Materials Science – Centro de Ciências e Tecnologia para a Sustentabilidade, Universidade Federal de São Carlos, Sorocaba, 2019.

Studies on nanocomposite dicalcogenated transition metals (TMDs) with cellulose nanofibrils (CNFs), called TMD-CNFs, are still scarce in the literature. Among the TMDs, molybdenum disulphide ( $\text{MoS}_2$ ) has great application versatility.  $\text{MoS}_2$  nanocomposite was obtained with CNFs ( $\text{MoS}_2$ -CNFs) and their optical properties were studied by spectral and microscopic techniques.  $\text{MoS}_2$  monolayers were obtained with CNFs by sonication in aqueous medium and centrifugation. It was demonstrated by the Dynamic Light Scattering (DLS) and Zeta Potential (ZP) analyzes that the sonication process is efficient to obtain a  $\text{MoS}_2$  monolayer (m- $\text{MoS}_2$ ) and cellulose can be used as a stabilizer of the monolayers, reaching average size of 270 nm for  $\text{MoS}_2$  and 700 nm for  $\text{MoS}_2$ -CNFs in colloidal suspension, with -37.92 mV of ZP in 20% v/v of added CNFs. It has been found that the CNFs agglutinate on the surface of the  $\text{MoS}_2$  flakes by Van der Waals forces. Through AFM analysis, the average thickness of 5 nm for the  $\text{MoS}_2$  flakes was found. It has been shown that the  $\text{MoS}_2$  presents 2H geometry because it presents a second harmonic emission (SH) null in paired monolayers. UV/VIS spectroscopy analyzes shows that the addition of cellulose caused significant improvements in the absorption bands of the  $\text{MoS}_2$  monolayers (m- $\text{MoS}_2$ ), similar as a single  $\text{MoS}_2$  monolayer. Morphological analyzes of the  $\text{MoS}_2$ -CNFs composite indicate that this occurs because the addition of the CNFs reduces the disorientation of the  $\text{MoS}_2$  flakes. Strong fluorescence (FL) and second harmonic generation (SHG) were found in m- $\text{MoS}_2$  through Confocal Microscopy (CM) analyzes. The presence of few m- $\text{MoS}_2$  on the surface of the  $\text{MoS}_2$  flakes justifies the high fluorescence emission of the nanocomposite. Results indicate that addition of CNFs results in loss of fluorescence. However, the amount of SH regions increases as a function of fluorescence.

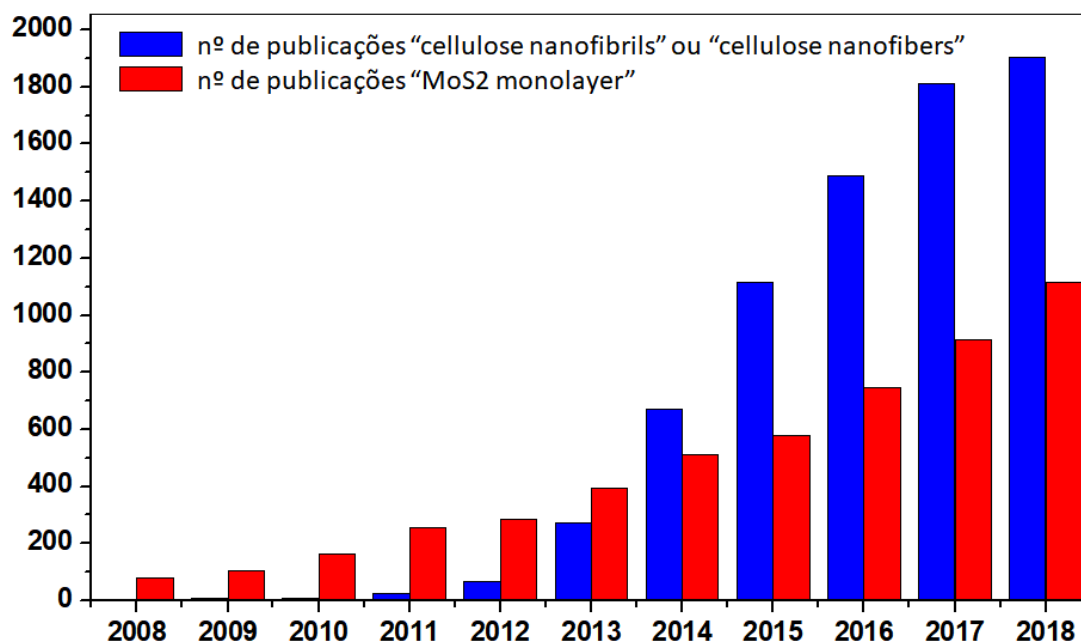
Key words: Molybdenum disulphide, cellulose nanofibers, fluorescence, second harmonic generation, photoluminescence.

## 1. INTRODUÇÃO

A aplicação de materiais compósitos tem sido difundida nas pesquisas atuais devido à grande gama de propriedades eletromagnéticas, ópticas e mecânicas decorrentes das combinações dos materiais cerâmicos, poliméricos e metálicos. Nesse cenário, a celulose se destaca uma vez que tem sido utilizada em diferentes aplicações, tais como *smart packages* de alimentos, transporte de drogas, cosméticos [1], tintas, dispositivos eletrônicos flexíveis [2,3], purificação de água, armazenamento de energia [4], entre outras aplicações, seja na forma isolada ou como componente de nanocompósitos [2,5]. Outro material com uma vasta aplicação é o grafeno [6–8], e sua descoberta possibilitou a ascensão de uma nova classe de materiais 2D, denominados metais de transição dicalcogenados (*Transition Metal Dichalcogenides* - TMDs) [9]. As monocamadas de TMDs apresentam propriedades distintas da forma *bulk*, tais propriedades podem transitar entre metais, semicondutores [10] e isolantes [11] e atendem às novas aplicações na eletrônica e fotônica, uma vez que tornou possível a obtenção de semicondutores em escala atômica, os chamados semicondutores 2D [12,13]. Dentre esses semicondutores, as monocamadas de dissulfeto de molibdênio (m-MoS<sub>2</sub>) apresentam características ópticas e elétricas de interesse em pesquisa [14–17]. Define-se “monocamada de MoS<sub>2</sub>” camadas de MoS<sub>2</sub> na ordem de 0,65 a 0,70 nm de espessura [14,18–20].

De acordo com os dados da *@Web of Science*, tanto a quantidade de artigos publicados relacionados as nanofibrilas de celulose (*Cellulose NanoFibers* – CNFs) quanto as m-MoS<sub>2</sub> vem crescendo anualmente como evidenciado na Figura 1.1. Para obter essas informações, utilizou-se o uso das palavras-chaves “cellulose nanofibrils” e “cellulose nanofibers” para a obtenção dos resultados referentes as CNFs e a palavra “MoS<sub>2</sub> monolayers” para obtenção de resultados referentes ao MoS<sub>2</sub> na forma de monocamada. Todavia, o compósito de monocamadas de dissulfeto de molibdênio com, denominado MoS<sub>2</sub>-CNFs, não apresenta a mesma evolução, sendo que nem mesmo artigos diretamente relacionados foram encontrados no banco de dados do site.

Figura 1.1: Representação gráfica do número de artigos publicados na última década sobre CNFs e m-MoS<sub>2</sub>.



Fonte: Pesquisa realizada na base de dados *Web of Science* (Acessado em Janeiro de 2019). Elaborado pelo autor.

O presente trabalho visa o estudo das propriedades ópticas de filmes finos do nanocompósito de dissulfeto de molibdênio com nanofibrilas de celulose, utilizando as CNFs como agente esfoliante e estabilizante das monocamadas de MoS<sub>2</sub> a fim de entender suas propriedades e aplicações futuras. Assim, este trabalho foi dividido em 6 capítulos: No Capítulo 1 é apresentada uma visão geral das CNFs e dos TMDs; no Capítulo 2 apresenta-se a revisão bibliográfica dos conteúdos objetos de estudo do trabalho, fundamentado na teoria e aplicação; no Capítulo 3 é abordada a revisão bibliográfica de todas as técnicas de caracterização realizadas focando em elementos teóricos significativos para o trabalho; no Capítulo 4 é apresentado os procedimentos experimentais realizados no trabalho; o Capítulo 5 aborda os resultados obtidos, e finalmente, no Capítulo 6 são apresentadas as conclusões e perspectivas do trabalho.

## 2. OBJETIVOS

### 2.1. Objetivo geral

Estudar a influência da adição de CNFs nas propriedades ópticas do nanocompósito MoS<sub>2</sub>-CNFs.

### 2.2. Objetivos específicos

1. Obter m-MoS<sub>2</sub> através do método de esfoliação mecânica via sonicação;
2. Obter CNFs através do método de esfoliação mecânica via sonicação, juntamente com o MoS<sub>2</sub>;
3. Estudar a influência das CNFs na absorbância do MoS<sub>2</sub>;
4. Estudar a influência das CNFs na emissão de segundo harmônico e fluorescência do MoS<sub>2</sub>.

### 3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

#### 3.1. Metais de transição dicalcogenados

O estudo das monocamadas dos TMDs é de relevância considerável visto sua atualidade no campo da pesquisa, pois ainda não há duas décadas de estudo neste material sob a forma de monocamada. Assim, o desenvolvimento dos TMDs faz menção ao marco inicial da obtenção das monocamadas em 2D: a síntese do grafeno.

O grafeno, obtido através do processo de exfoliação da grafita, já era conhecido há 150 anos [21]. Em contrapartida, a primeira menção ao processo de exfoliação do dissulfeto de molibdênio na estrutura *bulk* foi descrito em 1986 por um grupo de pesquisadores do Canadá [21–23]. Em 2004, dois pesquisadores, Novoselov e Geim, obtiveram o grafeno a partir do grafite por microesfoliação mecânica, por este motivo, ganharam o prêmio Nobel de Física em 2010 [24–27]. Dentre as propriedades físicas e químicas do grafeno, pode-se mencionar a elevada resistência mecânica [25,27] excedendo 130 GPa assumindo uma espessura de aproximadamente 0,335 nm [28,29], excelente condutividade térmica de 2000 a 4000  $\text{Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$  [30] e elétrica de até  $2 \cdot 10^4$  S/cm [29], transparência e impermeabilidade [25,27]. Apesar de todas estas vantagens, o grafeno apresenta algumas limitações para sua utilização em dispositivos ópticos e eletrônicos uma vez que apresenta *gap* nulo. No entanto, uma classe de materiais em duas dimensões (2D) entra em cena decorrente da obtenção do grafeno: os metais de transição dicalcogenados [31]. Estes materiais são assim chamados por apresentarem elementos químicos tanto dos metais de transição (M) quanto da família dos calcogênios (X) na forma  $\text{MX}_2$ , com estrutura X-M-X [10,18,31], evidenciado na Figura 3.1.

Figura 3.1: Localização dos metais de transição e a família dos calcogênios na tabela periódica.

| H  |    | $MX_2$                  |    |    |    |    |    |    |    |    |    | Calcogênios (X) |    |     |    |     | He  |
|----|----|-------------------------|----|----|----|----|----|----|----|----|----|-----------------|----|-----|----|-----|-----|
| Li | Be | Metais de transição (M) |    |    |    |    |    |    |    |    |    | B               | C  | N   | O  | F   | Ne  |
| Na | Mg | 3                       | 4  | 5  | 6  | 7  | 8  | 9  | 10 | 11 | 12 | Al              | Si | P   | S  | Cl  | Ar  |
| K  | Ca | Sc                      | Ti | V  | Cr | Mn | Fe | Co | Ni | Cu | Zn | Ga              | Ge | As  | Se | Br  | Kr  |
| Rb | Sr | Y                       | Zr | Nb | Mo | Tc | Ru | Rh | Pd | Ag | Cd | In              | Sn | Sb  | Te | I   | Xe  |
| Cs | Ba | La-Lu                   | Hf | Ta | W  | Re | Os | Ir | Pt | Au | Hg | Tl              | Pb | Bi  | Po | At  | Rn  |
| Fr | Ra | Ac-Lr                   | Rf | Db | Sg | Bh | Hs | Mt | Ds | Rg | Cn | Uut             | Fl | Uup | Lv | Uus | Uuo |

Fonte: Elaborado pelo autor.

Caso haja a mudança na família do metal de transição, as propriedades eletromagnéticas do material podem mudar significativamente [10]. A tabela 3.1 apresenta uma gama de propriedades possíveis dos TMDs, onde observa-se a possibilidade do material apresentar propriedades condutoras, semicondutoras ou isolantes, dependendo dos elementos químicos pertencentes ao material [10,11]. Foram ilustrados exemplos na Figura 3.2 de TMDs com *gap* direto e indireto obtidos através do modelo de Mott-Wannier para materiais quase bidimensionais. Apenas materiais com excitação isotrópica, elétrica e óptica foram considerados e o MoS<sub>2</sub> encontra-se entre eles [17].

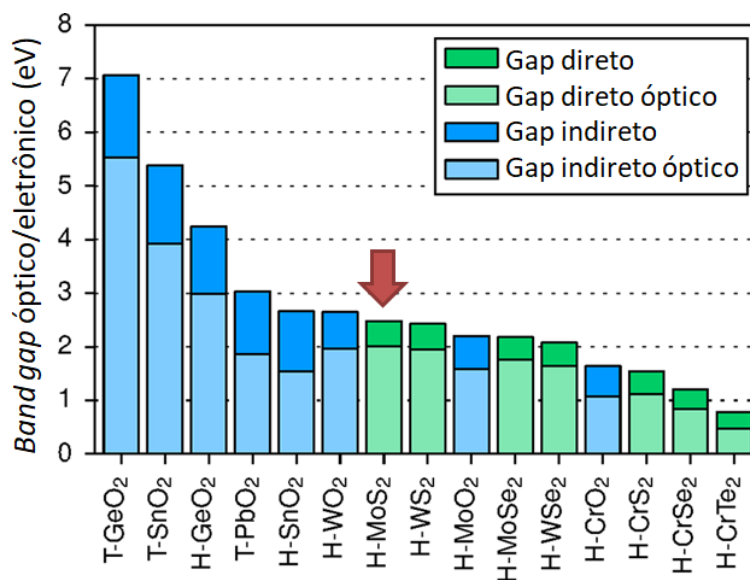


Tabela 3.1: Condutividade eletrônica em diferentes TMDs. As cores de cada linha estão relacionadas com a Figura 3.1.

| Grupo | M          | X         | Propriedades  |
|-------|------------|-----------|---|
| 4     | Ti, Hf, Zr | S, Se, Te | Semicondutividade ( $E_g = 0,2 - 2$ eV)<br>Diamagnético   |
| 5     | V, Nb, Ta  | S, Se, Te | Metais de banda estreita ( $\rho \sim 10^{-4}$ $\Omega$ .cm) ou semimetais.<br>Supercondutor. Onda de densidade de carga (CDW).<br>Paramagnético, antiferromagnético ou diamagnético. |
| 6     | Mo, W      | S, Se, Te | <b>Sulfetos e selenetos são semicondutores (<math>E_g \cong 1</math> eV).</b><br>Os telurídeos são semimetálicos ( $\rho \sim 10^{-3}$ $\Omega$ .cm).<br>Diamagnético.                |
| 7     | Tc, Re     | S, Se, Te | Semicondutores de pequeno gap. Diamagnético   |
| 10    | Pd, Pt     | S, Se, Te | Sulfetos e selenetos são semicondutores ( $E_g = 0,4$ eV) e diamagnéticos. Os telurídeos são metálicos e paramagnéticos. PdTe <sub>2</sub> é supercondutor.                           |

Fonte: Adaptado de Chhowalla et al., 2013 [10].

Figura 3.2: Barras verde e azul estão relacionadas com *gap* direto e indireto, respectivamente. Barras claras referem-se gap óptico. A letras “T” e “H” informam as variedades polimórficas 1T e 2H, nesta ordem.



Fonte: Adaptado de Rasmussem e Thygesen, 2015 [17].

Afim de entender a rede cristalina do MoS<sub>2</sub> e sua relação com bandas de energia eletrônica de maneira simplificada, a próxima seção abordará a rede recíproca e primeira zona de Brillouin.

### 3.2. Rede recíproca e primeira zona de Brillouin

O conceito de rede recíproca é de importância considerável para estudo de sólidos cristalinos. Antes de definir a rede recíproca é importante ressaltar elementos de mecânica quântica. Sabe-se que a função de onda  $\psi(x, t)$  que representa o movimento de vibração dos átomos (Equação 3.1), é solução da equação de Schrödinger não relativística, no qual a variação em  $y$  e  $z$  é desprezível e potencial  $V(x, t)$  nulo, representada na Equação 3.2,

$$\psi(x, t) = Ae^{-i(kna-\omega t)}, \quad n \in \mathbb{Z} \quad \text{Equação 3.1}$$

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 \psi(x, t)}{\partial x^2} + V(x, t)\psi(x, t) = i\hbar\psi(x, t) \quad \text{Equação 3.2}$$

onde  $\omega$  é a velocidade angular,  $m$  é a massa da partícula,  $t$  é o tempo,  $k$  é o número de onda,  $A$  a amplitude da função de onda e  $a$  a distância interatômica. Caso haja a mudança de  $k$  para  $k + \frac{2\pi}{a}$ , também obtem-se a mesma função de onda  $\psi(x, t)$  inicial (Equação 3.3).

$$\psi(x, t) = Ae^{-i\left(k + \frac{2\pi}{a}\right)na - \omega t} = Ae^{i\omega t - ikna} e^{-i2\pi n} = Ae^{-i(kna - \omega t)} \quad \text{Equação 3.3}$$

$$\text{pois } e^{-i2\pi n} = 1$$

Portanto, existe um conjunto de pontos  $G_n$  (Equação 3.4) que obedecem a condição supracitada, denominado rede recíproca [32].

$$G_n = \frac{2\pi n}{a} \quad \text{Equação 3.4}$$

A rede de Bravais é definida como o conjunto infinito de pontos discretos no qual os arranjos e orientações são os mesmos de qualquer ponto que a rede é visualizada [32]. Os pontos da rede de Bravais  $\vec{R}$  podem ser definidos através dos vetores de rede  $\vec{a}_1$ ,  $\vec{a}_2$  e  $\vec{a}_3$  de valores unitários no espaço tridimensional, através da Equação 3.5.

$$\vec{R} = n_1\vec{a}_1 + n_2\vec{a}_2 + n_3\vec{a}_3, \quad n \in \mathbb{Z} \quad \text{Equação 3.5}$$

Define-se a rede recíproca na forma vetorial  $\vec{G}$  (Equação 3.6) de tal maneira que a Equação 3.7 seja satisfeita.

$$\vec{G} = m_1 \vec{b}_1 + m_2 \vec{b}_2 + m_3 \vec{b}_3, m \in \mathbb{Z} \quad \text{Equação 3.6}$$

$$e^{i\vec{G}\cdot\vec{R}} = 1, \forall \vec{G} \quad \text{Equação 3.7}$$

Dado os vetores da rede  $\vec{a}_1$ ,  $\vec{a}_2$  e  $\vec{a}_3$ , determina-se os vetores de rede recíproca através da Equação 3.8 e 2.9 para três e duas dimensões, respectivamente. Cada rede de Bravais possui uma rede recíproca correspondente. Da mesma maneira, a rede recíproca da rede de Bravais apresentará a sua própria rede recíproca, retornando a rede de Bravais inicial.

$$\vec{b}_1 = 2\pi \frac{\vec{a}_2 \times \vec{a}_3}{\vec{a}_1 \cdot (\vec{a}_2 \times \vec{a}_3)}; \vec{b}_2 = 2\pi \frac{\vec{a}_3 \times \vec{a}_1}{\vec{a}_1 \cdot (\vec{a}_2 \times \vec{a}_3)}; \vec{b}_3 = 2\pi \frac{\vec{a}_1 \times \vec{a}_2}{\vec{a}_1 \cdot (\vec{a}_2 \times \vec{a}_3)} \quad \text{Equação 3.8}$$

$$\vec{b}_1 = \frac{2\pi}{|\vec{a}_1 \times \vec{a}_2|} \begin{bmatrix} a_{2,y} \\ -a_{2,x} \end{bmatrix}; \vec{b}_2 = \frac{2\pi}{|\vec{a}_1 \times \vec{a}_2|} \begin{bmatrix} -a_{1,y} \\ a_{1,x} \end{bmatrix} \quad \text{Equação 3.9}$$

Através dos vetores de rede  $\vec{a}_1$  e  $\vec{a}_2$  pode-se entender a estrutura do cristal de TMD em duas dimensões:

$$\vec{a}_1 = a\hat{i} + 0\hat{j} \quad \text{Equação 3.9}$$

$$\vec{a}_2 = -\frac{a}{2}\hat{i} + \frac{a\sqrt{3}}{2}\hat{j} \quad \text{Equação 3.10}$$

Os vetores de rede recíproca são dados por:

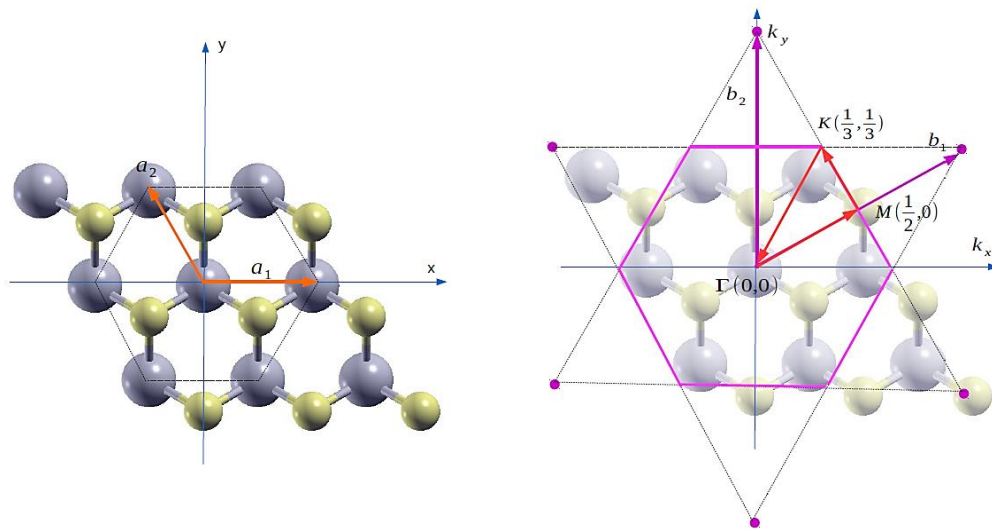
$$\vec{b}_1 = \frac{2\pi}{a}\hat{i} + \frac{2\pi}{a\sqrt{3}}\hat{j} \quad \text{Equação 3.11}$$

$$\vec{b}_2 = 0\hat{i} + \frac{4\pi}{a\sqrt{3}}\hat{j} \quad \text{Equação 3.12}$$

A Figura 3.3 apresenta uma ideia intuitiva da rede real e recíproca pertencentes a rede hexagonal no plano xy, com vetores indicados nas cores alaranjada e roxo, respectivamente. A primeira zona de Brillouin (*First Brillouin zone* – FBZ) é definida como o “menor volume limitado por planos perpendiculares ao ponto médio de vetores de rede recíproca traçados a partir da origem” [33]. A FBZ para os TMDs se encontra dentro da rede recíproca

delimitada por segmentos de reta em roxo, dentro desta região tem-se o caminho escolhido entre pontos com alta simetria  $\Gamma - M - K - \Gamma$  a fim de calcular a relação de dispersão dos fônons e bandas de energia eletrônicas [31].

Figura 3.3: Vetores de rede hexagonal no espaço real (à esquerda) e vetores da rede hexagonal no espaço recíproco (à direita).



Fonte: Adaptado de Reina, 2016.

A próxima seção abordará a óptica não linear, discutindo sua descoberta bem como seu entendimento do ponto de vista físico. Posteriormente o fenômeno de fluorescência será explicado e uma breve relação com a geração de segundo harmônico será realizada.

### 3.3. Geração de segundo harmônico e fluorescência em TMDs

No tratamento clássico da propagação da luz acreditava-se que, em nível atômico, existia estritamente uma relação linear entre as ondas eletromagnéticas e o meio, descritas pela Equação 3.13, onde  $P$  é a polarização resultante,  $\epsilon_0$  a permissividade elétrica no vácuo,  $\chi$  é a susceptibilidade elétrica e  $E$  o campo elétrico da onda.

$$P = \epsilon_0 \chi E$$

Equação 3.13

Da mesma maneira que uma mola pode apresentar comportamento não linear mediante aplicação de uma força suficientemente intensa, a luz absorvida e posteriormente emitida em determinados materiais pode apresentar comportamento não linear a altas intensidades luminosas, uma vez que a intensidade luminosa está relacionada com o quadrado da amplitude do campo elétrico. Assim, tomando como exemplo um feixe luminoso provido de uma fonte de laser [34] é provável que a alta intensidade desse campo provoque alta polarização do meio no qual a luz se propaga. Como  $P$  e  $E$  são diretamente proporcionais para os casos mais simples de meios isotrópicos, pode-se reescrever a Equação 3.13 em uma série de potências, culminando na Equação 3.14. Os termos  $\chi_2$ ,  $\chi_3$ , e posteriores somente serão significativos para altas intensidades luminosas.

$$P = \varepsilon_0(\chi E + \chi_2 E^2 + \chi_3 E^3 + \dots) \quad \text{Equação 3.14}$$

Considerando  $E$  uma onda senoidal dada pela Equação 3.15, é possível substituir  $E$  na Equação 3.14, implicando na Equação 3.16,

$$E = E_0 \text{sen} \omega t \quad \text{Equação 3.15}$$

$$P = \varepsilon_0(\chi E_0 \text{sen} \omega t + \chi_2 (E_0 \text{sen} \omega t)^2 + \chi_3 (E_0 \text{sen} \omega t)^3 + \dots) \quad \text{Equação 3.16}$$

onde  $E_0$  é a amplitude do campo elétrico inicial,  $\omega$  a frequência angular e  $t$  o tempo. Finalmente, a Equação 3.16 pode ser escrita na forma da Equação 3.17 utilizando conhecimentos de trigonometria.

$$P = \varepsilon_0 \chi E_0 \text{sen} \omega t + \frac{\varepsilon_0 \chi_2}{2} E_0^2 (1 - \cos 2\omega t) + \quad \text{Equação 3.17}$$

$$+ \frac{\varepsilon_0 \chi_3}{4} E_0^3 (3 \text{sen} \omega t - \text{sen} 3\omega t) + \dots$$

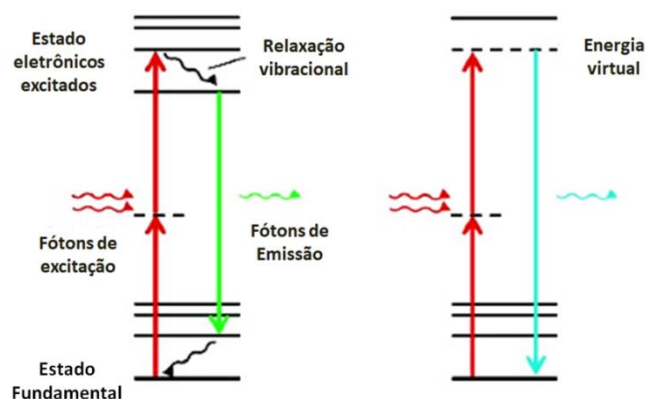
O termo  $\cos 2\omega t$  da Equação 3.17 representa variações da polarização com o dobro da frequência fundamental de excitação denominado geração de segundo harmônico (*Second Harmonic Generation* - SHG). A SHG é um

processo de duplicação de frequência não linear demonstrada em 1961 por Frankem e colaboradores utilizando laser de rubi focado em uma placa de quartzo cristalino [35]. As parcelas contendo  $\sin 3\omega t$ ,  $\cos 4\omega t$ , representam o terceiro e quarto harmônico, respectivamente. Utiliza-se esta representação até assumir um enésimo harmônico da sequência como desprezível. No entanto, necessita-se de intensidades luminosas ainda mais elevadas ao adicionar harmônicos na Equação 3.17.

A fluorescência (*Fluorescence* – FL) é o fenômeno de luminescência que ocorre em um sistema onde existe a absorção de energia proveniente da interação da matéria com uma onda eletromagnética e emissão desta energia na forma luminosa em um comprimento de onda maior que da radiação incidente. Em termos energéticos, o material ao absorver uma quantidade de energia  $E'$  promove a excitação de portadores do nível fundamental para estados mais energéticos. Tais estados, por não serem estados de equilíbrio, provocam decaimento dos portadores para o nível fundamental liberando energia  $E < E'$ . O tempo extremamente curto ( $10^{-9}$  a  $10^{-6}$  s) deste processo distingue a fluorescência da fosforescência ( $> 10^{-6}$  s) [36].

Na FL, a excitação dos fótons ocorre mediante a absorção de um ou mais fótons de níveis intermediários de energia virtual [37]. Na SHG, a emissão ocorre diretamente de um nível virtual, portanto não ocorre excitação dos estados eletrônicos [38], esta distinção é ilustrada na Figura 3.4.

Figura 3.4: Diagrama de energia de FL excitada de dois fótons (à esquerda) e a SHG (à direita).



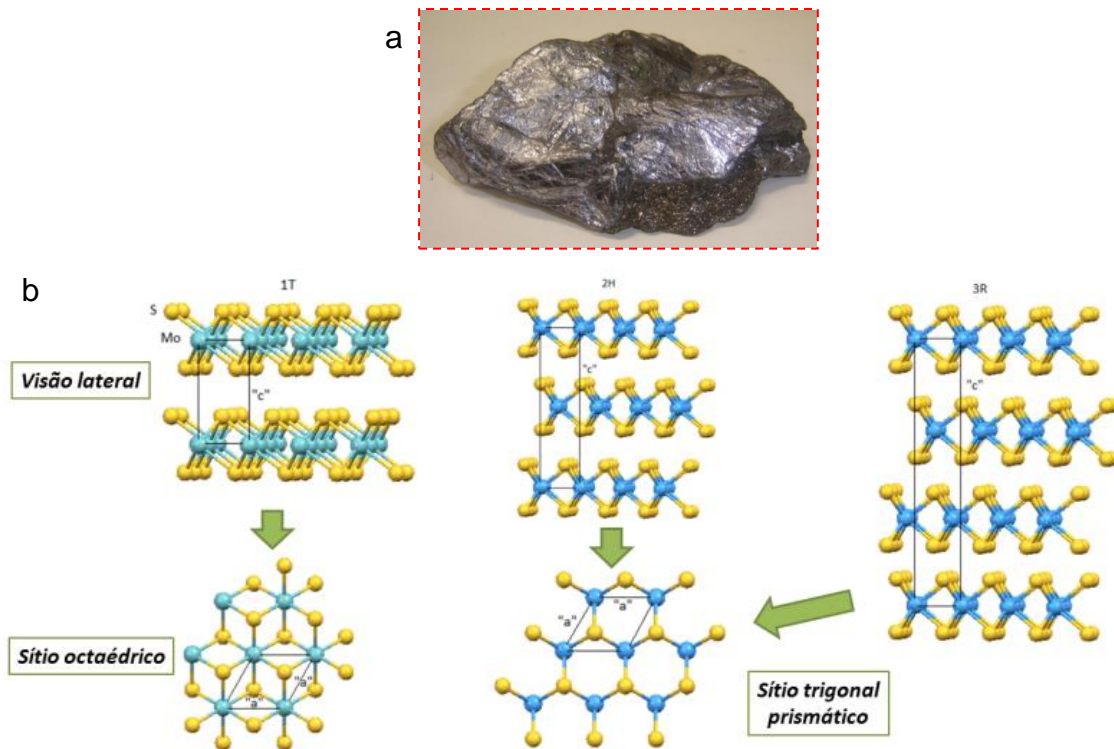
Fonte: Adaptado de Fussel et al., 2013 [38].

Tanto a FL quanto a SHG são encontrados em TMDs como o  $\text{MoS}_2$ ,  $\text{WS}_2$  e  $\text{WSe}_2$ , e apresentam uma grande quantidade de aplicações tecnológicas em dispositivos eletrônicos e óptico-eletrônicos [39] incluindo técnicas espectroscópicas e microscópicas [16,40]. A fotoluminescência aprimorada nas monocamadas de  $\text{MoS}_2$ ,  $\text{WS}_2$  e  $\text{WSe}_2$  ocorrem com poucas monocamadas, chegando em máxima intensidade na forma de uma monocamada. Na próxima seção será abordada as variedades polimórficas do  $\text{MoS}_2$  e a relação da fluorescência em função da estrutura de bandas do material.

### 3.4. Dissulfeto do Molibdênio

Dependendo do arranjo das camadas de enxofre, pode-se obter três geometrias distintas para o  $\text{MoS}_2$ : a geometria 2H, com simetria hexagonal, duas camadas por unidade repetida e coordenação prismática trigonal; 3R, com simetria romboédrica, três camadas por unidade repetida e coordenação prismática trigonal e; 1T, apresentando simetria tetragonal, uma camada por unidade repetitiva e coordenação octaédrica [21,39,41]. A Figura 3.5 (b) ilustra as variedades polimórficas 1T, 2H e 3R. Dentre as geometrias possíveis, o 2H- $\text{MoS}_2$  é a mais pesquisada na última década por encontrar-se naturalmente na forma do mineral molibdenita [21,40] (Figura 3.5 (a)). O primeiro artigo mencionando o 2H- $\text{MoS}_2$  foi publicado por Linus Pauling em seu doutorado no Instituto de Tecnologia da Califórnia - Caltech [42].

Figura 3.5: (a) Foto do mineral molibdenita da Serra da Carnaíba. (b) Variedades polimórficas do  $\text{MoS}_2$ .



Fonte: (a) Adaptado de Braga, 2013 [43]; (b) Adaptado de Wypych, 2014 [21].

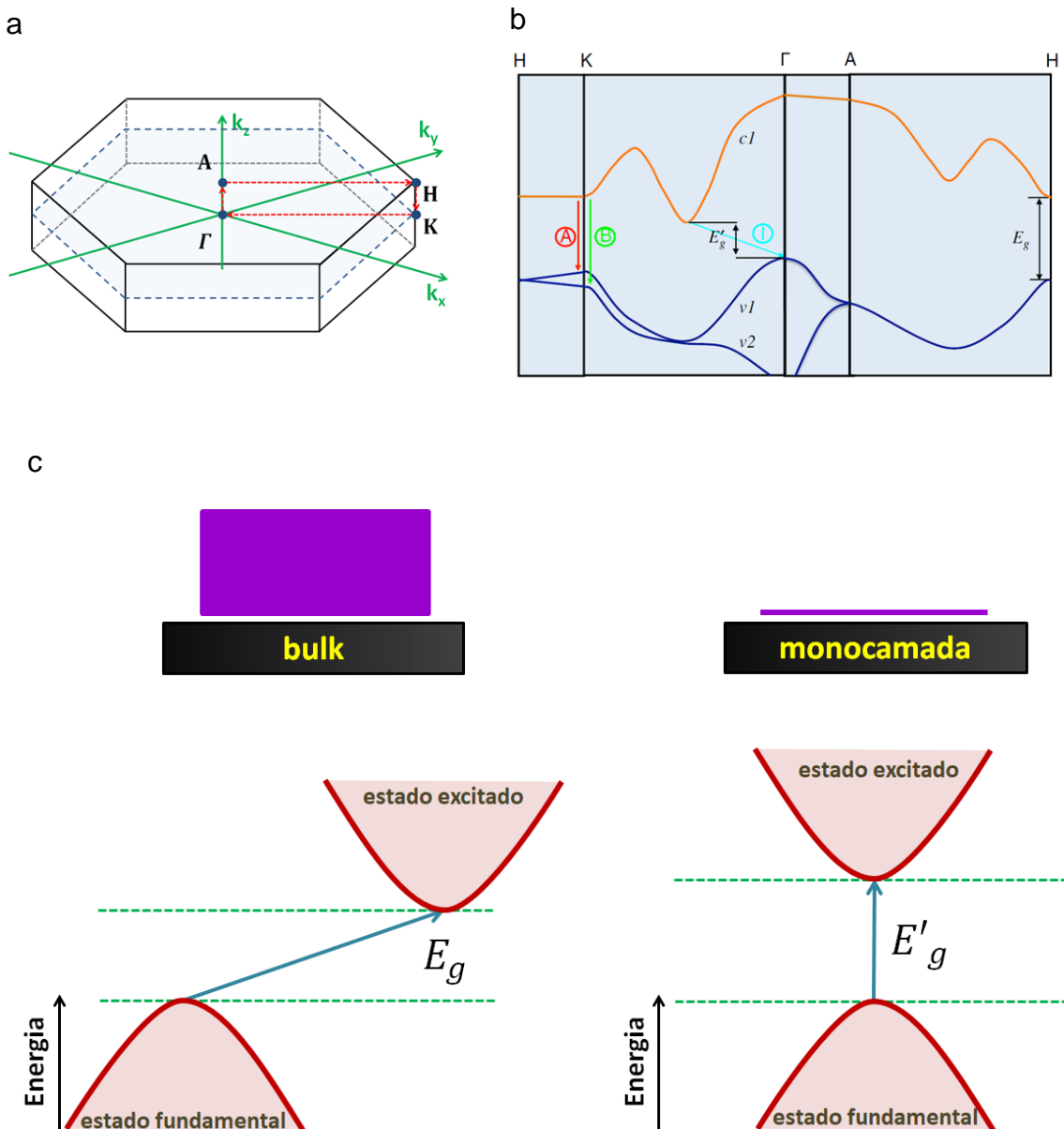
Entre tantas possibilidades de TMDs, o  $\text{MoS}_2$  apresenta vantagem justificável para a pesquisa devido sua versatilidade em aplicações. Este material possui propriedades mecânicas antifriccionais e pode substituir lubrificantes líquidos que apresentam problemas ambientais e insalubres [44–46]. Pode ser utilizado como aditivo em graxas comuns, diminuindo o desgaste e o coeficiente de atrito, além de ser usado como aditivo em óleos minerais e sintéticos utilizados em indústrias. Sua utilização em catalisadores de hidrotratamento (HDT) para remover S, O, N e metais de combustíveis também é possível [21,47]. É promissor na fabricação de foto-transistores [48,49], transistores [39] e cátodos para baterias de lítio [21], apresentando alta mobilidade e alto ganho de corrente [45]. O  $\text{MoS}_2$  também pode ser utilizado em células solares [50] e dispositivos emissores de luz [51,52]. Recentemente, o  $\text{MoS}_2$  foi obtido na forma de nanotubos [53–55] e nanoesferas [56,57], abrindo uma grande variedade de novas aplicações no mercado. Também foi descoberto que, ao unificar o grafeno



condutor com lamelas semicondutoras de MoS<sub>2</sub> é possível criar um material do tipo “flash”, muito utilizado em pen drives e discos rígidos externos [58]. O MoS<sub>2</sub> também é um forte candidato para aplicações em componentes spineletrônicos [59,60]. Além da grande versatilidade deste material, sua abundância natural e preços acessíveis [10,61–63] tornam o material atraente para pesquisas e aplicações. Outra grande vantagem do MoS<sub>2</sub> seria a fotoluminescência aprimorada nas monocamadas [10,61–63], uma área de interesse na pesquisa, permitindo sua utilização na forma de monocamada em compósitos para reações fotocatalíticas e eletrocatalíticas em reações de evolução de hidrogênio [62]. Através do trabalho de Zhu e coautores [64], existem interações das monocamadas de MoS<sub>2</sub> com o DNA, permitindo aplicações na área biomédica devido a FL das monocamadas.

O MoS<sub>2</sub> em forma de monocamada, similar ao grafeno, apresenta um *gap* direto no ponto K na FBZ como observado nas Figuras 3.6 (a-b), tornando-o um material ideal para a fabricação de dispositivos óptico-eletrônicos [31,65]. Segundo Lee e coautores, a sondagem fotoelétrica na monocamada de MoS<sub>2</sub> mostra um *gap* direto ( $E_g$ ) de 1,8 eV [18,48], o que explica a FL das monocamadas. Para duas e três monocamadas do mesmo material tem-se a diminuição do *gap* direto para 1,65 e 1,35 eV, respectivamente [48]. Na estrutura *bulk* o MoS<sub>2</sub> apresenta 1,2 eV de *gap* indireto ( $E'_g$ ) [66]. A Figura 3.6 (c) ilustra a mudança do *gap* direto para indireto decorrente do aumento de monocamadas.

Figura 3.6: (a) Estrutura de rede de MoS<sub>2</sub> em ambas as direções fora e no plano. (b) Estrutura de banda simplificada de MoS<sub>2</sub> mostrando a banda de condução c1 e as bandas de valência v1 e v2. A e B são as transições de gap direto, e I é a transição de gap indireto.  $E'_g$  é o gap indireto para a estrutura *bulk* e  $E_g$  é o gap direto para a monocamada do MoS<sub>2</sub>. (c) Ilustração simplificada relacionando o *gap* direto e indireto da monocamada e estrutura *bulk* respectivamente.



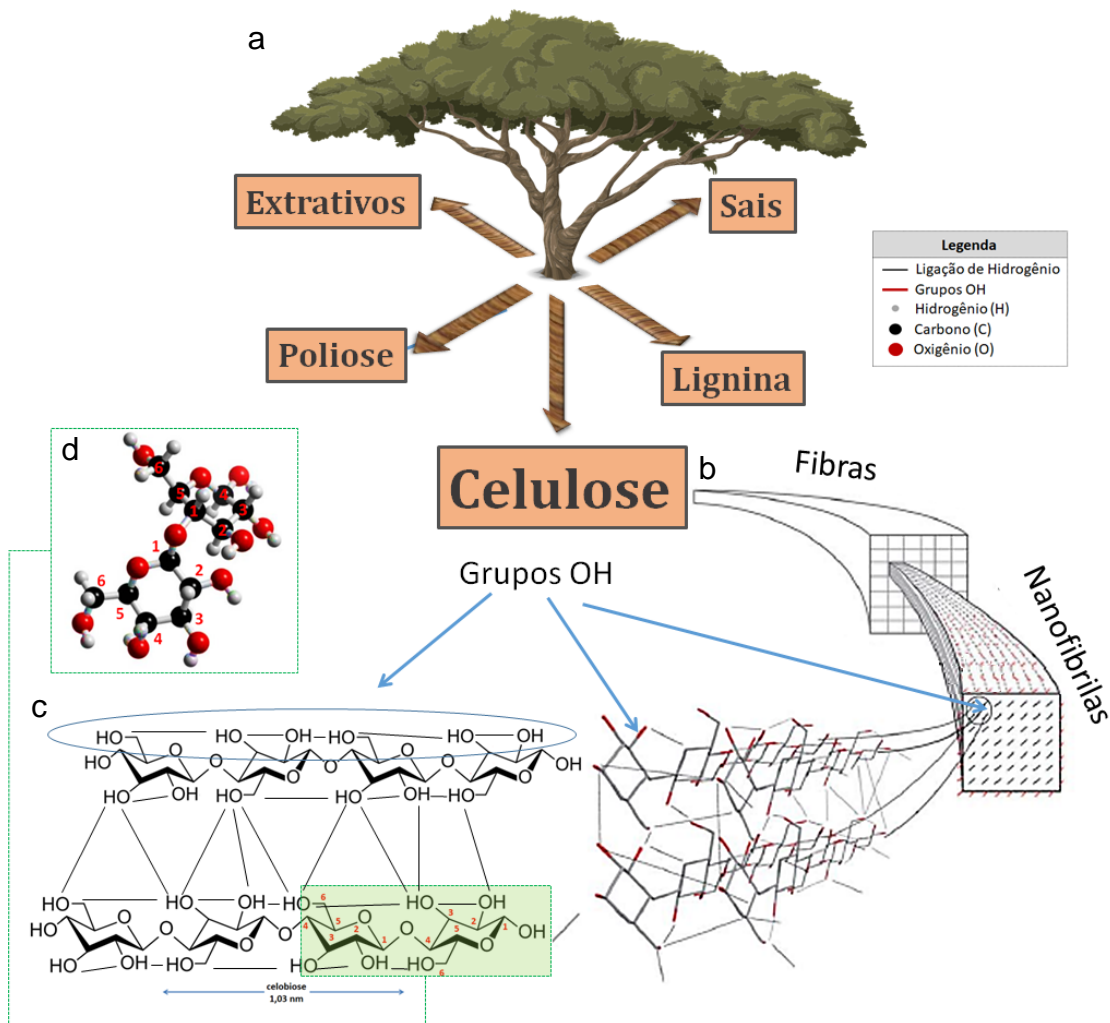
Fonte: (a) Elaborado pelo autor baseado em Kopaczek et al., 2016 [67]. (b) Adaptado de Mak et al., 2010 [68]. (c) Elaborado pelo autor.

Na seção seguinte, será abordada uma breve explicação das nanofibrilas de celulose, outro material de interesse na pesquisa.

### 3.5. Celulose e Nanofibrilas de celulose

As fibras lignocelulósicas são formadas por componentes estruturais e não estruturais. Os componentes estruturais são, normalmente, a celulose, poliose (ou hemicelulose) e lignina. Como componentes não estruturais tem-se os minerais, extrativos e água, conforme ilustrados na Figura 3.7 (a). A celulose é um polímero natural e um carboidrato cujo monômero é composto por dois anéis anidroglicose unidos por ligações  $\beta$ -1,4-D glicosídicas, como é possível visualizar na Figura 3.7 (c). Estas cadeias poliméricas são unidas principalmente por ligações de hidrogênio. A Figura 3.7 (b) apresenta ramificações da celulose culminando no mero celobiose no qual pode-se ter uma ideia tridimensional através da Figura 3.7 (d). Nos vegetais, a celulose é o carboidrato que está presente em maior abundância, seguida da lignina e poliose, respectivamente. Além de plantas, certas bactérias, algas e fungos produzem celulose [69]. Segundo Brown e colaboradores [70], a madeira contém aproximadamente 50% de celulose, mas existem plantas como algodão que apresenta 99% de celulose em sua estrutura. A celulose apresenta uma cadeia não ramificada de unidades de glicose, com massas moleculares médias que superam 500.000 u, onde u é a unidade de massa atômica [70].

Figura 3.7: (a) Diferentes componentes de uma planta. (b) Ramificações das fibras de celulose. (c) Unidade repetitiva da celobiose. (d) Celobiose em 3 dimensões.



Fonte: (a) Elaborado pelo autor. (b) Adaptado de Galland et al., 2013 [71]. (c) Elaborado pelo autor baseado em Galland et al [71], 2013 e Menezes, 2007 [72]. (d) Adaptado de @3DChem, 2017 [73].

A celulose aparenta similaridades com o amido, pois ambos apresentam unidades de glicose em sua estrutura. No entanto, na celulose a ligação entre os anéis de anidroglicose implicam em uma conformação plana do material, no amido, a ligação entre os anéis anidroglicose é 1-4- $\alpha$  glicosídica, implicando em conformação helicoidal. A celulose encontrada na natureza é normalmente chamada de celulose I. Como subconjunto da celulose tipo I, obtem-se a celulose  $I_{\alpha}$  e a celulose  $I_{\beta}$ , onde a primeira apresenta estrutura cristalina triclinica

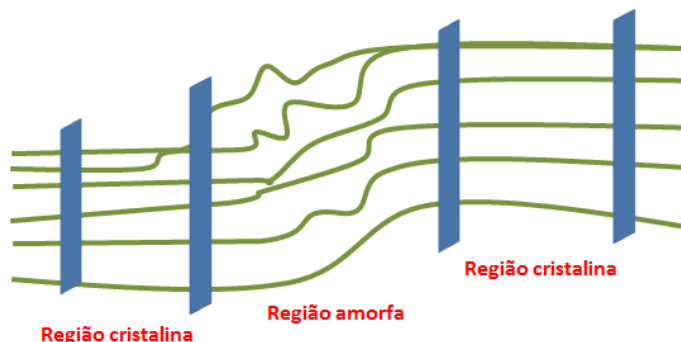
enquanto a segunda apresenta estrutura cristalina monoclinica. A celulose do tipo II pode ser obtida através de tratamento alcalino [74].

Embora o diâmetro e comprimento das fibras de celulose sejam dependentes da fonte de extração, o diâmetro médio das fibras de celulose pode ser considerado maior que 350 nm. Para a CNF, o diâmetro e o comprimento também dependem do processo de produção e possui um diâmetro na faixa de 3,5 nm (fibrilas elementares) a 350 nm [75]. Existem diferentes nomenclaturas para CNFs encontradas na literatura como *nanowhiskers*, *whiskers*, nanocristais ou monocristais. Existem outros pesquisadores que utilizam os termos microfibrilas, microcristalitos ou microcristal mesmo quando a celulose está na escala nanométrica. Geralmente, o termo “*nanowhisiker*” é normalmente utilizado para designar regiões de alta cristalinidade na celulose, enquanto a designação de “nanofibrilas” é utilizada para longas nanopartículas flexíveis seguida de regiões cristalinas e amorfas [76]. Utiliza-se o termo “nanofibrilas de celulose” durante todo trabalho por acreditar-se possuir maior coerência com o presente trabalho.

A nanofibrila de celulose pode ser obtida de várias maneiras [77], dentre elas, a CNF de origem bacteriana ocorre através do processo *bottom-up* [78]. Também tem-se a celulose de origem vegetal processada pelo processo *top-down* [78,79]. A diminuição do tamanho da fibra de celulose ocorre com a fibrilação da parede celular, rompendo os emaranhados de fibras e liberando as nanofibras. Em termos estruturais suas formações são equivalentes [69,80].

Segundo Silva (2017) [81], a formação das CNFs decorre da interação entre as cadeias da celulose. Estas interações ocorrem de tal forma que há regiões de maior cristalinidade e outras com uma semi-cristalinidade (Figura 3.8). Dentre as propriedades mecânicas vantajosas tem-se resistência mecânica considerável, podendo apresentar um tensão uniaxial acima de 130 GPa [71,82] e flexibilidade [71,79]. Outra grande vantagem das nanofibrilas de celulose de madeira é sua capacidade de emaranhar e formar fortes ligações interfibrilares facilitadas pelas suas superfícies ricas em hidroxilas [71].

Figura 3.8: Regiões de maior e menor cristalinidade na celulose.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Será abordada na seção posterior uma breve descrição de materiais compósitos, estrutura formada pela junção do MoS<sub>2</sub> e CNFs no trabalho.

### 3.6. Materiais Compósitos

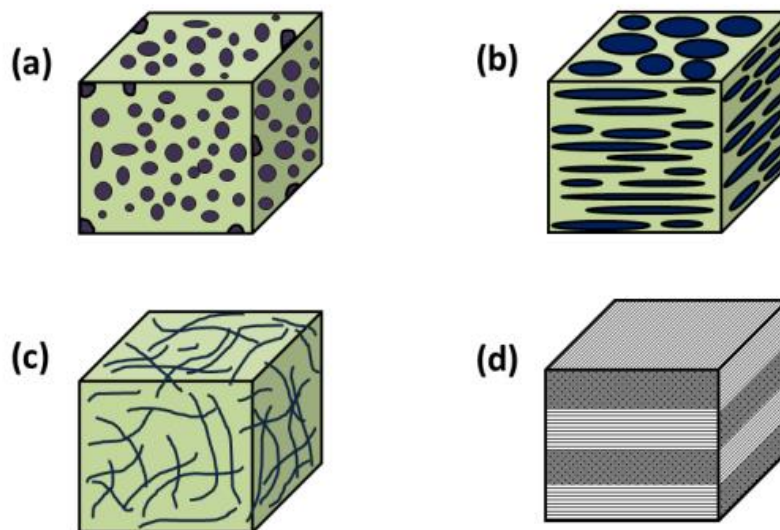
Um compósito é a combinação de dois ou mais componentes, ou fases, que apresentam morfologias distintas em geral, bem como diferentes propriedades químicas e físicas [83–85]. Devido à enorme quantidade de estudos e contemporaneidade do tema, esta definição não é unânime.

A junção dos componentes no compósito deve contribuir nas propriedades do novo material formado, portanto as propriedades de alguma maneira devem ser superiores relacionadas aos componentes individuais, caso contrário pode não ser conveniente sua produção [69]. Entre classificações morfológicas em termos de agente de reforço, estes materiais são definidos como: compósitos particulados, fibras curtas, fibras descontínuas e laminados [86,87] conforme mostra a Figura 3.9. Tais especificações podem divergir na literatura [88].

Basicamente, um material compósito apresenta dois subcomponentes: i) o reforço, responsável pelas propriedades mecânicas e, dependendo do material, térmicas e; ii) a matriz, responsável por apresentar outras propriedades que diferem ou complementam o reforço, no entanto para o reforço apresentar

uma vantagem para o compósito ele deve ser mais forte e rígido que a matriz [88]. Os materiais compósitos apresentam grande quantidade de aplicações na engenharia podendo apresentar excelente resistência mecânica [85].

Figura 3.9: Diferentes estruturas para materiais compósitos: (a) Compósitos particulados, (b) fibras curtas, (c) fibras descontínuas, e (d) laminados.



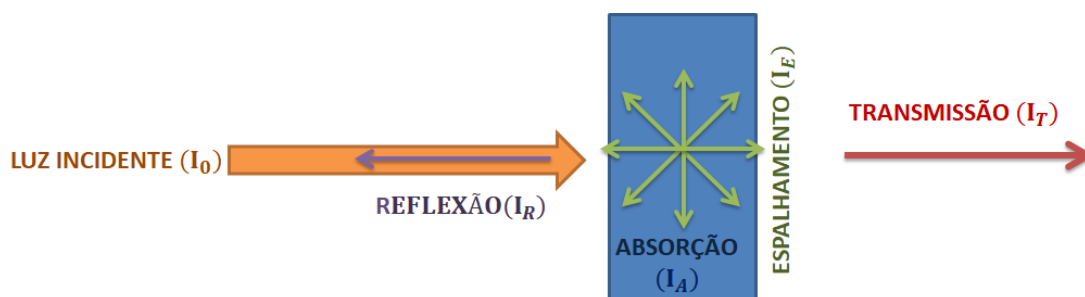
Fonte: Elaborado pelo autor baseado em Neto e Pardini, 2006 [87].

## 4. TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO

### 4.1. Espectroscopia Ultravioleta-Visível.

A interação da radiação eletromagnética com a matéria pode ser explicada através dos fenômenos físicos de reflexão, absorção, transmissão, espalhamento (Figura 4.1), entre outros. A espectroscopia Ultravioleta Visível (UV/VIS) é uma das técnicas mais utilizadas em pesquisas acadêmicas e industriais, preocupada em estudar a absorção ou transmissão da luz por uma amostra.

Figura 4.1: Exemplos ilustrativos da interação da radiação eletromagnética com a matéria.



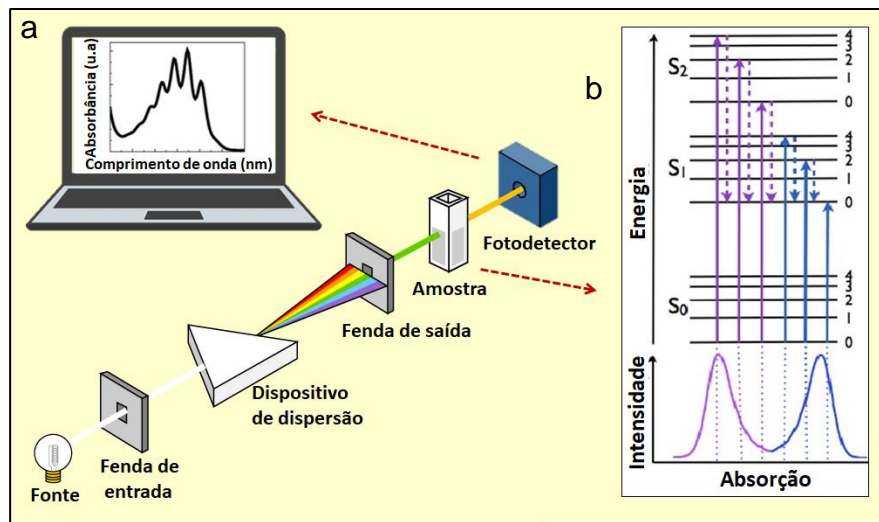
Fonte: Elaborado pelo autor.

A técnica consta de utilizar uma grade de difração para variar o comprimento de onda (energia) da luz incidente no material proposto à análise. Após passar pela amostra, a onda eletromagnética é detectada através de um fotodetector e a leitura correspondente às bandas de absorção é observada no computador, ilustrada na Figura 4.2 (a).

Considerando o processo de absorção de luz, elétrons do estado fundamental (energia  $E_0$ ) são promovidos para estados eletrônicos mais energéticos quando o material absorve energia  $E_n > E_0$ . A diferença entre o  $n$ -ésimo estado excitado e o fundamental é exatamente a quantidade de energia que o material deve absorver para promover a excitação eletrônica. Dentro de um nível excitado eletrônico, os elétrons decaem através de diferentes estados vibracionais, até o próximo estado eletrônico (por isso existem diferentes bandas no espectro). A representação desta descrição pode ser observada na Figura 4.2 (b).



Figura 4.2: (a) Esquema representativo do processo de obtenção das bandas de UV/VIS. (b) Absorção em diferentes estados eletrônicos.



Fonte: (a) Trechos da imagem adaptadas do site *UV Visible Absorption Spectroscopy* [s.d.] [89]. (b) Adaptado de LEE, 2014 [90].

A espectroscopia de absorção UV/VIS infere a atenuação de um feixe de luz depois de passar através da amostra ou após a reflexão a partir da superfície da amostra. Neste caso, interessará a absorção ou transmissão da energia  $E$  da onda eletromagnética com a matéria. Sabe-se pela Equação 4.1 que a energia é diretamente proporcional à frequência da onda eletromagnética  $\nu$ .

$$E = h\nu \quad \text{Equação 4.1}$$

onde  $h$  é a constante de Planck ( $\approx 4,1357 \cdot 10^{-15}$  eV.s). Por conseguinte, sabe-se pela Equação 4.2 que a frequência  $\nu$  é inversamente proporcional ao comprimento de onda  $\lambda$ ,

$$\lambda = \frac{c}{\nu} \quad \text{Equação 4.2}$$

onde  $c$  é a velocidade da luz no vácuo ( $\approx 299.792$  km.s<sup>-1</sup>). Desta maneira, pode-se inferir o quanto de energia foi absorvida ou transmitida através da variação de  $\lambda$ . A quantidade de luz absorvida ou transmitida é expressa como transmitância  $T$  ou absorvância  $A$ , respectivamente. A associação entre a absorvância e transmitância é definida pela Equação 4.3.

$$A = -\log T \quad \text{Equação 4.3}$$

A absorvância ainda pode ser calculada através da Equação 4.4, conhecida como Lei de Lambert-Beer. Ela permite corrigir a dependência da concentração e outros fatores operacionais ao comparar diferentes concentrações do mesmo material,

$$A = \epsilon lc \quad \text{Equação 4.4}$$

onde  $\epsilon$  é a absorvidade molar do material,  $C$  é concentração molar da espécie absorvente e  $l$  é a espessura da amostra atravessada pelo feixe de luz.

#### 4.2. Microscopia Eletrônica de Varredura por Emissão de Campo.

A Microscopia Eletrônica de Varredura (*Scanning Electron Microscope* – SEM) é útil na caracterização morfológica, pois é possível obter imagens com resoluções na escala nanométrica, diferentemente do microscópio óptico. Isto ocorre porque o microscópio eletrônico de varredura utiliza feixe de elétrons, diferentemente do microscópio óptico convencional, baseado em fótons de comprimento de onda no visível.

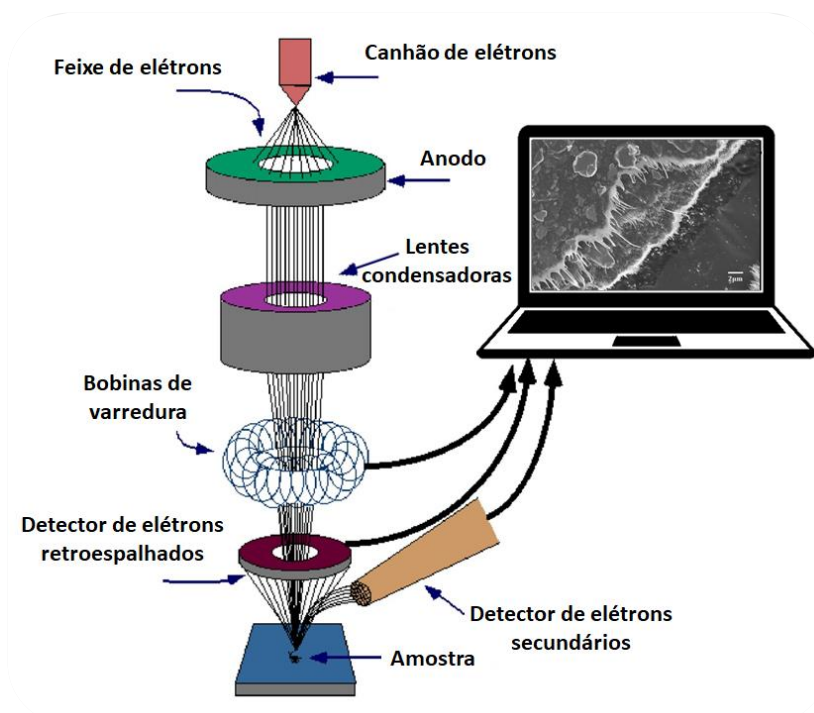
A descrição da característica ondulatória do elétron (e qualquer outra partícula) deve-se a De Broglie, postulando que o produto do comprimento de onda  $\lambda$  de uma partícula com seu momento linear associado  $p$  resultam na constante de Planck  $h$  (Equação 4.5).

$$\lambda = \frac{h}{p} \quad \text{Equação 4.5}$$

Por conseguinte, o comprimento de onda associado ao elétron é função de sua energia (consequência da Equação 4.1 e 4.2). Assim, com uma tensão de 50 kV, pode ser obtido comprimentos de onda da ordem de 0,0005 nm com alto poder de resolução. Devido às suas cargas, os elétrons podem ser focalizados por campos eletromagnéticos, sendo capazes de formar imagens

[91]. A superfície da amostra é varrida por um feixe de elétrons primários produzindo elétrons secundários ou retroespalhados e as informações são coletadas por detectores eletrônicos [86,91], como ilustrado na Figura 4.3. Os elétrons secundários são responsáveis por imagens de alta resolução da topografia da amostra e, os elétrons retroespalhados fornecem imagens características da composição [92].

Figura 4.3: Diagrama esquemático do Microscópio Eletrônico de Varredura.



Fonte: Adaptado de Billah, 2014 [93].

A SEM permite análise qualitativas e semi-quantitativas da composição dos elementos em áreas bem localizadas da superfície, com ampliações que podem variar de 10 a 50.000 vezes. Quando uma ampliação alta é desejada, geralmente usa-se a Microscopia Eletrônica de Varredura por Emissão de Campo (*Field Emission Scanning Electron Microscope – FESEM*) [94,95]. Pesquisadores utilizam esta técnica para observar estruturas que alcançam a ordem de 1 nm, como estudos de organelas, DNA, polímeros sintéticos e

revestimento de microchips [96]. O processo de emissão de campo ocorre exclusivamente devido tunelamento eletrônico para o vácuo em um cátodo sob influência do campo elétrico em temperatura ambiente, diferente da emissão termiônica que ocorre em filamentos quentes [97].

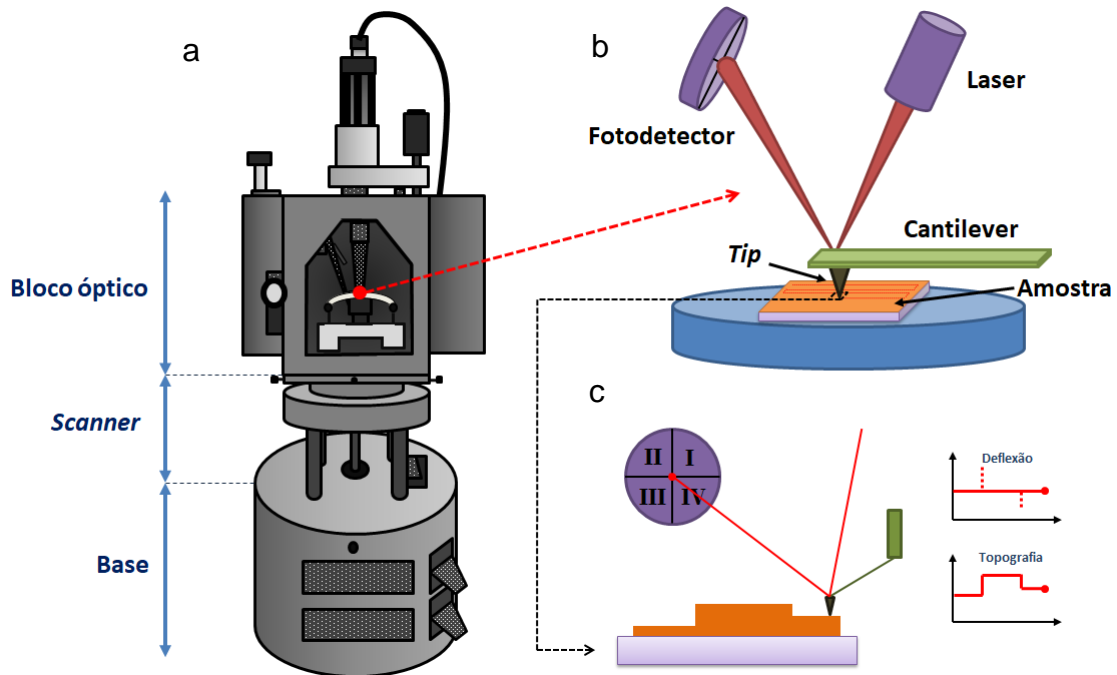
A principal diferença entre a SEM e FESEM está no tipo de fonte de emissão. A SEM utiliza emissores termiônicos, geralmente tungstênio (W) e hexaboreto de lantânio (LaB<sub>6</sub>) [91], enquanto a FESEM utiliza emissores de campo, geralmente um fio de tungstênio (W) formado em um ponto afiado. As fontes termiônicas possuem baixo brilho (número de fótons por unidade de superfície), evaporação do material catódico e variações térmicas durante a operação do equipamento, diferentemente das fontes por emissão de campo.

#### 4.3. Microscopia de Força Atômica

A Microscopia de Força Atômica (Atomic Force Microscopy – AFM) tem se tornado uma ferramenta para estudos topográficos de enorme relevância em isolantes, metais e semicondutores. A técnica de microscopia é baseada nas forças existentes entre uma ponta extremamente fina, denominada *tip* ou ponta de prova, e a superfície da amostra de interesse [98].

Basicamente, o *tip* é integrado na extremidade do cantilever que atua como uma espécie de mola, permitindo a varredura do *tip* na amostra de forma flexível. As informações topológicas da imagem ocorrem através da deflexão do ângulo gerado pelo laser sobre o cantilever atingindo o fotodetector, ilustrado nas Figuras 4.4 (b-c). A AFM permite obter medidas diretas das dimensões da região de varredura, com isso é possível obter projeções tridimensionais da superfície topográfica analisada.

Figura 4.4: (a) Representação das partes denominadas base, *scanner* e bloco óptico do microscópio de força atômica. (b) Esquema de detecção dos fótons refletidos no cantilever através de um laser. (c) Ilustração da varredura do *tip* na amostra, indicando as regiões de deflexão e topografia da amostra.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Existem dois modos de interação entre a ponta e a superfície da amostra: o modo contato e não contato. No modo contato, o *tip* é mantido a poucos ângstrons de distância da amostra. Por causa disso, é necessário que o cantilever seja de baixa constante de elasticidade em relação a amostra (com forças de repulsão da ordem de  $10^{-9}$  N), pois, caso assim não o fosse, uma repulsão eletrostática exacerbada poderia modificar amostras muito moles. Também existe o modo não contato, também denominado *tapping mode*, onde o cantilever é mantido até dezenas de ângstrons da amostra, provocando uma atração eletrônica entre a ponta e a superfície. Este método geralmente é utilizado para amostras moles, no entanto podem existir perdas de resolução significativas da imagem por conta da distância entre o *tip* com a superfície da amostra [99,100]. Existem grandes aplicações para a AFM, como por exemplo, o estudo de propriedades elásticas de materiais [101], nanolitografia [99,102] e medidas de força de adesão [103].

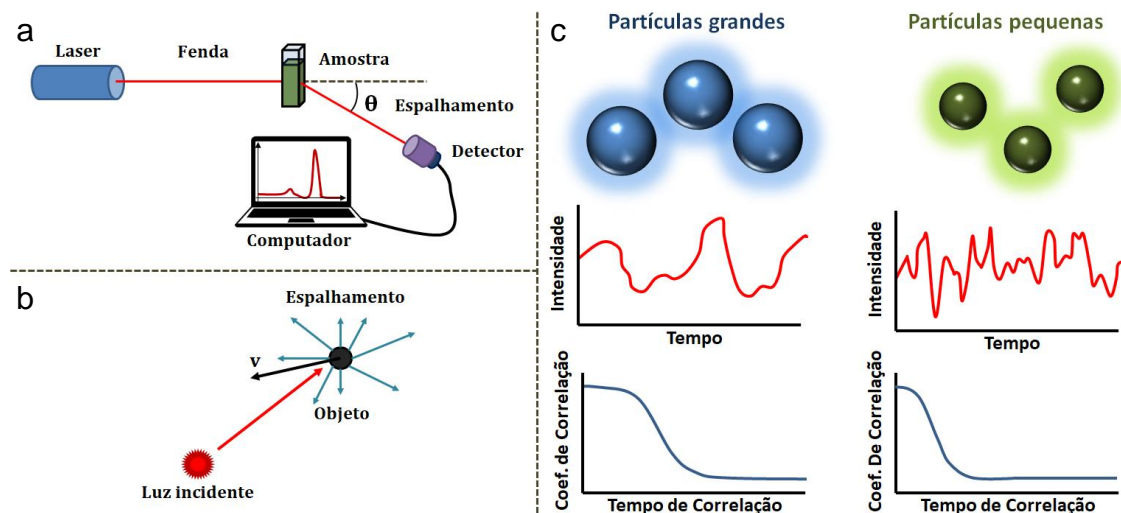
#### 4.4. Espalhamento Dinâmico de Luz

O Espalhamento Dinâmico de Luz (Dynamic Light Scattering – DLS) é uma técnica versátil e útil para medição do tamanho, distribuição de tamanho em suspensão e, em alguns casos, a geometria de nanopartículas em líquidos através do efeito Doppler induzido por um laser interagente com a amostra [104,105]. Os dados são coletados por um fotodetector e as informações são processadas no computador (Figura 4.5 (a)).

Quando a luz monocromática emitida por um laser interage com uma suspensão de partículas em movimento, o campo elétrico induz uma polarização oscilante nos elétrons na partícula atingida, provocando espalhamento elástico, também conhecido como espalhamento Rayleigh. Devido esta interação, a partícula torna-se uma fonte secundária. No entanto, como a partícula possui uma velocidade  $v$  associada, sua frequência sofrerá um *blue shift* ou *red shift* por conta do efeito Doppler relativístico, ilustrado na Figura 4.5 (b). Partículas grandes propagam-se lentamente em relação a partículas pequenas, resultando em pequenos desvios Doppler, pois o comprimento de onda associado  $\lambda_0$  é proporcional ao índice de correlação  $G$ .

Assumir a hipótese de que a radiação eletromagnética inicial é monocromática, combinada com conhecimentos de eletrodinâmica e estatística, nos permite determinar o tamanho e interações moleculares no material espalhado através da variação de frequência, distribuição angular, polarização e intensidade luminosa das partículas [105,106].

Figura 4.5: (a) Representação do espalhamento de uma partícula com velocidade  $v$  através do efeito Doppler relativístico. (b) Ilustração simplificada mostrando o funcionamento do equipamento de DLS. (c) Ilustração da intensidade de espalhamento  $I$  de partículas maiores e partículas menores em função do tempo  $t$  e coeficiente de correlação  $G$  em função do tempo de correlação  $\tau$ .



Fonte: Elaborado pelo autor.

A taxa de decaimento exponencial da correlação do sinal  $G$ , denominado coeficiente de correlação, depende da difusão das partículas [105,106] descrito através da Equação 4.6.

$$G = \int_0^{\infty} I(t)I(t + \tau)dt = B + Ae^{-2q^2D\tau} \quad \text{Equação 4.6}$$

onde  $B$  é a linha de base,  $A$  é a amplitude da onda eletromagnética.  $D$  o coeficiente difusão translacional e  $\tau$  o tempo de correlação. O vetor de espalhamento  $q$  é determinado pela Equação 4.7 [105,106]:

$$q = \frac{4\pi n}{\lambda_0} \text{sen} \left( \frac{\theta}{2} \right) \quad \text{Equação 4.7}$$

onde  $n$  é o índice de refração do solvente,  $\lambda_0$  é o comprimento de onda associado ao laser e  $\theta$  é o ângulo de espalhamento, usualmente 90 graus.

Através da equação de Stokes-Einstein, é possível encontrar a relação entre o diâmetro médio das partículas  $d$  (conhecido como diâmetro hidrodinâmico) com o coeficiente de difusão translacional  $D$ .

$$D = \frac{k_B T}{3\pi\eta d_H} \quad \text{Equação 4.8}$$

onde  $k_B$  é a constante de Boltzmann,  $T$  a temperatura e  $\eta$  a viscosidade do solvente. Substituindo a Equação 4.7 e 4.8 na Equação 4.6, demonstra-se a associação entre o coeficiente de correlação  $G$  e o diâmetro hidrodinâmico  $d_H$ :

$$G = B + Ae^{-\frac{16\pi n k_B T \tau}{3\lambda_0 \pi \eta d_H} \text{sen}\left(\frac{\theta}{2}\right)} \quad \text{Equação 4.9}$$

Assumindo que todas as partículas possuem o mesmo diâmetro, é possível igualar todas as constantes do expoente da Equação 4.9 com  $M$ , obtendo a Equação 4.10.

$$M = \frac{16\pi n k_B T \tau}{3\lambda_0 \pi \eta d_H} \text{sen}\left(\frac{\theta}{2}\right) \rightarrow G = B + Ae^{-M\frac{\tau}{\lambda_0}} \quad \text{Equação 4.10}$$

Portanto fica demonstrado que de fato, o coeficiente de correlação está diretamente associado com o efeito Doppler. Também verifica-se que,

$$\lim_{\tau \rightarrow \infty} G = B = \text{constante} \quad \text{Equação 4.11}$$

demonstrando o caráter assintótico da Equação 4.10.

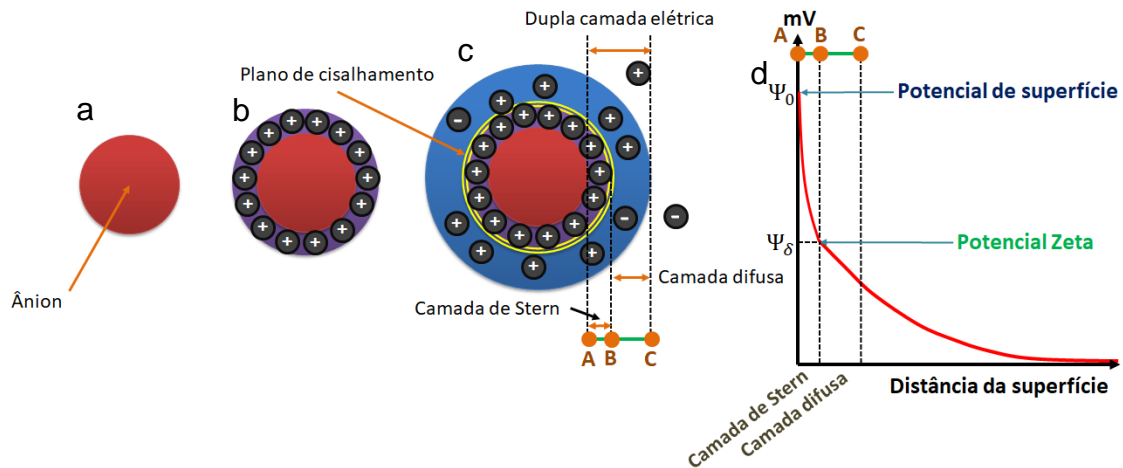
#### 4.5. Potencial Zeta

Uma suspensão iônica de determinada carga (Figura 4.6 (a)) pode apresentar camadas de íons com carga oposta fortemente ligada a sua superfície, ilustrada na Figura 4.6 (b). Esta carga superficial influencia no arranjo dos íons na superfície da partícula. No entanto, a influência adicional da mistura, por conta do movimento browniano e temperatura, provoca o surgimento de uma camada secundária composta por íons fracamente associados aos íons fortemente ligados na superfície. Essas duas camadas recebem o nome de dupla camada elétrica [107,108], ilustrado na Figura 4.6 (c).

À medida que a partícula movimentada-se mediante uma força aplicada ou pelo movimento browniano, é criada uma distinção entre os íons na camada difusa e os íons que permanecem com o dispersante [108]. O potencial eletrostático no limite do plano de cisalhamento é denominado Potencial Zeta (Zeta Potential – ZP) [108–110].



Figura 4.6: Representação esquemática de (a) um ânion, (b) ânion com uma mono, e (c) dupla camada elétrica, respectivamente. (d) Representação esquemática do modelo de Stern para a dupla camada elétrica.



Fonte: Elaborado pelo autor.

O ZP é um termo científico significativo da eletrocinética em sistemas coloidais [111] pois é função da carga superficial da partícula [108]. Portanto, apresenta-se como uma técnica vantajosa para determinar a carga superficial de nanopartículas em suspensão e para estudo do comportamento de sistemas dispersivos em líquidos. Outro fator importante é que o ZP traz informações da dupla camada elétrica na interface sólido-líquido, muito importante em processos de flotação e floculação [107].

Existem vários modelos para a dupla camada elétrica, o modelo de Gouy-Chapman foi o primeiro modelo evidenciando a relação entre a densidade superficial de carga  $\sigma$  com o potencial  $\psi_0$  para partículas na forma *bulk* [107,112]:

$$\sigma = \left(\frac{\kappa\pi k_B t}{2}\right)^{\frac{1}{2}} \left[ e^{\left(\frac{v e \psi_0}{2 k_B T}\right)} - e^{\left(-\frac{v e \psi_0}{2 k_B T}\right)} \right] \quad \text{Equação 4.12}$$

onde  $\kappa$  é a constante dielétrica,  $k_B$  é a constante de Boltzmann,  $T$  a temperatura, e a carga elementar eletrônica  $e$  e  $v$  a valência do íon com carga oposta na região superficial.

No entanto, para o modelo de Gouy-Chapman, o diâmetro dos íons foi desprezado. Stern aprimorou o modelo antecessor permitindo que valores de

partículas com diâmetro finito fossem interpretados. Para isso, Stern criou uma nova relação de densidades superficiais de carga dada pela Equação 4.13:

$$\sigma = \sigma_s + \sigma_g \quad \text{Equação 4.13}$$

onde  $\sigma_s$  é a carga dada pelo modelo de Gouy-Chapman, com  $\psi_0$  substituído por  $\psi_\delta$ , enquanto  $\sigma_g$  é a densidade superficial de carga da camada Stern. Assim, a expressão definitiva do modelo de Stern é dada pela Equação 4.14 [107,112]:

$$\sigma = n\sigma_m \left[ n + Ae^{\left(\frac{ve\psi_\delta}{k_B T} - \phi\right)} \right] + \left(\frac{\kappa n k_B T}{2\pi}\right)^{\frac{1}{2}} \left[ e^{\left(\frac{ve\psi_\delta}{2k_B T}\right)} - e^{\left(\frac{-ve\psi_\delta}{2k_B T}\right)} \right] \quad \text{Equação 4.14}$$

onde  $n$  é a concentração iônica,  $\sigma_m$  é a densidade superficial de carga da monocamada dos íons carregados opostos,  $A$  o fator de frequência e  $\phi$  a energia de Van der Waals.

Pode-se representar o potencial  $\psi_\delta$  em termos da distância  $x$ , através da função  $\mathcal{H}$  de Debye-Huckel [112] (Equação 4.15),

$$\Psi_\delta = e^{-\mathcal{H}x}, \text{ onde } \mathcal{H} = \left(\frac{8\pi n^2 N^2 I}{1000\epsilon RT}\right)^{\frac{1}{2}} \quad \text{Equação 4.15}$$

onde  $N$  é a número de Avogadro e  $I$  a força iônica.

Por mais que a Equação 4.14 seja relativamente complicada, é através dela que se obtém o melhor parâmetro até o momento capaz de representar as propriedades elétricas na dupla camada elétrica.

A teoria da eletroforese mais conhecida e amplamente utilizada foi desenvolvida por Smoluchowski. Através do estudo do movimento de um líquido adjacente a superfície plana eletricamente carregada e sob influência de um campo elétrico  $E$  paralelo a superfície, Smoluchowski conseguiu relacionar linearmente a mobilidade eletroforética  $\mu_e$  (Equação 4.16) em função do potencial Zeta  $\zeta$  usando a equação de Stokes e calculando as forças elétricas através da equação de Poisson [110] (Equação 4.17)

$$\mu_e = \frac{v}{E} \quad \text{Equação 4.16}$$

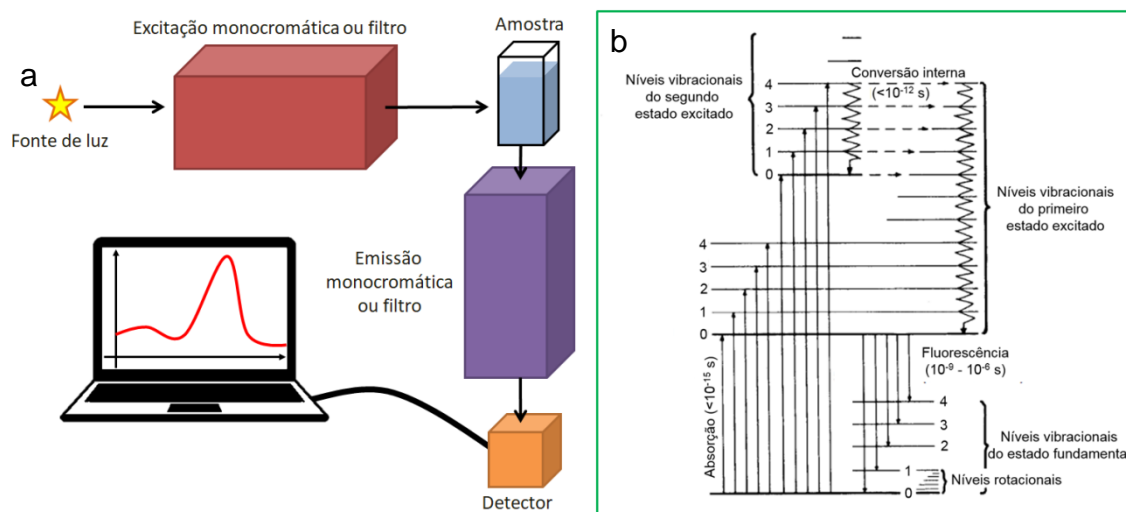
$$\zeta = \frac{\eta\mu_e}{\epsilon} = \Psi_\delta \quad \text{Equação 4.17}$$

onde  $v$  é a velocidade relativa entre a partícula e o meio circundante (ou velocidade de deslocamento),  $\eta$  o coeficiente de viscosidade e  $\epsilon$  a permissividade no meio.

#### 4.6. Espectroscopia de Fluorescência

Os componentes elementares de inferência da fotoluminescência são semelhantes aos encontrados na espectroscopia UV/VIS [113]. Basicamente todo instrumento de FL contém três itens básicos: uma fonte de luz, um porta amostra e um detector, ilustrados na Figura 4.7 (a). A espectroscopia de fluorescência estuda as transições do estado excitado para o estado fundamental, a recíproca é estudada pela espectroscopia UV/VIS, esquematizado na Figura 4.7 (b).

Figura 4.7: (a) Componentes essenciais de um espectrofotômetro. (b) Transições eletrônicas dos espectros de absorção e fluorescência.



Fonte: (a) Elaborado pelo autor. (b) WILLIAMS, 1981(modificado).

O comprimento de onda para análise é selecionável e as informações detectadas podem ser coletadas precisamente [36]. Fixa-se o comprimento de onda de excitação e coleta-se a emissão em diferentes comprimentos de onda. Desta maneira, ponto a ponto, torna-se possível obter regiões de máxima e

mínima fluorescência, obtendo bandas em regiões específicas da amostra.

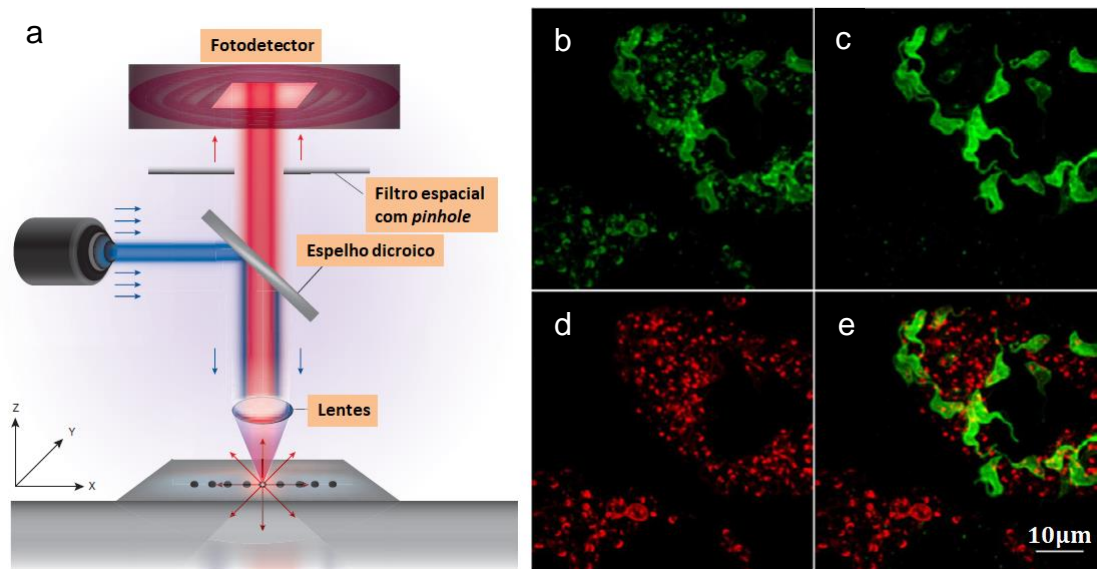
#### 4.7. Microscopia Confocal

A Microscopia Confocal (Confocal Microscopy – CM) é um segmento aperfeiçoado da Microscopia de Fluorescência que usa componentes particulares para geração de imagens de alta resolução de materiais com propriedades de FL.

A luz de excitação na CM geralmente é emitida em comprimento de onda que excitará o fluoróforo analisado, ponto a ponto, gerando altas intensidades de fluorescência em pontos específicos da amostra. Quando necessário, existe a possibilidade de dois ou mais fluoróforos serem analisados ao mesmo tempo, mudando a luz de excitação ou observando diferentes frequências de emissão. Tanto a luz do laser quando a fluorescência emitida pela amostra passam pela mesma objetiva, denominada espelho dicróico, no qual tem a função de refletir a luz de alta energia emitida pelo laser e permitir a passagem da luz fluorescente de baixa energia da amostra, atingindo o detector (Figura 4.8 (a)). Uma abertura mecânica ou íris (*pinhole*) também é usada para eliminar a luz espalhada, melhorando a qualidade da imagem [114,115]. Devido a possibilidade de detecção de planos específicos da amostra, a CM é uma ferramenta poderosa na detecção de estruturas tridimensionais através da combinação de planos confocais [116].

Detectores especiais incorporados ao microscópio Confocal possibilita a separação de emissões de fluoróforos com alto grau de sobreposição, como por exemplo, o GFP (*green fluorescent protein*) e fluoresceína (Figuras 4.8 (b-d)), componentes fluorescentes pertencentes as formas intracelulares do *Trypanosoma cruzi*: tripomastigotas e amastigotas, respectivamente [115].

Figura 4.8: (a) Visualização simplificada do microscópio Confocal. (b) Imagem original dos fluoróforos GFP e fluoresceína com espectro de emissão e excitação próximos. Separação da imagem: (c) tripomastigotas (GFP); (d) amastigotas (fluoresceína) e (e) sobreposição dos canais separados.



Fonte: (a) Adaptado de Nwaneshiudu et al., 2012 [114]. (b-e) Mortara et al., 2015 [115].

## 5. MATERIAIS E MÉTODOS

### 5.1. Determinação da concentração da suspensão de nanofibrilas de celulose.

As CNFs foram fornecidas pela Suzano Papel e Celulose na forma de pasta branqueada Kraft. A celulose foi extraída a partir de eucaliptos através da sequência de branqueamento OD(Eop)D. Por gravimetria determinou-se a concentração  $C$  de celulose em % m/m através da Equação 5.1, onde  $m_i$  corresponde a massa inicial da suspensão e  $m_f$  corresponde a massa final de CNFs. Obteve-se a concentração de  $(3,39 \pm 0,21)\%$  m/m em triplicata das amostras descritas na Tabela 5.1.

$$C = \frac{m_f}{m_i} \cdot 100\% \quad \text{Equação 5.1}$$

Tabela 5.1: Cálculo da concentração das CNFs em suspensão por gravimetria.

|             | Massa inicial (g) | Massa final (g) | Concentração das CNFs (% m/m) |
|-------------|-------------------|-----------------|-------------------------------|
| Amostra I   | 20,0              | 0,700           | 3,51                          |
| Amostra II  | 15,1              | 0,529           | 3,51                          |
| Amostra III | 25,8              | 0,810           | 3,14                          |

### 5.2. Síntese das diferentes soluções de MoS<sub>2</sub>-CNFs.

O pó sem pré-tratamento de MoS<sub>2</sub> foi adquirido da empresa Jet-Lube com pureza de no mínimo 97,25%, apresentando a seguinte especificação química (porcentagem máxima por peso): 0,50% de ácido insolúvel, 0,25% de ferro, 0,05% de trióxido de molibdênio, 0,05 de água, 0,40% de óleo e 1,50% de carbono. O MoS<sub>2</sub> foi utilizado da maneira que foi recebido. Uma suspensão de MoS<sub>2</sub>-CNFs foi obtida via sonicação do MoS<sub>2</sub> em meio a nanocelulose. Para isso, foi utilizado um sonicador digital de ponteira da marca Branson modelo S-450, reduzindo as CNFs para a escala nanométrica juntamente com o MoS<sub>2</sub>.

A síntese da suspensão de MoS<sub>2</sub>-CNFs foi realizada baseada no trabalho de Backes et al (2016) [117]. Montou-se um béquer abaixo de um sonotrodo em

banho de gelo. Misturou-se diferentes concentrações de MoS<sub>2</sub> *bulk* juntamente com uma suspensão aquosa contendo CNF (concentração das CNFs,  $C_{\text{CNFs}} \approx (3,39 \pm 0,21)\%$  m/m) em um béquer (Figura 5.1 (a)). A sonicação foi realizada utilizando 450 W para amostras com variação de 100-0% até 50-50% v/v MoS<sub>2</sub>-CNFs de tal maneira que, ao adicionar água, a concentração de CNFs reduza para 0,5% m/m e tenha 80 mL no total. Na Tabela 5.3 é possível visualizar todos os cálculos realizados, ressaltando que as células em verde representam os cálculos baseados nas células em branco em relação a cada coluna individualmente. Será conveniente referenciar amostras com letras estabelecidas na Tabela 5.2, respeitando a ordem estabelecida na segunda coluna (MoS<sub>2</sub>-CNFs, respectivamente). Por exemplo, para a amostra com 80% v/v de MoS<sub>2</sub> e 20% v/v de CNFs será utilizada a seguinte denominação: Amostra C (80-20).

Tabela 5.2: Informações das amostras realizadas indicadas por letra e cor.

| Amostra | Proporção (MoS <sub>2</sub> -CNFs) % v/v |
|---------|--|
| A       | 100-0                                    |
| B       | 90-10                                    |
| C       | 80-20                                    |
| D       | 70-30                                    |
| E       | 50-50                                    |

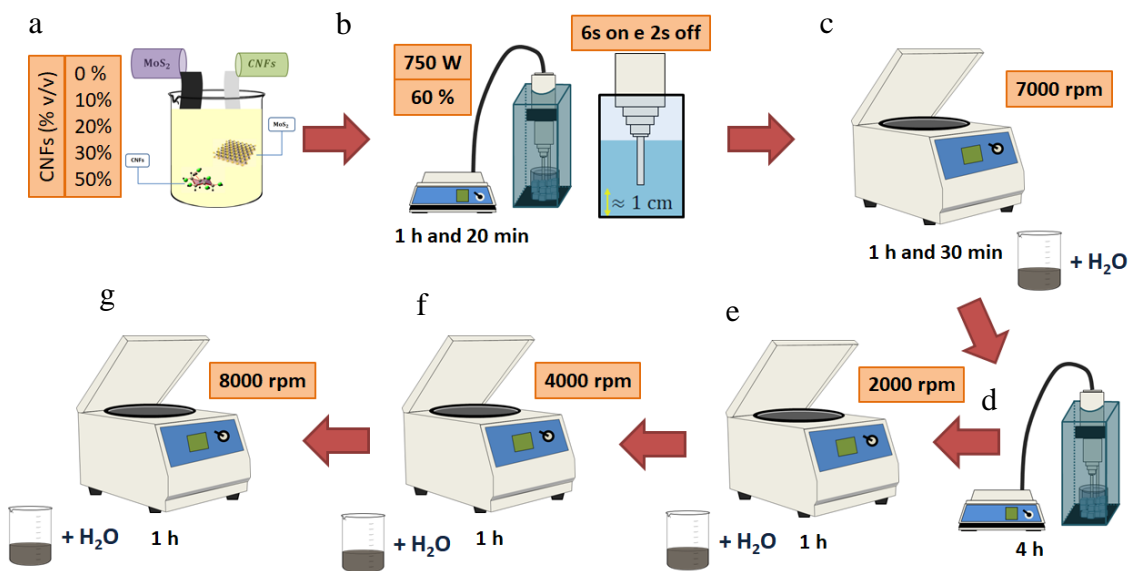
Tabela 5.3: Cálculo base para realização das amostras.

|                                      | A            | B            | C            | D            | E            |
|--------------------------------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|
| <b>CNFs + H<sub>2</sub>O (g)</b>     | <b>0,00</b>  | <b>11,60</b> | <b>11,79</b> | <b>11,86</b> | <b>11,91</b> |
| CNFs (g)                             | 0,00         | 0,39         | 0,40         | 0,40         | 0,40         |
| H <sub>2</sub> O (g)                 | 0,00         | 11,21        | 11,39        | 11,46        | 11,51        |
| CMF (mL)                             | 0,00         | 0,26         | 0,27         | 0,27         | 0,27         |
| H <sub>2</sub> O (mL)                | 0,00         | 11,21        | 11,39        | 11,46        | 11,51        |
| CNFs (mL)                            | 0,00         | 11,47        | 11,66        | 11,73        | 11,78        |
| CNFs 0,5% (mL)                       | 0,00         | 77,67        | 78,94        | 79,41        | 79,74        |
| <b>H<sub>2</sub>O adicional (mL)</b> | <b>76,00</b> | <b>66,20</b> | <b>67,28</b> | <b>67,68</b> | <b>67,97</b> |
| MoS <sub>2</sub> (mL)                | 4,00         | 2,36         | 1,06         | 0,62         | 0,27         |
| <b>MoS<sub>2</sub> (g)</b>           | <b>0,060</b> | <b>1,41</b>  | <b>0,63</b>  | <b>0,37</b>  | <b>0,16</b>  |
| Volume total (mL)                    | 80,00        | 80,02        | 80,00        | 80,03        | 80,01        |

Para todas as amostras, moveu-se a ponta sônica lisa para a parte inferior do béquer e, em seguida, posicionou-se por aproximadamente 1 cm do fundo do béquer (Figura 5.1 (c)). A mistura foi sonicada sob banho de gelo para evitar aquecimento. Foi utilizado uma ponta de cabeça lisa sólida por 1 hora e 20 minutos a 60% de amplitude (pulso de 6 s ligado e 2 s desligado) do sonicador com 750 W de potência (Figura 5.1 (b)). Em seguida, foi realizado a centrifugação da dispersão a 7000 rpm por 1,5 horas utilizando a centrífuga da marca Eppendorf modelo 5810 (Figura 5.1 (c)). O sobrenadante contendo impurezas foi descartado e o sedimento foi completado com água destilada até obter 80 mL. Sujeitou-se a dispersão para uma segunda sonicação mais longa usando a ponta de cabeça lisa sólida por 4 horas a 60% de amplitude (pulso de 6 s ligado e 2 s desligado) sobre arrefecimento com gelo (Figura 5.1 (d)). Posteriormente a centrifugação a 2000 rpm por 1 hora foi realizada (Figura 5.1 (e)), retirou-se o sobrenadante contendo impurezas e água destilada foi adicionada até completar 80 mL juntamente com o sedimento. Repetiu-se os mesmos processos de centrifugação em 4000 (Figura 5.1 (f)) e 8000 rpm (Figura 5.1 (g)).



Figura 5.1: Representação esquemática do processo de sonicação para obtenção das monocamadas de MoS<sub>2</sub>; (a) solução de MoS<sub>2</sub>/CNFs em diferentes concentrações; (b) primeiro processo de sonicação a 750 W por 80 min; (c) primeira centrifugação a 7000 rpm por 90 min; (d) segundo processo de sonicação de 4 h; (e) segunda, (f) terceira e (g) quarta centrifugação de 1 h, a 2000, 4000 e 8000 rpm, respectivamente.



Fonte: Elaborado pelo autor.

### 5.3. Microscopia Eletrônica de Varredura com Emissão de Campo

As análises de FESEM foram realizadas no Instituto de Física de São Carlos da Universidade de São Paulo (USP) – *campus* São Carlos. O equipamento utilizado possui marca ZEISS modelo SIGMA com Coluna GEMINI e equipado com canhão de elétrons por emissão de campo, o mesmo possui um sistema de análise química qualitativa e quantitativa OXFORD para detecção de elementos entre Boro e Urânio. Os filmes foram depositados em porta amostras de silício contendo fitas de carbono e posteriormente revestidos com carbono para melhor qualidade das imagens, devido a presença de CNFs (isolante elétrico) nas amostras.

#### 5.4. Microscopia de Força Atômica

As análises de Microscopia de Força Atômica (Atomic Force Microscope – AFM) foram realizadas no Instituto de Física de São Carlos da Universidade de São Paulo (USP) – *campus* São Carlos. O equipamento utilizado possui marca *Bruker*, modelo *Dimension ICON*, com ponteira do tipo retangular de silício. Foi utilizado o modo de contato intermitente e foram coletadas informações topográficas através de medidas de altura e fase das amostras.

As suspensões contendo o compósito MoS<sub>2</sub>-CNFs foram diluídas seguindo o parâmetro de concentração de saturação das amostras nas análises de FL (veja a Seção 5.11). Todas as amostras foram depositadas em mica previamente clivadas. Após a secagem do material as lâminas foram levadas para análise no microscópio. O programa *Gwyddion* (*software* livre) foi utilizado para tratamento da imagem e obtenção da topografia da amostra.

#### 5.5. Potencial Zeta e Espalhamento Dinâmico de Luz

Tanto o ZP quanto o Espalhamento Dinâmico de Luz (Dynamic Light Scattering – DLS), foram realizados no Parque Tecnológico de Sorocaba, no laboratório da Universidade de Sorocaba (UNISO). Foi utilizado o equipamento NanoBrook, modelo 90 Plus PALS. As análises foram realizadas em suspensão líquida, com a mesma concentração de 0,05% m/m para todas as amostras. As medidas foram realizadas em triplicata utilizando o programa Brookhaven Instruments.

#### 5.6. Espectroscopia Ultravioleta-Visível

As análises da espectroscopia UV/VIS foram realizadas na Universidade Federal de São Carlos (UFSCar) – *campus* Sorocaba. Foi utilizado o espectrofotômetro da marca Thermo scientific, modelo Genesys 10uv Scanning. As medidas foram realizadas utilizando uma cubeta de quartzo com comprimento óptico de 10 mm. Os gráficos obtidos apresentam resolução de 3 nm.

### 5.7. Espectroscopia de Fluorescência

As análises da microscopia de fluorescência foram realizadas na Universidade Federal de São Carlos (UFSCar) – *campus* Sorocaba. O espectrofluorímetro da marca Shimadzu, modelo RF-5301pc foi utilizado operando em 532 nm de excitação. Utilizou-se uma cubeta de quartzo com comprimento óptico de 10 mm na síntese MoS<sub>2</sub>-CNFs em suspensão líquida. A técnica foi utilizada para cálculo de concentração de saturação como critério para análises de Microscopia Confocal. Os gráficos obtidos apresentam resolução de 0,2 nm.

### 5.8. Microscopia Confocal

As análises da CM foram realizadas no Instituto de Física de São Carlos na Universidade de São Paulo (USP). O laboratório possui um microscópio confocal de fluorescência Zeiss (modelo LSM 780 invertido). Para imagem espectral foi utilizado detector/es GaAsP de alta sensibilidade para imagem espectral (400-700 nm), detectores NDD - Non-Descanned Detector operando nos modos de reflexão e transmissão apropriados para imagens por excitação de dois fótons e de emissão de segundo e terceiro harmônicos e dois detectores de avalanche para espectroscopia e imagem de tempo de vida da fluorescência (Fluorescence-Lifetime Imaging Microscopy - FLIM) com resolução temporal de 75 ps. As amostras foram depositadas em substrato de SiO<sub>2</sub> para realização das análises.

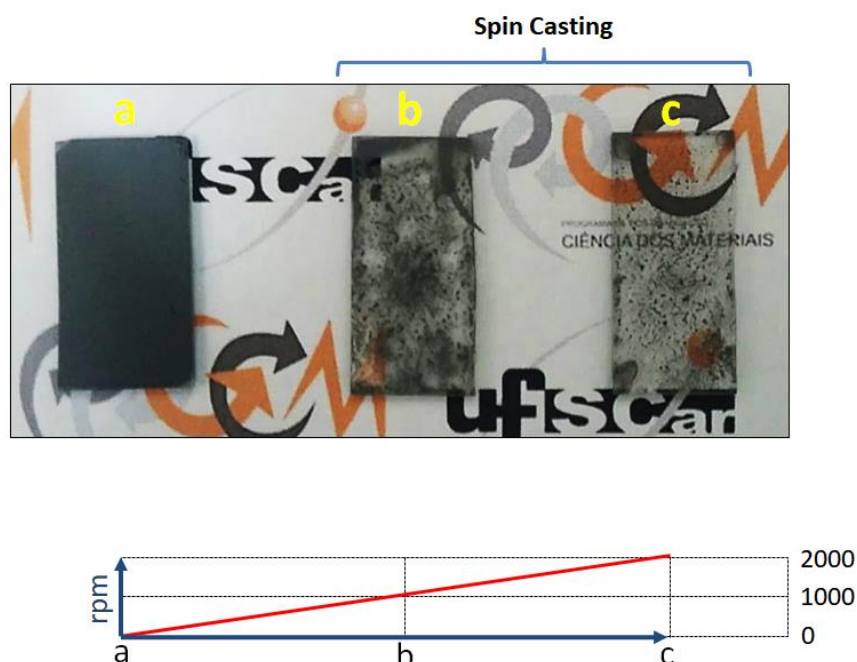
Foi utilizado o programa Zen blue para tratamento das imagens e obtenção dos dados espectrais e o programa Zen black de maneira auxiliar somente para tratamento das imagens. O software *image J* foi utilizado para estudar a proporção de área de FL em relação ao segundo harmônico (*Second Harmonic* – SH) de maneira imediata (o gráfico obtido situa-se na Figura 6.16), pois a técnica de CM nos permite realizar a análise da FL e SH individualmente mediante as imagens confocais obtidas. Os gráficos obtidos apresentam resolução de 8,73 nm.

## 6. RESULTADOS

### 6.1. Deposição de filmes do nanocompósito MoS<sub>2</sub>-CNFs.

A deposição dos filmes foi realizada via *spin casting* por 30 s em 1000 e 2000 rpm, ambos em substrato de vidro. No entanto, os filmes depositados através da técnica *spin casting* não apresentaram boa adesão no substrato de vidro, de tal maneira que a adesão é inversamente proporcional a velocidade de rotação, conforme evidencia-se na Figura 6.1. Assim, neste trabalho os filmes foram depositados sobre o substrato de vidro sem nenhuma rotação.

Figura 6.1: Técnicas diferentes para deposição de filmes da amostra C (80-20) a (a) 0 rpm e via *spin casting* em (b) 1000 rpm e (c) 2000 rpm.



Fonte: Elaborado pelo autor.

### 6.2. Efeito do tempo e potência de sonicação no tamanho das partículas

Análises foram realizadas para avaliar a eficiência do processo de sonicação na redução do tamanho das partículas e consequentemente na redução de custos associados, bem como estipular a condição utilizada no trabalho. Para avaliar a eficiência do tempo durante a sonicação, adotou-se 40

mL da amostra A (100-0) com 1,25% m/m de concentração em massa para estudo. Vale ressaltar que a escolha da amostra foi arbitrária, pois é de interesse somente o efeito da sonicação em função da redução do tamanho das partículas ao longo do tempo.

Devido o tempo necessário elevado para que a sonicação seja efetiva, fatores como evaporação de água devem ser considerados. Por conta disso, foi realizado estudos da evaporação de água em função do tempo de sonicação e, como apresentado na Figura 6.2 (a), a evaporação não é desprezível. É possível assumir a ponteira do sonicador como uma fonte pontual e isotrópica de energia, tornando factível estudar a influência da redução do volume de água com a intensidade local em cada partícula através da Equação 6.1, onde  $I$  é a intensidade de uma onda mecânica emitida pela fonte,  $P$  é a potência da fonte e  $r$  a distância associada a cada partícula. Com estas considerações sabe-se que intensidade de uma onda mecânica é inversamente proporcional ao quadrado da distância, que está associada diretamente à redução volumétrica.

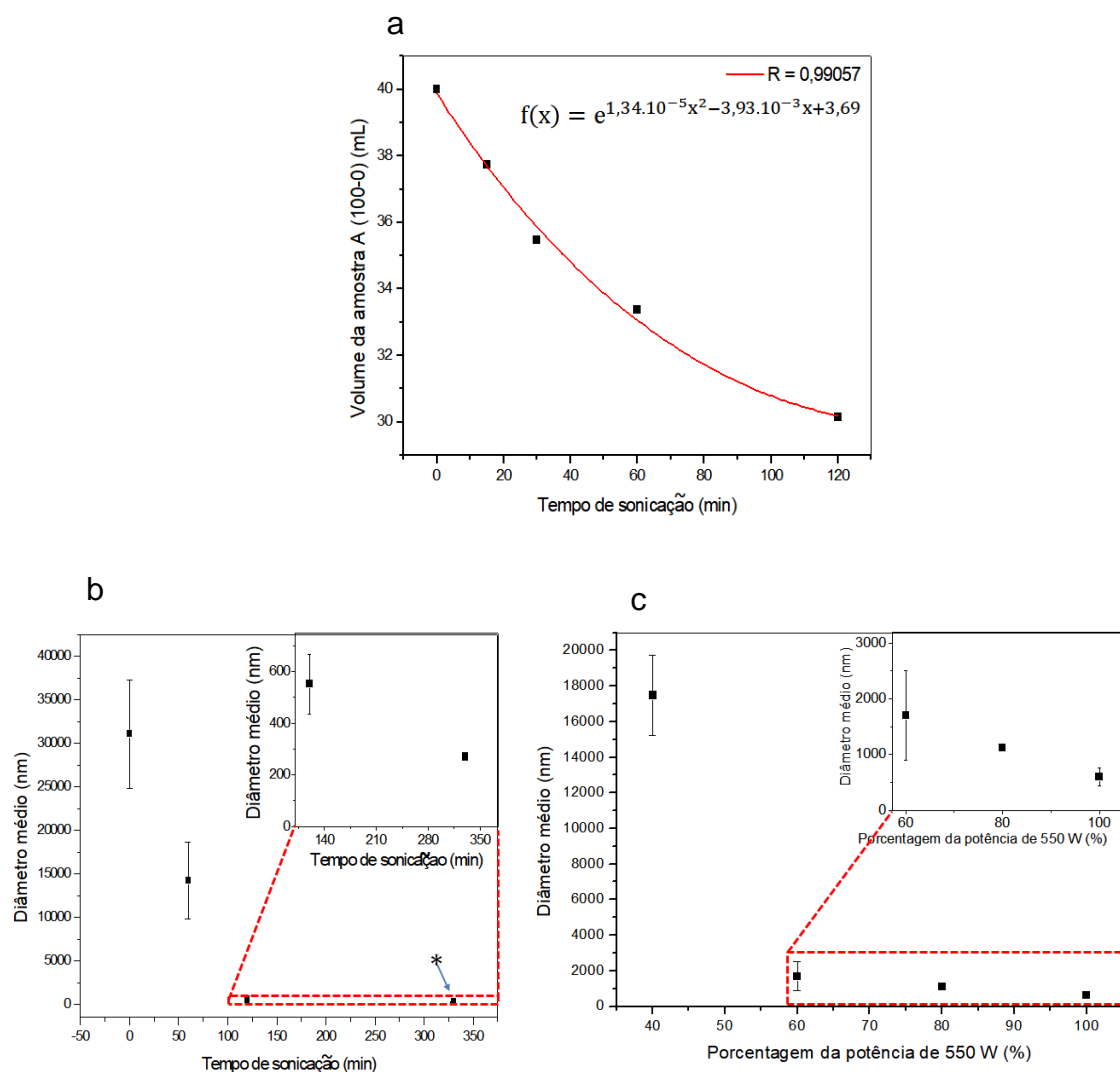
$$I = \frac{P}{4\pi r^2} \quad \text{Equação 6.1}$$

No entanto, existe também a redução do momento linear associado a cada partícula mediante perdas de massa durante colisões. Este fator juntamente com a evaporação da água provoca tendências de saturação na redução de tamanho médio das partículas/camadas de MoS<sub>2</sub> a partir de aproximadamente 2 horas com 450 W de potência, como apresentado na Figura 6.2 (b), no qual foram realizadas as análises de DLS. A grande barra de erro em partículas maiores que 10  $\mu\text{m}$  ocorre devido limitações de medição do equipamento na escala micrométrica, circuladas em verde.

Como a intensidade de uma onda mecânica é diretamente proporcional à potência da fonte emissora (Equação 6.1) este fator também deve ser analisado. Variou-se a potência de 220 W a 550 W na amostra E (50-50) mantendo 30 minutos de duração para todas as amostras analisadas. De acordo com os resultados obtidos e apresentados na Figura 6.2 (c), é possível considerar que a potência utilizada na síntese das amostras da Seção 4.2 (450 W) seja

provavelmente suficiente para obtermos reduções significativas no tamanho médio das partículas.

Figura 6.2: (a) Evaporação de água em função do tempo de sonicação para a amostra A (100-0). (b) Análises de DLS das camadas de MoS<sub>2</sub> em função do tempo de sonicação para a amostra A (100-0). \*Amostra segue a síntese descrita na Seção 4.2, diferente das demais amostras. (c) Análises de DLS das m-MoS<sub>2</sub> com CNFs em função da potência para a amostra E (50-50).



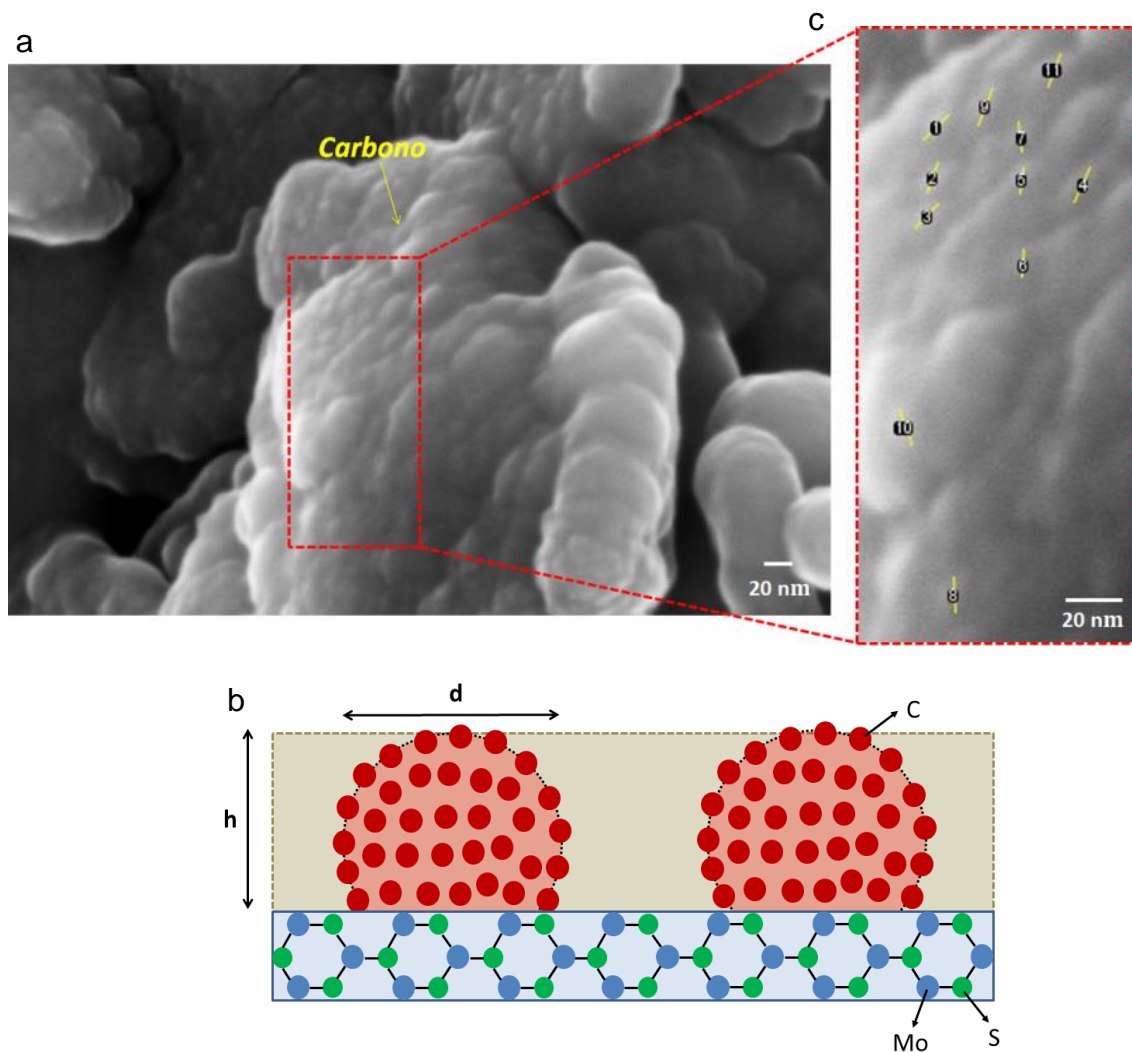
Fonte: Elaborado pelo autor.

### 6.3. Método indireto e direto: Espessura das monocamadas de MoS<sub>2</sub>.

Para inferir a espessura média das m-MoS<sub>2</sub> um método direto e indireto foi utilizado através das técnicas de AFM e FESEM, respectivamente. Para o método indireto, imagens da superfície das amostras foram obtidas utilizando o FESEM para caracterização morfológica do nanocompósito. No entanto, a amostra foi revestida com carbono, isto significa que a estimativa da espessura do filme de carbono é necessária antes de obter dados indiretos das m-MoS<sub>2</sub>.

Para calcular a espessura do filme de carbono, estudou-se a imagem da amostra A (100-0) obtida por FESEM aumentada 500.000 vezes na superfície das m-MoS<sub>2</sub>, conforme destaca-se na Figura 6.3 (a). Desta maneira, obteve-se resolução suficiente para medir o diâmetro dos nano-aglomerados de carbono (NACs) que compõem o filme sobre a amostra. Os NACs ocorrem através do processo de homoagregação do carbono na superfície do MoS<sub>2</sub> por conta da molhabilidade, pois o carbono interage melhor com carbono em relação à superfície do MoS<sub>2</sub>. Pode-se estimar que os NACs são aproximadamente esféricos. Desta maneira, a altura  $h$  dos NACs é aproximadamente a espessura do filme de carbono  $h_c$  (representação dos NACs na Figura 6.3 (b)). Como assumiu-se que os NACs são aproximadamente esféricos, é possível aproximar a altura da camada de carbono com o diâmetro  $d$  dos NACs. O diâmetro de 11 NACs foram determinados e obteve-se a média aritmética de  $(12,04 \pm 1,50)$  nm, representados na Figura 6.3 (c) e Tabela 6.1.

Figura 6.3: (a) Imagem de FESEM da superfície do MoS<sub>2</sub> esfoliado (amostra A (100-0)) revestido com carbono ampliada 500.000 vezes. (b) Representação simbólica dos NACs dispostos sobre a m-MoS<sub>2</sub>. (c) Medida do comprimento dos NACs sobre a superfície do MoS<sub>2</sub> esfoliado.



Fonte: Elaborado pelo autor.



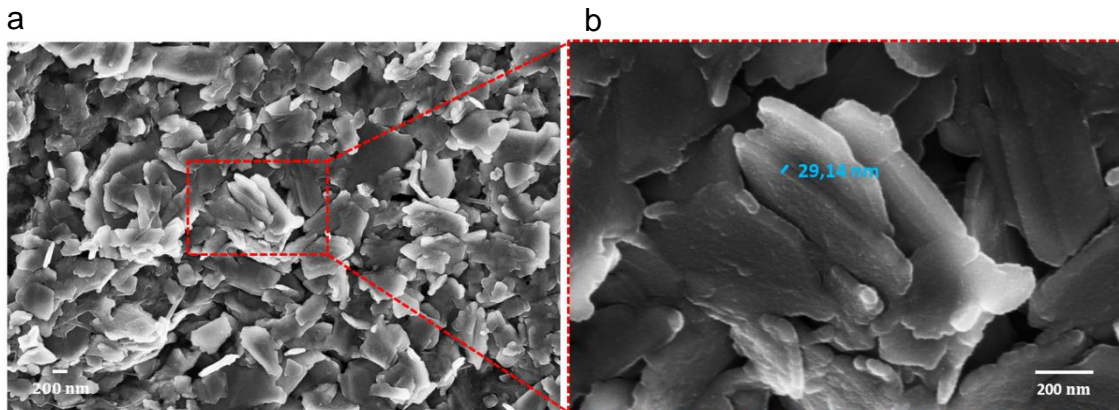
Tabela 6.1: Cálculo do comprimento dos segmentos de reta atrelados ao diâmetro dos NACs.

| Medida        | Diâmetro d (nm) |
|---------------|-----------------|
| 1             | 12,44           |
| 2             | 11,62           |
| 3             | 12,00           |
| 4             | 13,65           |
| 5             | 9,55            |
| 6             | 10,06           |
| 7             | 10,41           |
| 8             | 12,58           |
| 9             | 14,12           |
| 10            | 13,31           |
| 11            | 12,72           |
| Média         | 12,04           |
| Desvio padrão | 1,50            |

Fonte: Elaborado pelo autor.

Com as informações supracitadas, tem-se condições de estimar a espessura do filme de carbono de maneira indireta. Através das Figuras 6.4 (a-b), é possível estimar a espessura do MoS<sub>2</sub> esfoliado revestido com carbono. As imagens foram obtidas através do FESEM com aproximação de 40.000 e 160.000 vezes, respectivamente.

Figura 6.4: (a) Imagem de FESEM de MoS<sub>2</sub> esfoliado. (b) MoS<sub>2</sub> esfoliado ampliado 4 vezes com relação a primeira imagem.



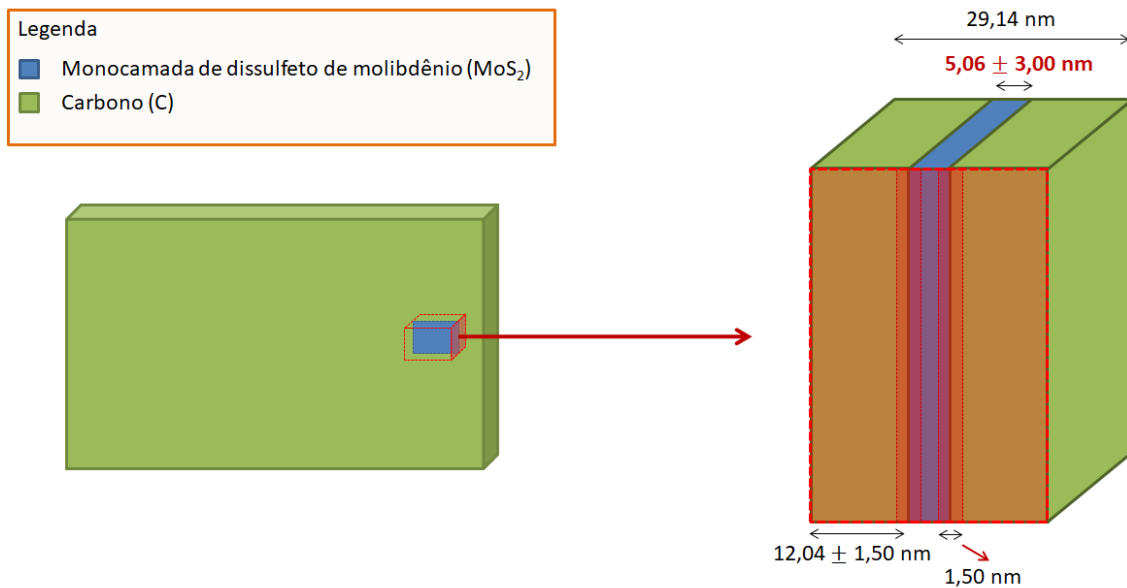
Fonte: Elaborado pelo autor.

Como a espessura do filme de carbono e das m-MoS<sub>2</sub> revestida com carbono são conhecidas, pode-se utilizar a Equação 6.2 para inferir a espessura das m-MoS<sub>2</sub>,

$$h_{\text{MoS}_2} = h_T - 2h_C \quad \text{Equação 6.2}$$

onde  $h_{\text{MoS}_2}$  é a espessura das m-MoS<sub>2</sub> e  $h_T$  é a espessura das m-MoS<sub>2</sub> revestida com carbono. A Figura 6.5 ilustra o conceito matemático da Equação 6.2 através do modelo elaborado para estimar a espessura das m-MoS<sub>2</sub>. Portanto, através deste método obtem-se a espessura média de  $(5,06 \pm 3,00)$  nm para as m-MoS<sub>2</sub>.

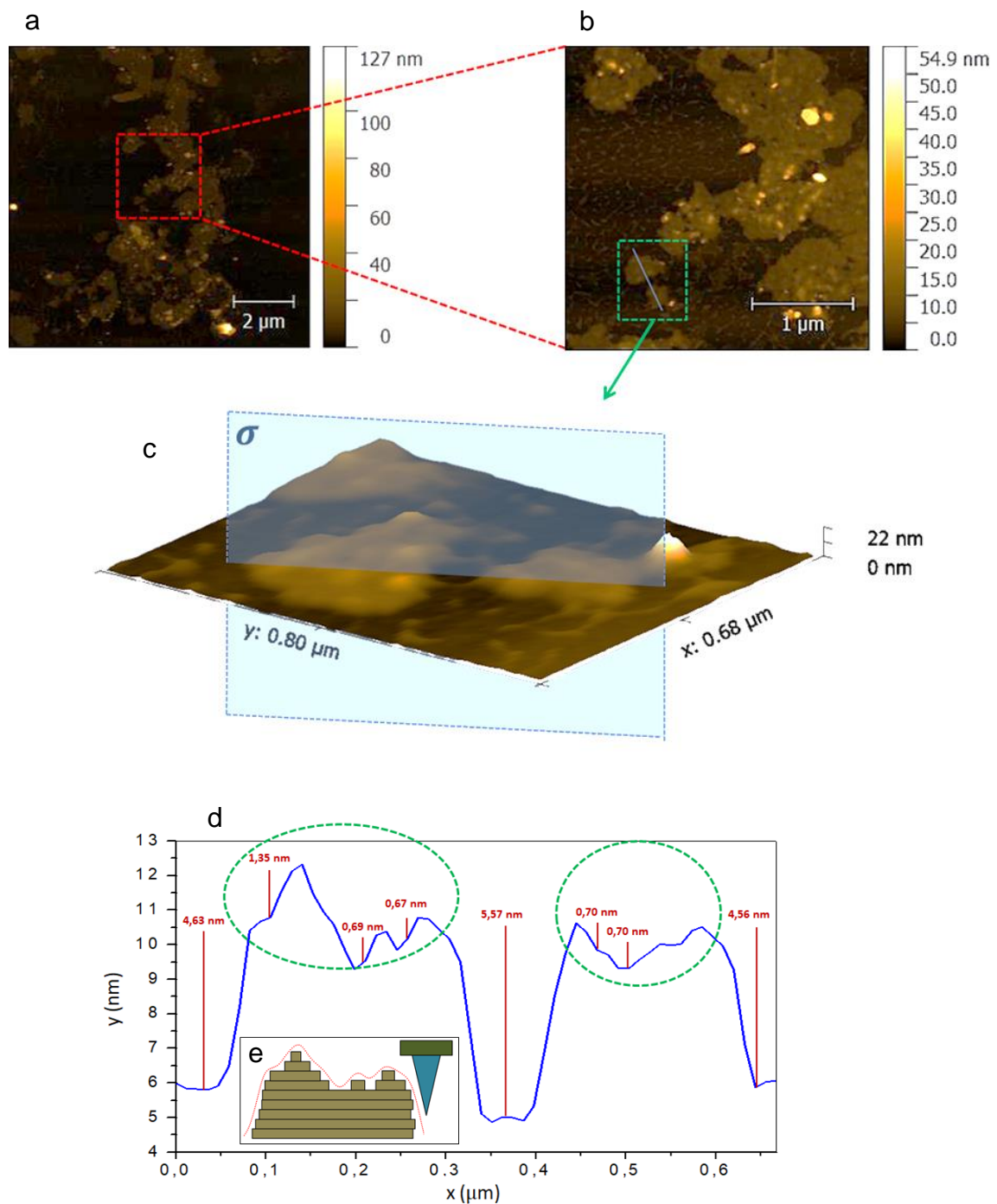
Figura 6.5: Modelo para obtenção da espessura das m-MoS<sub>2</sub> de maneira indireta.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Foram realizadas medidas de AFM para determinação direta da espessura das monocamadas e, com isso é possível obter a espessura média das m-MoS<sub>2</sub> de maneira direta, já que não existe a necessidade de recobrimento da amostra com material condutor. As medidas realizadas (Figura 6.6 (a)) na amostra A (100-0) foram recortadas para melhor visualização das estruturas e está representada pela Figura 6.6 (b).

Figura 6.6: (a) Imagem de microscopia de força atômica da amostra A (100-0). (b) Recorte da Figura 6.6 (a). (c) Projeção tridimensional do recorte da Figura 6.6 (b). (d) Topografia bidimensional obtida através da intersecção do plano  $\sigma$  com a superfície da Figura 6.6 (c). (e) Ilustração da distribuição das monocamadas em função variação de altura da ponteira do microscópio de força atômica.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Na Figura 6.6 (c) está representada as m-MoS<sub>2</sub> através da projeção tridimensional da Figura 6.6 (b). O comprimento da imagem é da ordem de micrômetros e as m-MoS<sub>2</sub> possuem comprimento da ordem nanométrica de acordo com medidas realizadas de DLS. Traçou-se uma linha no meio do recorte para obter dados da topografia do material, e conseqüentemente, obteve-se informações relacionadas à espessura (eixo z) das m-MoS<sub>2</sub> de  $(4,92 \pm 0,56)$  nm. Conforme a representação esquemática da Figura 6.6 (d), os valores obtidos de maneira indireta através da FESEM de  $(5,06 \pm 3,00)$  nm está condizente com os valores obtidos pela análise dos resultados de AFM.

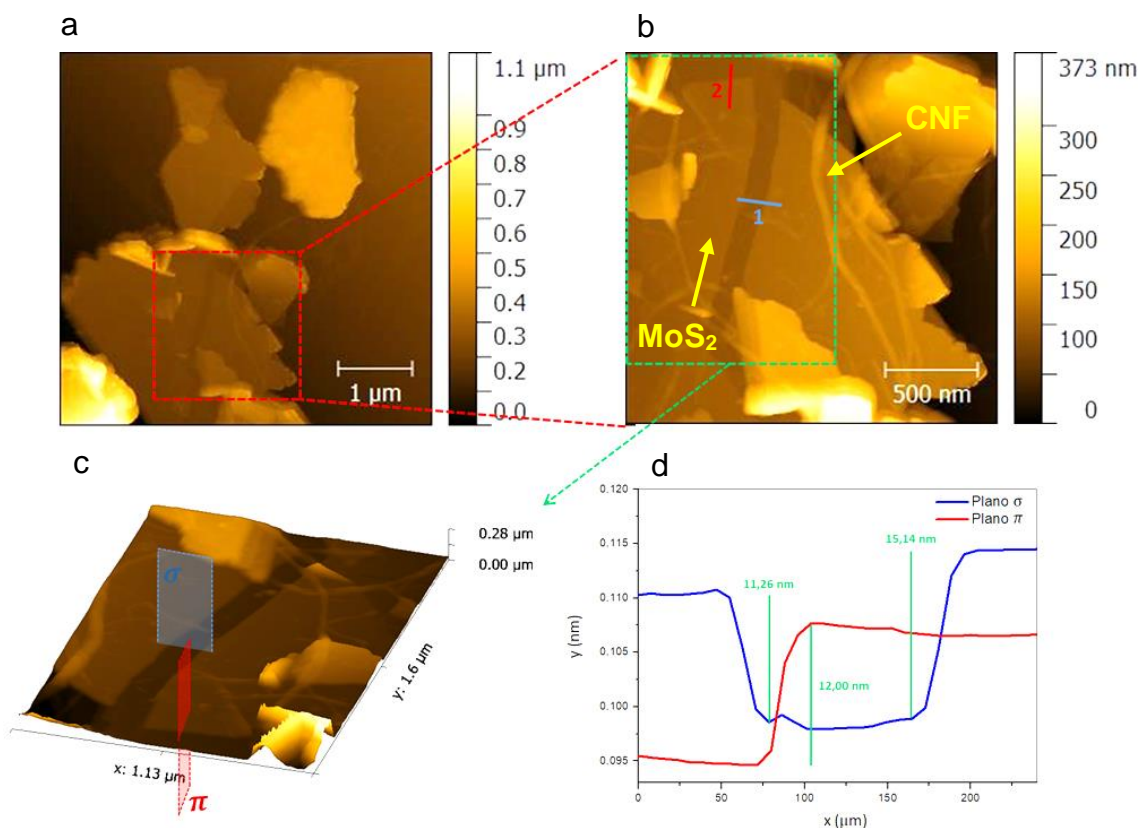
Pode-se visualizar na Figura 6.6 (d) a existência de regiões (circuladas em verde) da ordem de uma única m-MoS<sub>2</sub> [14,18–20], indicando a presença de 1 a 3 monocamadas na região superficial do material do *flake* de MoS<sub>2</sub> (Figura 6.6 (e)). No trabalho, denomina-se “*flakes* de MoS<sub>2</sub>”, regiões geralmente com espessura de 5 nm a 15 nm, comprimento e largura da ordem de centenas de nanômetros. Os resultados obtidos sugerem que a obtenção de monocamadas foi eficiente. No entanto, as monocamadas estão dispostas na superfície dos *flakes* com espessura de aproximadamente 5 nm e comprimento da ordem de 20 nm.

Pode-se ter uma ideia do número de m-MoS<sub>2</sub> nos *flakes* utilizando a Equação 6.3, pois sabe-se que espessura de uma monocamada de MoS<sub>2</sub> é da ordem de 0,65 a 0,70 nm, de acordo com a literatura [14,18–20].

$$N = \frac{h_T}{h_m} \quad \text{Equação 6.3}$$

onde N é o número de uma monocamada de MoS<sub>2</sub> e h<sub>m</sub> é a espessura da monocamada. Aproximando E<sub>T</sub> = 5,20 nm e E<sub>m</sub> = 0,65 nm para *flakes* na ordem nanométrica, obtém-se a média de aproximadamente 8 monocamadas de MoS<sub>2</sub> para cada empilhamento. No entanto, como sabe-se que o método da esfoliação mecânica não é homogêneo, pode-se encontrar *flakes* com maiores ou menores números de camadas. Isto ocorre por exemplo na Figura 6.7, no qual há regiões com os maiores *flakes* encontrados na análise apresentando uma média de 19 m-MoS<sub>2</sub>.

Figura 6.7: (a) Imagem de AFM da amostra C (80-20). (b) Recorte da Figura 6.7 (a). (c) Projeção tridimensional do recorte da Figura 6.7 (b). (d) Topografia bidimensional obtida através da intersecção do plano  $\sigma$  e  $\pi$  com a superfície da Figura 6.7 (c).



Fonte: Elaborado pelo autor.

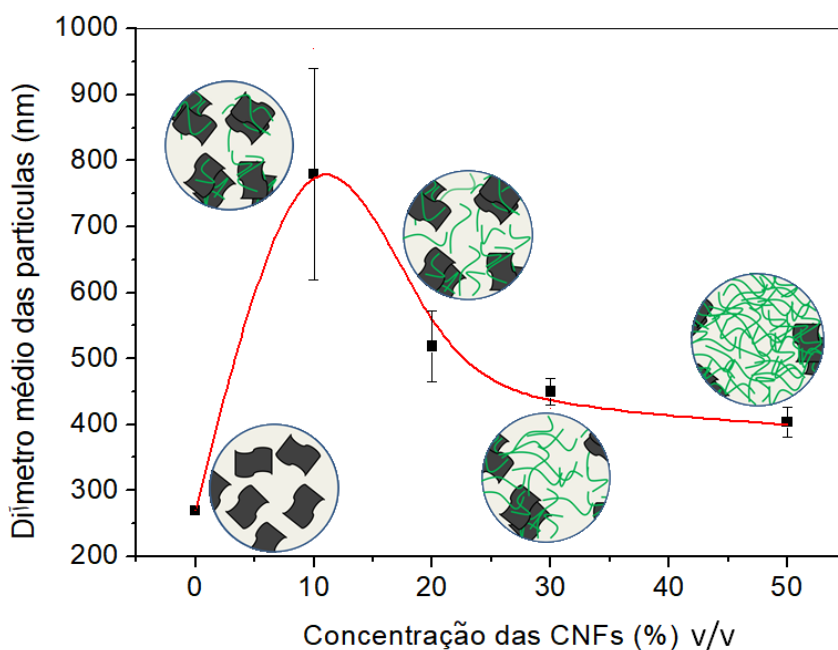
#### 6.4. Tamanho médio dos flakes de MoS<sub>2</sub> no nanocompósito MoS<sub>2</sub>-CNFs.

Para calcular o tamanho médio dos *flakes* de MoS<sub>2</sub> e as CNFs, realizou-se análises de DLS em triplicata. No entanto, devido limitações da técnica, a anisotropia do material foi desprezada.

A suspensão coloidal de MoS<sub>2</sub>-CNFs apresenta medidas superiores quando comparada com as técnicas de microscopia, onde a menor medida obtida foi em torno de 250 nm. Devido a adição de nanocelulose nas demais amostras, o aumento significativo do tamanho dos particulados que compõem o nanocompósito em suspensão é evidente, resultando em uma medida superior. As forças de Van der Waals que ocorrem entre as CNFs e MoS<sub>2</sub> promovem o

aparecimento de regiões com os maiores particulados detectados na análise, o que ocorre em torno de 10% de CNFs adicionada. Posteriormente, como tem-se uma quantidade saturada de CNFs, estes dados também entram nos cálculos, fazendo com que a dimensão das amostras com mais de 10% de CNFs diminua gradativamente, conforme evidencia-se na Figura 6.8. Verificou-se que o comprimento dos *flakes* de MoS<sub>2</sub> da Figura 6.6 ( $\approx 300$  nm) são compatíveis com os dados obtidos por DLS em 0% CNFs. Como a técnica inclui valores de espessura dos *flakes*, obteve-se medidas em torno de 250 nm.

Figura 6.8: Estudo do diâmetro médio das partículas da suspensão de MoS<sub>2</sub>-CNFs em função da concentração de CNFs através da caracterização de DLS.



Fonte: Elaborado pelo autor.

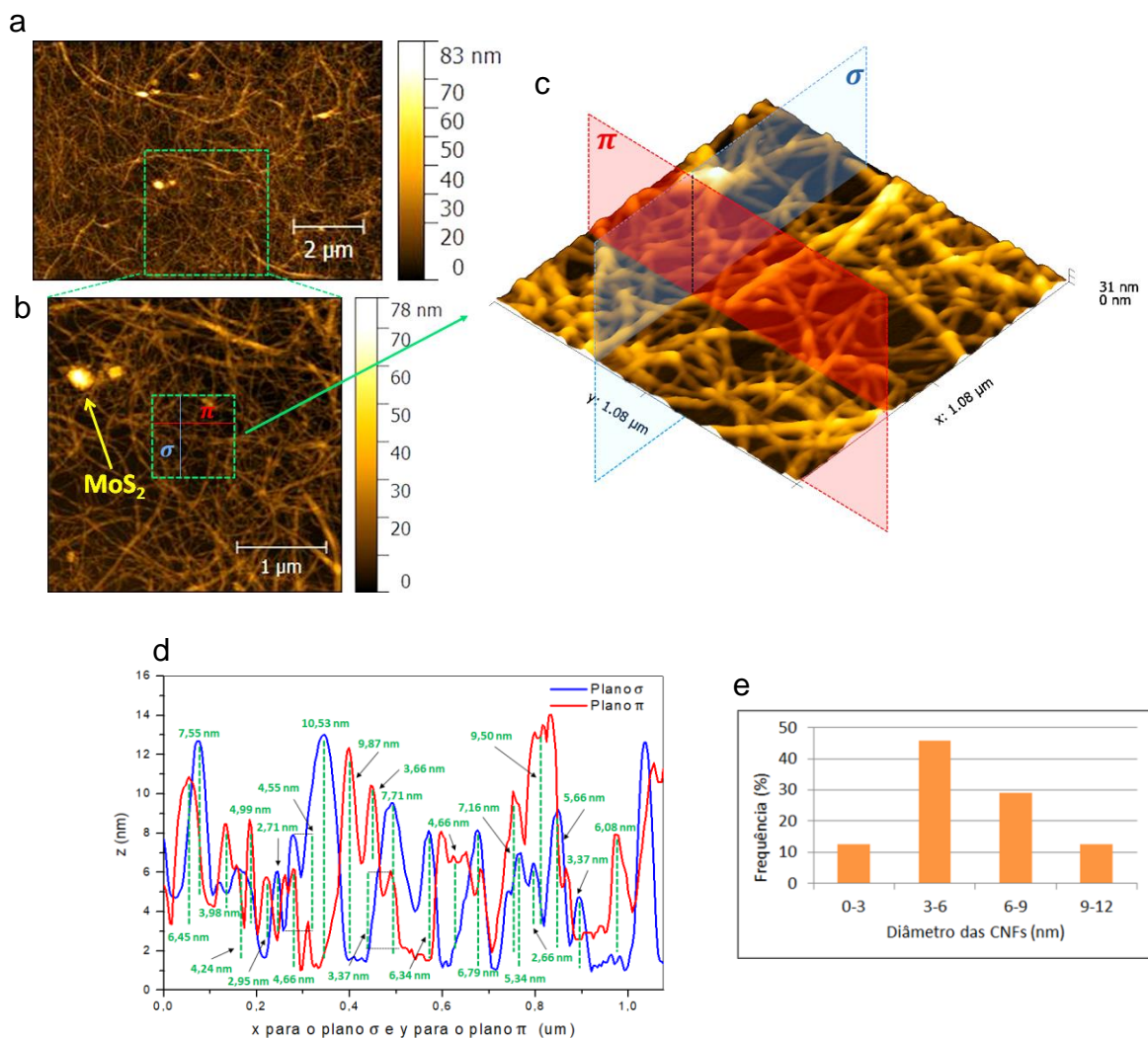
#### 6.5. Espessura das nanofibrilas de celulose.

A Figura 6.9 (b) representa a ampliação de uma área da Figura 6.9 (a). Considerando a região ampliada, traça-se dois planos perpendiculares (sigma e alfa) em uma imagem tridimensional (Figura 6.9 (c)) dessa área para estimar o tamanho das fibras de nanocelulose (Figuras 6.9 (d-e)). Foi obtida a média de  $(5,61 \pm 2,25)$  nm de diâmetro das CNFs, mostrando a eficiência do processo de



sonicação e confirmando a característica de nanomaterial.

Figura 6.9: (a) Imagem topográfica de AFM realizada na amostra E (50-50) em regiões com alta porcentagem de CNFs. (b) Recorte da figura 6.9 (a) com indicações de MoS<sub>2</sub>. (c) Projeção tridimensional de um recorte não contendo MoS<sub>2</sub> da Figura 6.9 (b) com intersecções dos planos  $\sigma$  e  $\pi$ . (d) Topografia da intersecção dos planos  $\sigma$  e  $\pi$  com a superfície da Figura 6.9 (c). (e) Distribuição das medidas de diâmetro das CNFs realizadas na Figura 6.9 (d).



Fonte: Elaborado pelo autor.

De acordo com análises de DLS realizadas nas microfibrilas antes do processo de sonicação, o tamanho médio das CNFs foi reduzido potencialmente, pois as medidas realizadas (5% m/m de concentração em meio aquoso) foram

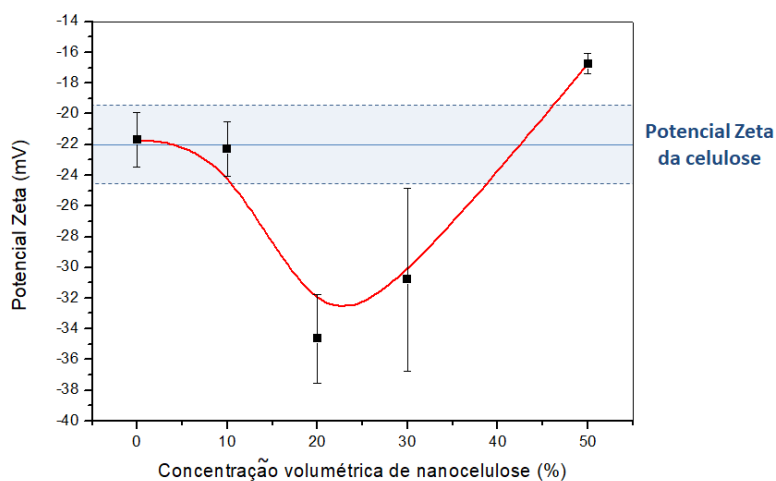


de 11,45  $\mu\text{m}$  em termos de tamanho médio, mostrando a transição da ordem micrométrica para a ordem nanométrica de maneira eficiente e confirmando a escala micrométrica da celulose antes do processo de sonicação.

#### 6.6. Celulose como agente dispersante das monocamadas de $\text{MoS}_2$ .

Análises de ZP foram realizadas para avaliar a eficiência da nanocelulose como agente dispersante das  $m\text{-MoS}_2$ . Na literatura existem evidências que mostram a eficiência das CNFs como agente exfoliante e estabilizante do nanocompósito  $\text{MoS}_2\text{-CNFs}$  [118]. Medidas foram realizadas mantendo a concentração de 0,05% m/m para todas as amostras. O ZP obtido da suspensão  $\text{MoS}_2\text{-CNFs}$  variou de -17,32 a -37,92 mV (Figura 6.10). Os resultados demonstram que as soluções apresentam mecanismo de estabilização eletrostática. Com 20% do volume de CNFs adicionada obteve-se a melhor estabilização em suspensão. O fato do ZP do  $\text{MoS}_2$  e CNFs serem próximos justifica porque foi utilizado um tempo de sonicação de 5,5 horas, pois a estabilidade eletrostática não é ideal porque as cargas não são opostas.

Figura 6.10: ZP a suspensão  $\text{MoS}_2\text{-CNFs}$  em função do aumento de concentração volumétrica de CNFs.

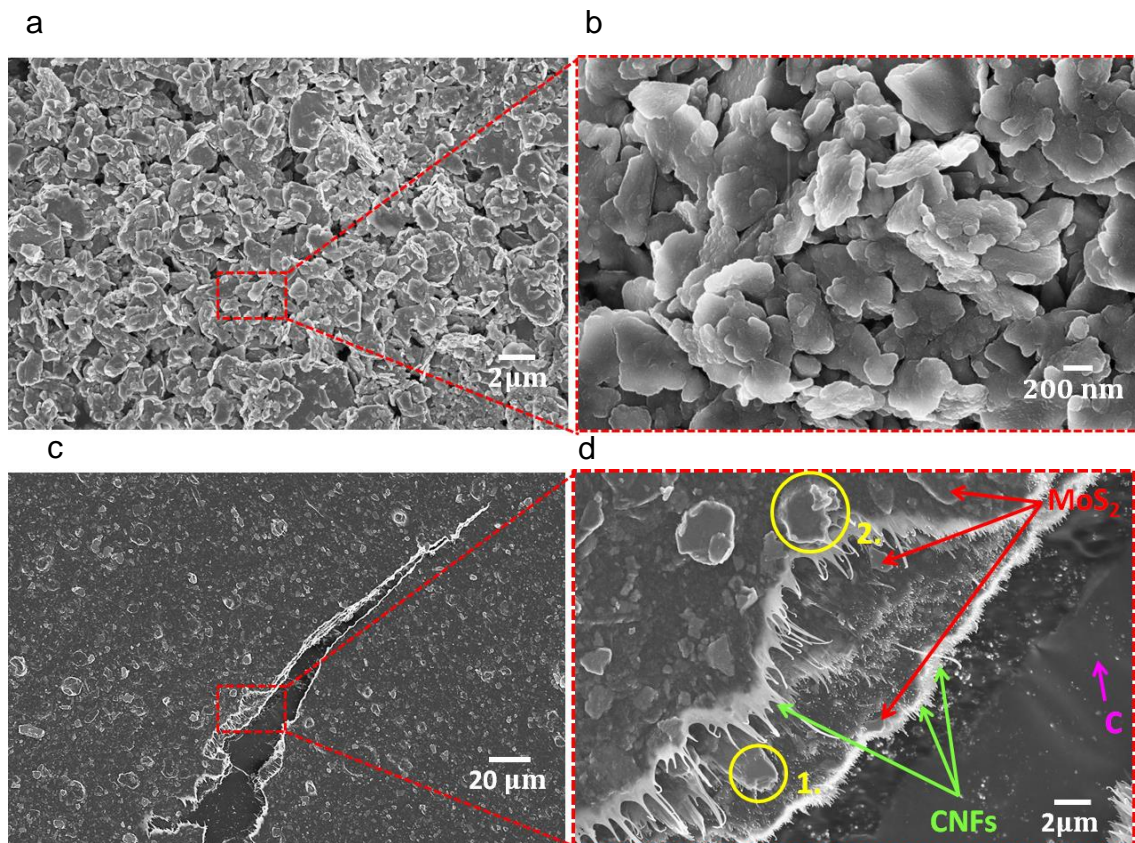


Fonte: Elaborado pelo autor.

### 6.7. Morfologia do nanocompósito MoS<sub>2</sub>-CNFs.

Através das análises de FESEM é possível entender como as m-MoS<sub>2</sub> estão distribuídas devido a adição das CNFs. Analisando as Figuras 6.11 (a-b), conseguiu-se observar *flakes* de MoS<sub>2</sub> dispostos de maneira desordenada. No entanto, com a adição de CNFs, existe tendência considerável de reorientação definida dos *flakes* devido forças de Van der Waals entre as m-MoS<sub>2</sub> e as CNFs, conforme observa-se na Figura 6.11 (c) que apresenta uma fissura conveniente para entender a amostra através de uma perspectiva tridimensional. A ampliação da fissura foi realizada e observou-se elementos significativos: não somente os *flakes* de MoS<sub>2</sub> estão ordenados na superfície como também nas demais camadas da amostra, evidenciando uma orientação dos *flakes* devido a adição das CNFs para as demais camadas. Na circunferência 1 em amarelo (Figura 6.11 (d)) pode-se visualizar monocamadas no *flake* de MoS<sub>2</sub> apresentando geometria similar a Figura 6.7 (b).

Figura 6.11: (a) Imagem de SEM da amostra A (100-0). (b) Recorte da Figura 6.11 (a) no qual é possível observar a orientação indefinida dos *flakes* de MoS<sub>2</sub>. (c) Imagem de uma fissura da amostra E (50-50), no qual pode-se observar a organização do *flakes* de MoS<sub>2</sub> devido a presença das CNFs. (d) Recorte da Figura 6.11 (c) com indicações das m-MoS<sub>2</sub> e CNFs em vermelho e verde, respectivamente.



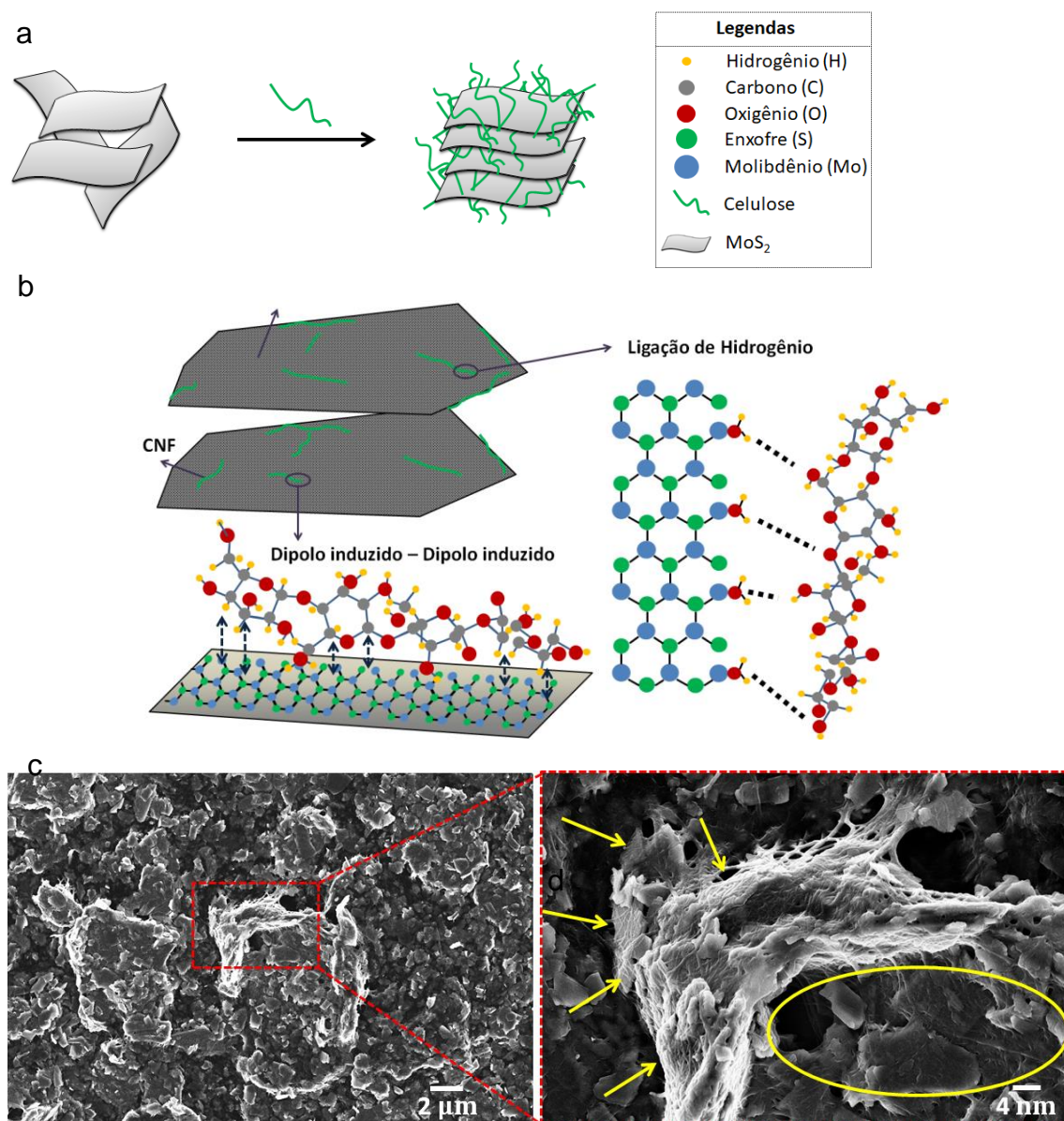
Fonte: Elaborado pelo autor.

As Figuras 6.11 (c-d) mostram que as CNFs estão em sua maioria ligadas a superfície das m-MoS<sub>2</sub> de forma muito similar ao *flake* indicado pela circunferência 2 na Figura 6.11 (d). A circunferência 2 em amarelo indica a presença das CNFs incrustadas nas m-MoS<sub>2</sub>. A indicação em violeta refere-se ao substrato de carbono evidenciado na imagem.

A presença de grupos polares OH nas CNFs permitem a hidrofiliabilidade enquanto a existência de grupos funcionais CH produz faces menos hidrofílicas na forma de fibras elementares. A existência de regiões mais ou menos hidrofílicas permite que as CNFs sejam usadas como dispersante conforme esquematizado na Figura 6.12 (b). Ao analisar a Figura 6.12 (c), verificou-se que

as CNFs podem ser usadas para estabilização polimérica de maneira eficiente. Realizando uma ampliação desta imagem (Figura 6.12 (d)), pode-se visualizar as CNFs alojadas na superfície dos *flakes* de MoS<sub>2</sub> conforme previsto, tais regiões estão indicadas com setas e circunferências.

Figura 6.12: (a) Ilustração da influência da adição de CNFs na orientação dos *flakes* de MoS<sub>2</sub>. (b) Representação das interações entre as CNFs com as monocamadas de MoS<sub>2</sub>. (c) Imagens de SEM da amostra D (70-30). (d) Recorte da Figura 6.12 (c) contendo regiões que evidenciam as CNFs na superfície dos *flakes* de m-MoS<sub>2</sub> indicadas com setas e circunferência em amarelo.



Fonte: (a, c-d) Elaborado pelo autor. (b) Elaborado pelo autor baseado em LI et al., 2015 [118].

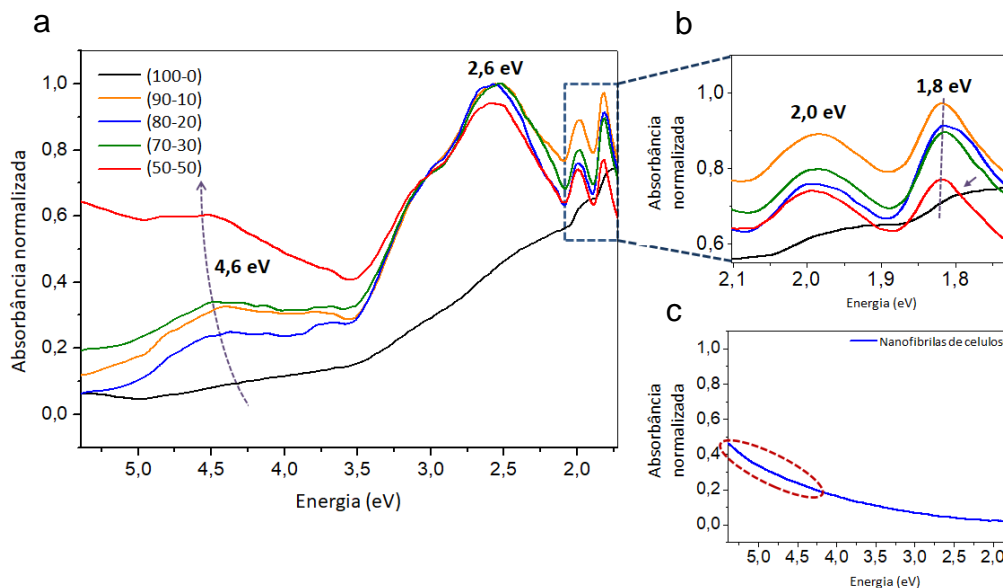
### 6.8. Análise da suspensão de MoS<sub>2</sub>-CNFs via UV/VIS

Com a adição das CNFs o aumento na absorção em toda a região do visível foi evidenciado (Figuras 6.13 (a-b)). No entanto, isto ocorre até a concentração chegar em torno de 40% de CNFs segundo o espectro normalizado. Em 50% v/v de CNFs, comportamentos similares ao espectro de absorção das CNFs são evidenciados na região do ultravioleta (Figura 6.13 (c)). Assim, as bandas características de absorção do m-MoS<sub>2</sub> provavelmente são suprimidas com o aumento da concentração de nanocelulose, e o espectro de absorção passa a ter as mesmas características do espectro das CNFs.

Segundo a Lei de Lambert-Beer (Equação 4.4), existe uma relação diretamente proporcional entre a concentração e absorbância, pois a absorvidade molar do material e a espessura da amostra atravessada pelo feixe de luz permanecem as mesmas para cada amostra isoladamente. Isto quer dizer que, toda vez que multiplicamos toda a equação por uma constante, pode-se interpretar que somente a concentração foi alterada, mantendo toda a inter-relação entre as bandas inalteradas de cada amostra isoladamente.



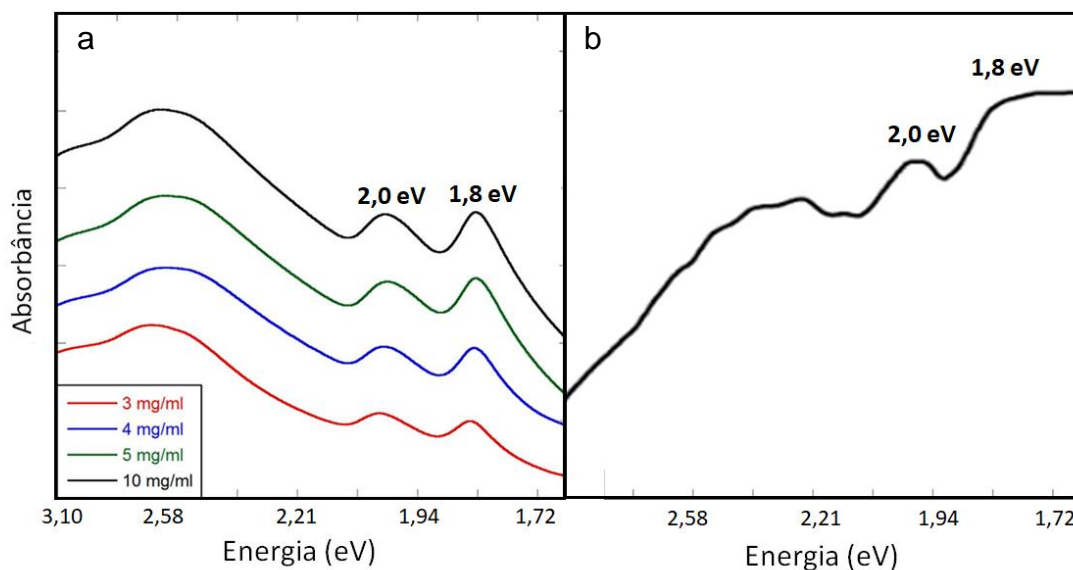
Figura 6.13: (a) Caracterização por espectroscopia UV/VIS para as amostras A, B, C, D e E, a seta no canto inferior esquerdo do gráfico indica o caminho percorrido pela banda em torno de 4,6 eV mediante o aumento da concentração de CNFs. (b) Bandas de absorção em torno de 1,8 e 2,0 eV (c) Espectro de absorbância das CNFs, a região destacada pela circunferência em vermelho refere-se ao comportamento similar de espalhamento de luz da amostra E (50-50) com o espectro das CNFs nesta região, o que não é evidente para as amostras com poucas concentrações de CNFs.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Bandas em torno de 1,8, 2,0 e 2,6 eV da síntese  $\text{MoS}_2$ -CNF apresentam comportamento similar ao  $\text{MoS}_2$  para todas as amostras nos quais houveram adição das CNFs. O trabalho de Mishra (2015) [119], Visic (2011) [120] e colaboradores, apresentam espectros UV/VIS para o  $\text{MoS}_2$  *bulk* (Figuras 6.14 (a)) e na forma de monocamada (Figura 6.14 (b)), respectivamente. Acredita-se que isto ocorre porque as CNFs diminuem a desorientação dos *flakes* de  $\text{MoS}_2$  por conta das forças de Van der Waals entre  $\text{MoS}_2$  e as CNFs detalhadas na Seção 6.5.

Figura 6.14: Caracterização por espectroscopia UV/VIS. (a) Espectro de absorvância das monocamadas de MoS<sub>2</sub> em diferentes concentrações e (b) espectro de absorção de MoS<sub>2</sub> *bulk*.

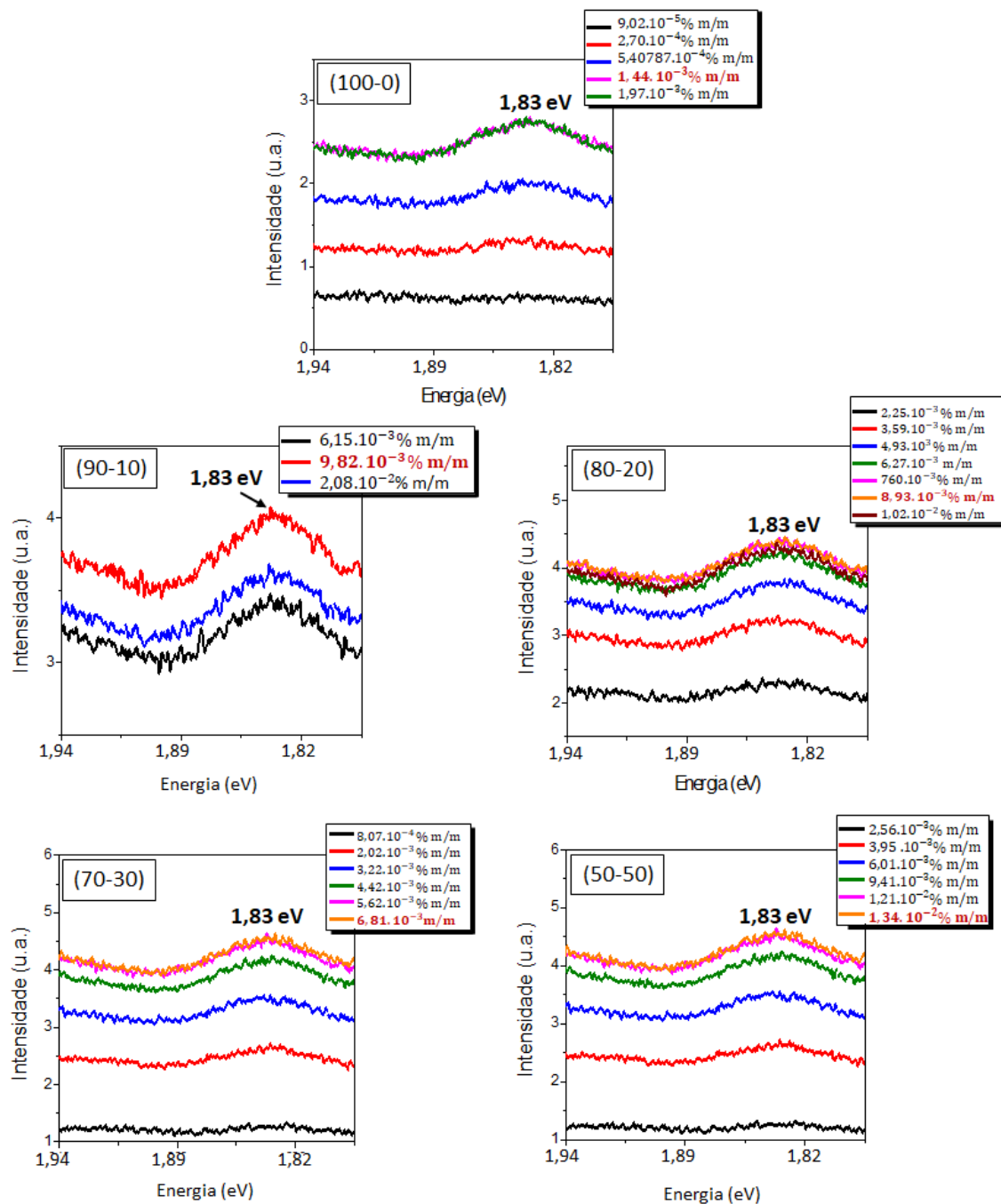


Fonte: (a) Adaptado de Mishra et al., 2015 [119]. (b) Adaptado de Visic et al., 2011 [120].

#### 6.9. Fluorescência e emissão de segundo harmônico do nanocompósito MoS<sub>2</sub>-CNFs.

Análises de FL foram realizadas para determinar a concentração de MoS<sub>2</sub>-CNFs em suspensão líquida que pudesse resultar na mais intensa FL possível. Mesmo diante de limitações da técnica de caracterização e sensibilidade do equipamento, foram obtidas bandas de FL. As bandas foram obtidas excitando as amostras em 532 nm. Estas informações foram utilizadas como critério de concentração para análises de Microscopia Confocal. Os resultados obtidos bem como as concentrações realizadas estão apresentados na Figura 6.15.

Figura 6.15: FL em função da concentração para as amostras A (100-0), B (90-20), C (80-20), D (70-30) e E (50-50), respectivamente, excitadas em 532 nm. As concentrações indicadas em vermelho foram utilizadas como referência para análises de Microscopia Confocal.



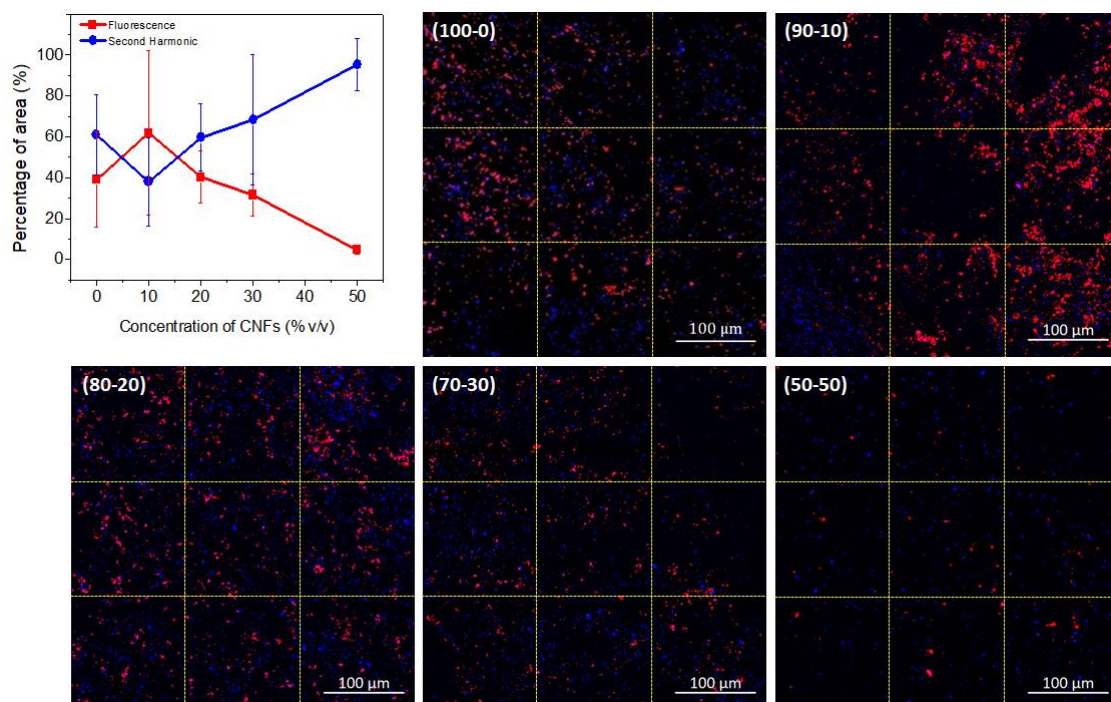
Fonte: Elaborado pelo autor.



A Microscopia Confocal (CM) foi utilizada para estudar as propriedades ópticas da FL do nanocompósito MoS<sub>2</sub>-CNFs em função da adição das CNFs. Verificou-se que a adição da CNFs auxilia no aumento de duas propriedades ópticas importantes: a FL e SH do nanocompósito.

A Figura 6.16 apresenta a variação da FL e SH em função da concentração das CNFs onde maiores regiões foram verificadas com emissão de FL em menores concentrações de CNFs adicionadas. Por outro lado, o SH tende a permanecer no nanocompósito, com menores reduções em termos de área de SHG em relação a FL, mesmo com altas concentrações de CNFs. Acredita-se que a FL passa a ser suprimida provavelmente por duas razões: i) de acordo com a literatura, a FL apresenta forte intensidade para uma monocamada e diminui com o aumento de monocamadas e; ii) as CNFs aniquilam a FL devido sua grande concentração no nanocompósito uma vez que estas estão recobrendo a superfície dos *flakes* de MoS<sub>2</sub>.

Figura 6.16: Variação de FL e SH em função do aumento da concentração de CNFs realizadas através da Microscopia Confocal, variando de 0% v/v (100-0) a 50% v/v (50-50) de CNFs. Todas as imagens foram ampliadas em 20 vezes com excitação em 800 nm.

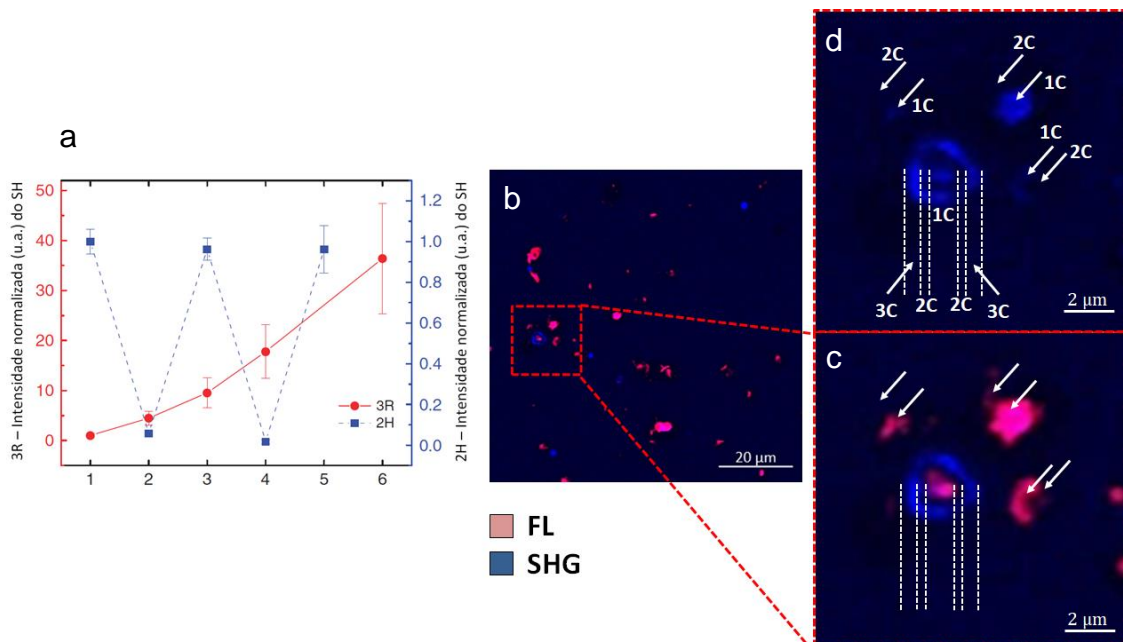


Fonte: Elaborado pelo autor.

Notou-se durante as análises de CM a existência de regiões nos *flakes* de MoS<sub>2</sub> apresentando SH nulo (Figura 6.17 (b)). Pesquisas recentes na literatura sugerem que esta propriedade de fato ocorre para o 2H-MoS<sub>2</sub> [40], indicando a existência de emissão de SH nulo em camadas pares [40,121]. O trabalho de Lin e colaboradores (2018) [122] estuda a SHG em WS<sub>2</sub>, os resultados sugerem crescimento quadrático da intensidade do SH em função do número de monocamadas para o WS<sub>2</sub>. Segundo Zhao (2016) [40], o mesmo ocorre para o 3R-MoS<sub>2</sub>, mas não ocorre para a estrutura 2H (Figura 6.17 (a)). Apoiado nas análises de Zhao (2016) [40], isto ocorre porque as camadas adjacentes do 2H-MoS<sub>2</sub> são espelhadas para restaurar a simetria de inversão, no entanto as camadas na fase 3R possuem mesma orientação, deslocando ao longo na direção do plano, este alinhamento permite a interferência construtiva da polarização do SH. Vale ressaltar que, na geometria 1T, a SHG das monocamadas são idênticas a geometria 3R [40]. Por outro lado, a intensidade da fluorescência diminuí em função do número de monocamadas, tanto para o MoS<sub>2</sub> [14,15,123,124] quanto para o WS<sub>2</sub> [124].

Através dos estudos supracitados, é possível pressupor a geometria do MoS<sub>2</sub> analisando as Figuras 6.17 (c-d), sendo notória a existência de *flakes* com regiões de emissão de SH nula, indicado pelo índice “2C” na Figura 6.17 (d). Ao analisar a Figura 6.17 (d) que apresenta informações ópticas do SH, pode-se notar a divisão das camadas pares e ímpares (1C e 3C) devido regiões com SH nulo. Ao comparar a mesma imagem com a Figura 6.17 (c), percebe-se intersecções do SH com a FL na imagem.

Figura 6.17: (a) Intensidade de SH da estrutura 3R e 2H normalizada para a intensidade de m-MoS<sub>2</sub> a uma energia de 1,81 eV para o SH. (b) Imagem espectral de CM excitado em 800 nm da amostra A (100-0). (c) Recorte da Figura 6.17 (b). (d) Recorte da Figura 6.17 (b) com somente informações ópticas de SH, mostrando regiões de camadas pares (2C) com intensidade de SH nula, e regiões com monocamadas ímpares (1C e 3C).

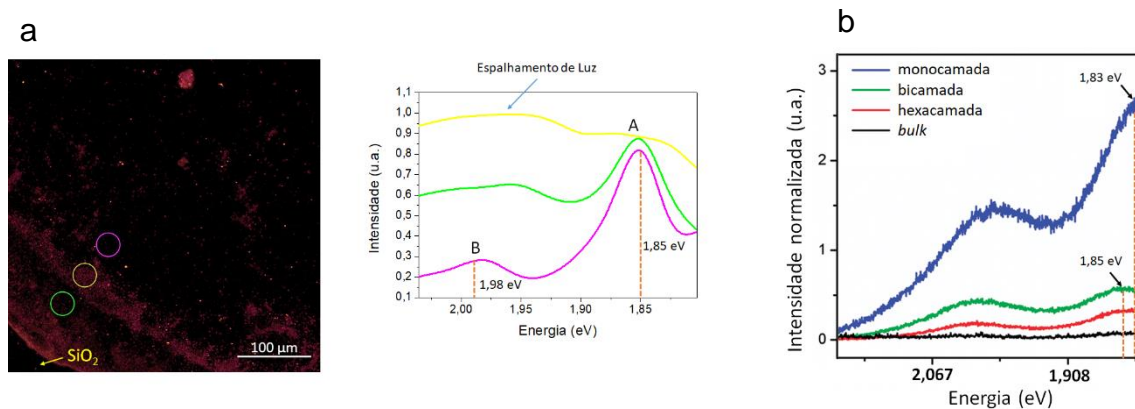


Fonte: (a) Zhao et al., 2016 [40]. (b) Elaborado pelo autor.

Estudos do espectro de fluorescência das amostras foi realizado através das análises de CM. Evidenciou-se alta fluorescência nas amostras, indicando grandes quantidades de regiões com poucas camadas de MoS<sub>2</sub>. Análises da Figura 6.18 (a) juntamente com o trabalho de Splendiani e colaboradores (2010) [14], destacado na Figura 6.18 (b), mostram que existem grandes quantidades de regiões que contém uma monocamada para a amostra A (100-0). Isto ocorre provavelmente por duas razões: i) O trabalho de Splendiani e colaboradores [14] apresenta bandas de energia de emissão de 1,83 e 1,85 eV para monocamada e bicamada de MoS<sub>2</sub>, respectivamente, similar aos resultados obtidos para a amostra A (100-0) e; ii) a alta intensidade de FL da amostra A (100-0) é similar a FL da monocamada de MoS<sub>2</sub>. Caso o material estivesse com mais de 6 monocamadas, bandas de fluorescência não seriam detectadas. O espectro da Figuras 6.18 (a-b) foram excitados em 532 e 514 nm, respectivamente. Acredita-

se que a presença de uma a seis monocamadas sobre os *flakes* de MoS<sub>2</sub> potencializa a FL no nanocompósito.

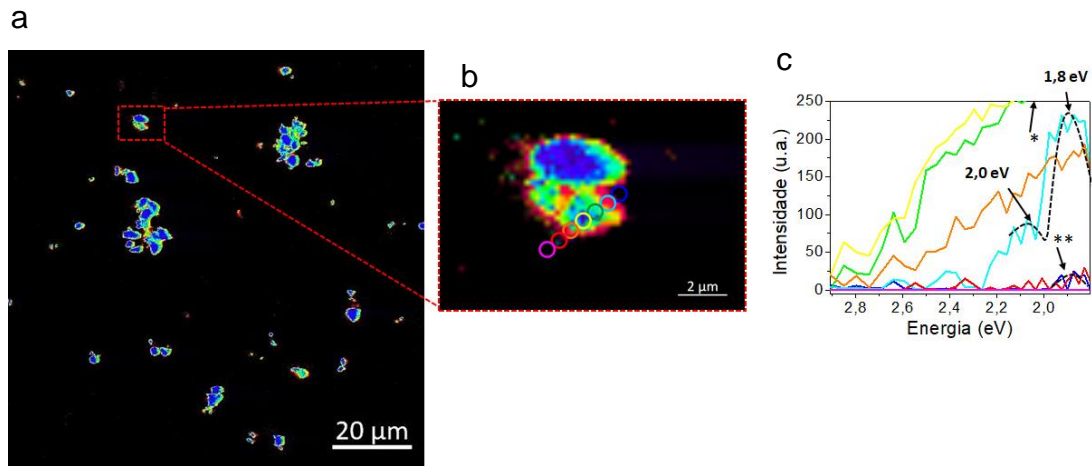
Figura 6.18: (a) Imagem espectral e espectro de fluorescência na periferia amostra A (100-0) depositada em substrato de dióxido de silício excitada em 532 nm. (b) Espectros de fluorescência da monocamada, bicamada, hexacamada e material na forma *bulk* em substrato de dióxido de silício.



Fonte: (a) Elaborado pelo autor. (b) SPLENDIANI et al, 2010 (modificado).

Análises espectrais de CM permitem analisar os espectros de fluorescência e espalhamento de luz em função do lugar geométrico nos *flakes* de MoS<sub>2</sub>. Analisando regiões com alto número de camadas (Figura 6.19 (a)), percebe-se que existem regiões nos *flakes* de MoS<sub>2</sub> com alto índice de espalhamento de luz (Figura 6.19 (b)). De acordo com a literatura [14,15], a intensidade das bandas de fluorescência deverão reduzir consideravelmente em função do número de monocamadas. Os espectros dentro do perímetro dos *flakes* apresentam formato diferente das bandas características de fluorescência anteriores (Figura 6.19 (c)), com desaparecimento da banda de emissão com energia de 2,0 eV por conta do espalhamento de luz, análogo a Figura 6.18 (a).

Figura 6.19: (a) Imagem espectral de CM excitado em 800 nm da amostra A (100-0) no qual existem regiões com alto número de m-MoS<sub>2</sub>. (b) Imagem de um *flake* de MoS<sub>2</sub> da Figura 6.19 (a). (c) Espectros obtidos através da CM para as regiões delimitadas na Figura 6.19 (b) (denominadas com mesma cor). \* Intensidade maior que o limite de detecção do equipamento. \*\* Regiões de intensidade quase indetectáveis, porém semelhantes a banda em torno de 1,8 eV de emissão de fluorescência.



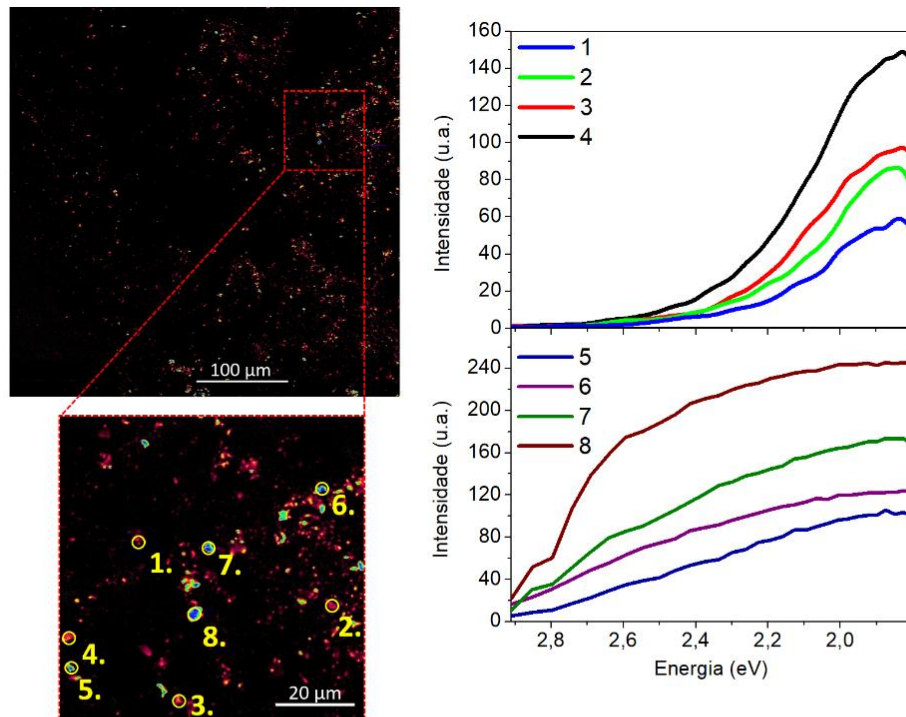
Fonte: Elaborado pelo autor.

Analisando as demais amostras com CNFs uma semelhança considerável com o espectro em laranja da Figura 6.19 (c) é evidenciada. Os resultados sugerem que em média o espalhamento de luz inibe a banda de emissão em torno de 2,0 eV em cada *flake* de MoS<sub>2</sub>-CNFs isoladamente (Figura 6.20 (a)) e em conjunto (Figuras 6.20 (b-c)), independentemente da concentração de CNFs. Todos os espectros da Figura 6.20 apresentam comportamento semelhante ao espectro em laranja da Figura 6.10 (c).

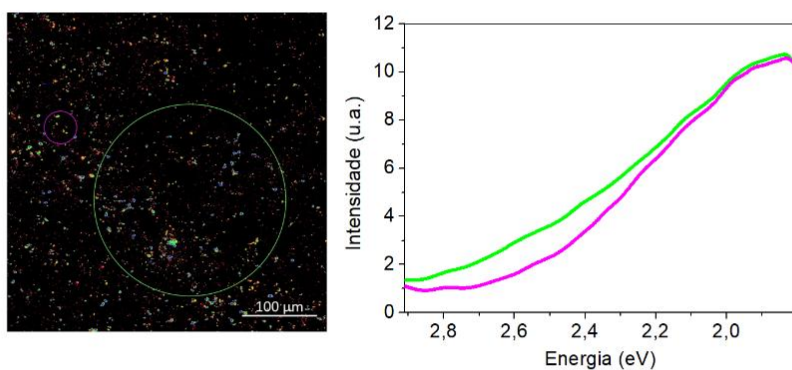


Figura 6.20: (a) Imagens e espectro de emissão de CM da amostra B (90-10), (b) C (80-20) e (c) D (70-30). Todos os espectros (excitados em 800 nm) são semelhantes mesmo diante do aumento da concentração de CNFs e mudança de intensidade.

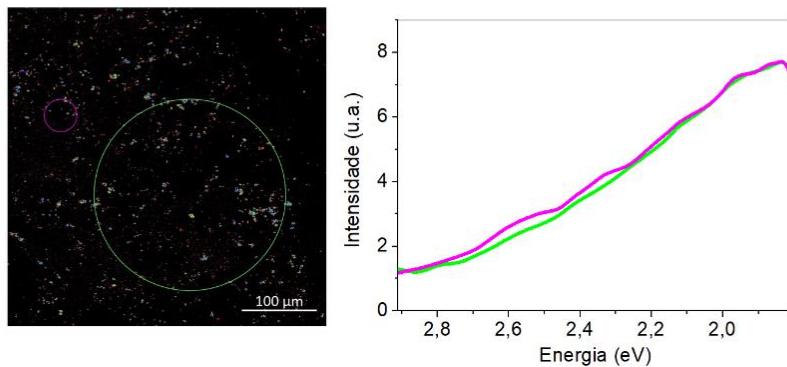
a



b



c



Fonte: Elaborado pelo autor.

## 7. CONSIDERAÇÕES FINAIS

Forte fluorescência foi encontrada nas amostras estudadas, indicando a presença de menos de seis monocamadas de MoS<sub>2</sub> sobre os *flakes*. A quantidade de regiões com fluorescência encontra-se mais acentuada em menores concentrações de CNFs adicionada. Conforme adiciona-se CNFs tem-se a ascensão de regiões com segundo harmônico de maneira superior a FL, indicando a possibilidade de escolha da concentração que melhor se adequa à aplicação óptica desejada mediante mudanças na concentração das CNFs.

Devido a adição de CNFs no material, tem-se o aumento nas bandas de absorção do MoS<sub>2</sub>, semelhantes uma única monocamada de MoS<sub>2</sub>. Acredita-se que isto ocorre porque o efeito das forças de Van der Waals entre as CNFs e MoS<sub>2</sub> reduzem a desorientação dos *flakes* de MoS<sub>2</sub> de acordo com análises de FESEM e AFM. O maior pronunciamento das bandas de MoS<sub>2</sub> na região visível mediante adição de CNFs indica potenciais aplicações em dispositivos fotovoltaicos e fotocatalíticos.

O presente trabalho restringe-se às propriedades ópticas do nanocompósito de m-MoS<sub>2</sub> com CNFs, significando que outras propriedades precisam ser exploradas. Portanto, compreender os mecanismos físicos que governam as propriedades ópticas do nanocompósito e também os processos físico-químicos para obtenção do nanocompósito CNF-MoS<sub>2</sub> é de importância considerável para novas aplicações e propriedades desconhecidas até o presente momento.

## 8. REFERÊNCIAS

- [1] H. Ullah, H.A. Santos, T. Khan, Applications of bacterial cellulose in food, cosmetics and drug delivery, *Cellulose*. 23 (2016) 2291–2314. doi:10.1007/s10570-016-0986-y.
- [2] K. Torvinen, J. Sievänen, T. Hjelt, E. Hellén, Smooth and flexible filler-nanocellulose composite structure for printed electronics applications, *Cellulose*. 19 (2012) 821–829. doi:10.1007/s10570-012-9677-5.
- [3] Y. Ooi, I. Hanasaki, D. Mizumura, Y. Matsuda, Suppressing the coffee-ring effect of colloidal droplets by dispersed cellulose nanofibers, *Sci. Technol. Adv. Mater.* 18 (2017) 316–324. doi:10.1080/14686996.2017.1314776.
- [4] Y. Li, H. Zhu, F. Shen, J. Wan, X. Han, J. Dai, H. Dai, L. Hu, Highly Conductive Microfiber of Graphene Oxide Templated Carbonization of Nanofibrillated Cellulose, *Adv. Funct. Mater.* 24 (2014) 7366–7372. doi:10.1002/adfm.201402129.
- [5] B.S. Kaith, H. Mittal, R. Jindal, M. Maiti, S. Kalia, Environment Benevolent Biodegradable Polymers: Synthesis, Biodegradability, and Applications, in: S. Kalia, B.S. Kaith, I. Kaur (Eds.), *Cellul. Fibers Bio- Nano-Polym. Compos.*, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 2011: pp. 425–451. doi:10.1007/978-3-642-17370-7\_16.
- [6] J. Yin, X. Li, J. Yu, Z. Zhang, J. Zhou, W. Guo, Generating electricity by moving a droplet of ionic liquid along graphene, *Nat. Nanotechnol.* 9 (2014) 378–383. doi:10.1038/nnano.2014.56.
- [7] F. Traversi, C. Raillon, S.M. Benameur, K. Liu, S. Khlybov, M. Tosun, D. Krasnozhan, A. Kis, A. Radenovic, Detecting the translocation of DNA through a nanopore using graphene nanoribbons, *Nat. Nanotechnol.* 8 (2013) 939–945. doi:10.1038/nnano.2013.240.
- [8] Y. Tu, M. Lv, P. Xiu, T. Huynh, M. Zhang, M. Castelli, Z. Liu, Q. Huang, C. Fan, H. Fang, R. Zhou, Destructive extraction of phospholipids from *Escherichia coli* membranes by graphene nanosheets, *Nat. Nanotechnol.* 8 (2013) 594–601. doi:10.1038/nnano.2013.125.



- [9] S. Manzeli, D. Ovchinnikov, D. Pasquier, O.V. Yazyev, A. Kis, 2D transition metal dichalcogenides, *Nat. Rev. Mater.* 2 (2017) 17033. doi:10.1038/natrevmats.2017.33.
- [10] M. Chhowalla, H.S. Shin, G. Eda, L.-J. Li, K.P. Loh, H. Zhang, The chemistry of two-dimensional layered transition metal dichalcogenide nanosheets, *Nat. Chem.* 5 (2013) 263–275. doi:10.1038/nchem.1589.
- [11] C. Zhang, S. Kc, Y. Nie, C. Liang, W.G. Vandenberghe, R.C. Longo, Y. Zheng, F. Kong, S. Hong, R.M. Wallace, K. Cho, Charge Mediated Reversible Metal–Insulator Transition in Monolayer  $\text{MoTe}_2$  and  $\text{W}_{1-x}\text{Mo}_x\text{Te}_2$  Alloy, *ACS Nano.* 10 (2016) 7370–7375. doi:10.1021/acsnano.6b00148.
- [12] J.S. Ponraj, Z.-Q. Xu, S.C. Dhanabalan, H. Mu, Y. Wang, J. Yuan, P. Li, S. Thakur, M. Ashrafi, K. Mccoubrey, Y. Zhang, S. Li, H. Zhang, Q. Bao, Photonics and optoelectronics of two-dimensional materials beyond graphene, *Nanotechnology.* 27 (2016) 462001. doi:10.1088/0957-4484/27/46/462001.
- [13] W. Choi, N. Choudhary, G.H. Han, J. Park, D. Akinwande, Y.H. Lee, Recent development of two-dimensional transition metal dichalcogenides and their applications, *Mater. Today.* 20 (2017) 116–130. doi:10.1016/j.mattod.2016.10.002.
- [14] A. Splendiani, L. Sun, Y. Zhang, T. Li, J. Kim, C.-Y. Chim, G. Galli, F. Wang, Emerging Photoluminescence in Monolayer  $\text{MoS}_2$ , *Nano Lett.* 10 (2010) 1271–1275. doi:10.1021/nl903868w.
- [15] G. Eda, H. Yamaguchi, D. Voiry, T. Fujita, M. Chen, M. Chhowalla, Photoluminescence from Chemically Exfoliated  $\text{MoS}_2$ , *Nano Lett.* 11 (2011) 5111–5116. doi:10.1021/nl201874w.
- [16] W.-T. Hsu, Z.-A. Zhao, L.-J. Li, C.-H. Chen, M.-H. Chiu, P.-S. Chang, Y.-C. Chou, W.-H. Chang, Second Harmonic Generation from Artificially Stacked Transition Metal Dichalcogenide Twisted Bilayers, *ACS Nano.* 8 (2014) 2951–2958. doi:10.1021/nn500228r.
- [17] F.A. Rasmussen, K.S. Thygesen, Computational 2D Materials Database: Electronic Structure of Transition-Metal Dichalcogenides and Oxides, *J. Phys. Chem. C.* 119 (2015) 13169–13183. doi:10.1021/acs.jpcc.5b02950.

- [18] B. Radisavljevic, A. Radenovic, J. Brivio, V. Giacometti, A. Kis, Single-layer MoS<sub>2</sub> transistors, *Nat. Nanotechnol.* 6 (2011) 147–150.  
doi:10.1038/nnano.2010.279.
- [19] S. Ghatak, A.N. Pal, A. Ghosh, Nature of Electronic States in Atomically Thin MoS<sub>2</sub> Field-Effect Transistors, *ACS Nano.* 5 (2011) 7707–7712.  
doi:10.1021/nn202852j.
- [20] Y. Yoon, K. Ganapathi, S. Salahuddin, How Good Can Monolayer MoS<sub>2</sub> Transistors Be?, *Nano Lett.* 11 (2011) 3768–3773.  
doi:10.1021/nl2018178.
- [21] F. Wypych, Dissulfeto de molibdênio, um material funcional e surpreendente: doze anos depois, *Quím. Nova.* (2014). doi:10.5935/0100-4042.20140150.
- [22] P. Joensen, R.F. Frindt, S.R. Morrison, (Received January 27, 1986; Communicated by A. Wold), 21 (1986) 457–461.
- [23] P. Joensen, E.D. Crozier, N. Alberding, R.F. Frindt, A study of single-layer and restacked MoS<sub>2</sub> by X-ray diffraction and X-ray absorption spectroscopy, *J. Phys. C Solid State Phys.* 20 (1987) 4043–4053.  
doi:10.1088/0022-3719/20/26/009.
- [24] A.K. Geim, K.S. Novoselov, The rise of graphene, *Nat. Mater.* 6 (2007) 183–191.
- [25] D.C. Elias, E.S. Alves, F. Plentz, K. Novoselov, Universidade Federal de Minas Gerais Instituto de Ciências Exatas Departamento de Física, Tese de Doutorado, Universidade Federal de Minas Gerais, 2009.
- [26] A.K. Geim, Random Walk to Graphene, (2010) 70–95.
- [27] H. Kim, A.A. Abdala, C.W. Macosko, Graphene/Polymer Nanocomposites, *Macromolecules.* 43 (2010) 6515–6530.  
doi:10.1021/ma100572e.
- [28] D. Akinwande, C.J. Brennan, J.S. Bunch, P. Egberts, J.R. Felts, H. Gao, R. Huang, J.-S. Kim, T. Li, Y. Li, K.M. Liechti, N. Lu, H.S. Park, E.J. Reed, P. Wang, B.I. Yakobson, T. Zhang, Y.-W. Zhang, Y. Zhou, Y. Zhu, A review on mechanics and mechanical properties of 2D materials—Graphene and beyond, *Extreme Mech. Lett.* 13 (2017) 42–77.  
doi:10.1016/j.eml.2017.01.008.

- [29] J.E.D.V. Segundo, E.O. Vilar, Grafeno Uma revisão sobre propriedades, mecanismos de produção e potenciais aplicações em sistemas energéticos, *Rev. Eletrônica Mater. E Process.* 11 (2016) 54–57.
- [30] E. Pop, V. Varshney, A.K. Roy, Thermal properties of graphene: Fundamentals and applications, *MRS Bull.* 37 (2012) 1273–1281. doi:10.1557/mrs.2012.203.
- [31] N.J.F. Reina, Estrutura eletrônica em materiais bidimensionais: dicalcogenetos de metal de transição (TMDs) e bicamada de sílica (SiO<sub>2</sub>), Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de Minas Gerais, 2016.
- [32] N.W. Ashcroft, N.D. Mermim, *Solid State Physics*, Philadelphia, Pa. : Saunders College, 1976.
- [33] C. Kittel, *Introdução a física do estado sólido*, LTC, Rio de Janeiro, 2013.
- [34] E. HECHT, *Óptica*, Fundação Calouste Gulbenkian, Lisboa, 2002.
- [35] P.A. Franken, A.E. Hill, C.W. Peters, G. Weinreich, Generation of Optical Harmonics, *Phys. Rev. Lett.* 7 (1961) 118–119. doi:10.1103/PhysRevLett.7.118.
- [36] A.T.R. Williams, *An introduction to fluorescence spectroscopy*, Perkin-Elmer, 1981.
- [37] S. Shashkova, M.C. Leake, Single-molecule fluorescence microscopy review: shedding new light on old problems, *Biosci. Rep.* 37 (2017) BSR20170031. doi:10.1042/BSR20170031.
- [38] A.L. Fussell, A. Isomäki, C.J. Strachan, Nonlinear Optical Imaging – Introduction and Pharmaceutical Applications, *Am. Pharm. Rev.* (2013) 15.
- [39] Q.H. Wang, K. Kalantar-Zadeh, A. Kis, J.N. Coleman, M.S. Strano, Electronics and optoelectronics of two-dimensional transition metal dichalcogenides, *Nat. Nanotechnol.* 7 (2012) 699–712. doi:10.1038/nnano.2012.193.
- [40] M. Zhao, Z. Ye, R. Suzuki, Y. Ye, H. Zhu, J. Xiao, Y. Wang, Y. Iwasa, X. Zhang, Atomically phase-matched second-harmonic generation in a 2D crystal, *Light Sci. Appl.* 5 (2016) e16131–e16131. doi:10.1038/lsa.2016.131.

- [41] S. Yan, W. Qiao, X. He, X. Guo, L. Xi, W. Zhong, Y. Du, Enhancement of magnetism by structural phase transition in MoS<sub>2</sub>, *Appl. Phys. Lett.* 106 (2015) 012408. doi:10.1063/1.4905656.
- [42] R.G. Dickinson, L. Pauling, The crystal structure of molybdenite, *J. Am. Chem. Soc.* 45 (1923) 1466–1471. doi:10.1021/ja01659a020.
- [43] P.F.A. Braga, Caracterização e beneficiamento da molibdenita da região de campo formoso – BA, Tese de Doutorado, Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, 2013.
- [44] A. Savan, E. Pflüger, P. Voumard, A. Schröer, M. Simmonds, Modern solid lubrication: Recent developments and applications of MoS<sub>2</sub>, *Lubr. Sci.* 12 (2000) 185–203. doi:10.1002/lis.3010120206.
- [45] J.A. Martins, Aplicação e caracterização de poucas camadas de Dissulfeto de Molibidênio na produção de transistores de efeito de campo, Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de Minas Gerais, 2012.
- [46] R. Hao, A.A. Tedstone, D.J. Lewis, C.P. Warrens, K.R. West, P. Howard, S. Gaemers, S.J. Dillon, P. O'Brien, Property Self-Optimization During Wear of MoS<sub>2</sub>, *ACS Appl. Mater. Interfaces.* 9 (2017) 1953–1958. doi:10.1021/acsami.6b13802.
- [47] G.D.S. Pereira, Síntese, caracterização e avaliação catalítica de catalizadores mássicos de Mo-Nb para a redução do enxofre de óleo diesel, Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de Alfenas, 2016.
- [48] H.S. Lee, S.-W. Min, Y.-G. Chang, M.K. Park, T. Nam, H. Kim, J.H. Kim, S. Ryu, S. Im, MoS<sub>2</sub> Nanosheet Phototransistors with Thickness-Modulated Optical Energy Gap, *Nano Lett.* 12 (2012) 3695–3700. doi:10.1021/nl301485q.
- [49] Q. Zhang, W. Bao, A. Gong, T. Gong, D. Ma, J. Wan, J. Dai, J.N. Munday, J.-H. He, L. Hu, D. Zhang, A highly sensitive, highly transparent, gel-gated MoS<sub>2</sub> phototransistor on biodegradable nanopaper, *Nanoscale.* 8 (2016) 14237–14242. doi:10.1039/C6NR01534D.
- [50] R.S. Sundaram, M. Engel, A. Lombardo, R. Krupke, A.C. Ferrari, P. Avouris, M. Steiner, Electroluminescence in Single Layer MoS<sub>2</sub>, *Nano Lett.* 13 (2013) 1416–1421. doi:10.1021/nl400516a.

- [51] J. Feng, X. Qian, C.-W. Huang, J. Li, Strain-engineered artificial atom as a broad-spectrum solar energy funnel, *Nat. Photonics*. 6 (2012) 866–872. doi:10.1038/nphoton.2012.285.
- [52] M. Fontana, T. Deppe, A.K. Boyd, M. Rinzan, A.Y. Liu, M. Paranjape, P. Barbara, Electron-hole transport and photovoltaic effect in gated MoS<sub>2</sub> Schottky junctions, *Sci. Rep.* 3 (2013). doi:10.1038/srep01634.
- [53] M. Remskar, Z. Skraba, R. Sanjinés, F. Lévy, MoS<sub>2</sub> AND WS<sub>2</sub> NANOTUBES ALLOYED WITH GOLD AND SILVER, *Surf. Rev. Lett.* 06 (1999) 1283–1287. doi:10.1142/S0218625X9900144X.
- [54] A. Rothschild, J. Sloan, R. Tenne, Growth of WS<sub>2</sub> Nanotubes Phases, *J. Am. Chem. Soc.* 122 (2000) 5169–5179. doi:10.1021/ja994118v.
- [55] R. Tenne, Fullerene-like materials and nanotubes from inorganic compounds with a layered (2-D) structure, *Colloids Surf. Physicochem. Eng. Asp.* 208 (2002) 83–92. doi:10.1016/S0927-7757(02)00104-8.
- [56] Y. Feldman, G.L. Frey, M. Homyonfer, V. Lyakhovitskaya, L. Margulis, H. Cohen, G. Hodes, J.L. Hutchison, R. Tenne, Bulk Synthesis of Inorganic Fullerene-like MS<sub>2</sub> (M = Mo, W) from the Respective Trioxides and the Reaction Mechanism, *J. Am. Chem. Soc.* 118 (1996) 5362–5367. doi:10.1021/ja9602408.
- [57] A. Zak, Y. Feldman, V. Lyakhovitskaya, G. Leitius, R. Popovitz-Biro, E. Wachtel, H. Cohen, S. Reich, R. Tenne, Alkali Metal Intercalated Fullerene-Like MS<sub>2</sub> (M = W, Mo) Nanoparticles and Their Properties, *J. Am. Chem. Soc.* 124 (2002) 4747–4758. doi:10.1021/ja012060q.
- [58] S. Bertolazzi, D. Krasnozhon, A. Kis, Nonvolatile Memory Cells Based on MoS<sub>2</sub> /Graphene Heterostructures, *ACS Nano*. 7 (2013) 3246–3252. doi:10.1021/nn3059136.
- [59] J. Klinovaja, D. Loss, Spintronics in MoS<sub>2</sub> monolayer quantum wires, *Phys. Rev. B*. 88 (2013). doi:10.1103/PhysRevB.88.075404.
- [60] S.W. Han, Y.H. Hwang, S.-H. Kim, W.S. Yun, J.D. Lee, M.G. Park, S. Ryu, J.S. Park, D.-H. Yoo, S.-P. Yoon, S.C. Hong, K.S. Kim, Y.S. Park, Controlling Ferromagnetic Easy Axis in a Layered MoS<sub>2</sub> Single Crystal, *Phys. Rev. Lett.* 110 (2013). doi:10.1103/PhysRevLett.110.247201.

- [61] J.J. Hu, J.E. Bultman, C. Muratore, B.S. Phillips, J.S. Zabinski, A.A. Voevodin, Tribological properties of pulsed laser deposited Mo–S–Te composite films at moderate high temperatures, *Surf. Coat. Technol.* 203 (2009) 2322–2327. doi:10.1016/j.surfcoat.2009.02.057.
- [62] Q. Lu, Y. Yu, Q. Ma, B. Chen, H. Zhang, 2D Transition-Metal-Dichalcogenide-Nanosheet-Based Composites for Photocatalytic and Electrochemical Hydrogen Evolution Reactions, *Adv. Mater.* 28 (2016) 1917–1933. doi:10.1002/adma.201503270.
- [63] K. Chang, X. Hai, J. Ye, Transition Metal Disulfides as Noble-Metal-Alternative Co-Catalysts for Solar Hydrogen Production, *Adv. Energy Mater.* 6 (2016) 1502555. doi:10.1002/aenm.201502555.
- [64] C. Zhu, Z. Zeng, H. Li, F. Li, C. Fan, H. Zhang, Single-Layer MoS<sub>2</sub> -Based Nanoprobes for Homogeneous Detection of Biomolecules, *J. Am. Chem. Soc.* 135 (2013) 5998–6001. doi:10.1021/ja4019572.
- [65] H. Terrones, E.D. Corro, S. Feng, J.M. Poumirol, D. Rhodes, D. Smirnov, N.R. Pradhan, Z. Lin, M.A.T. Nguyen, A.L. Elías, T.E. Mallouk, L. Balicas, M.A. Pimenta, M. Terrones, New First Order Raman-active Modes in Few Layered Transition Metal Dichalcogenides, *Sci. Rep.* 4 (2015). doi:10.1038/srep04215.
- [66] K.K. Kam, B.A. Parkinson, Detailed Photocurrent Spectroscopy of the Semiconducting Group V I Transition Metal Dichalcogenides, *J Phys Chem.* 86 (1982) 463–467.
- [67] J. Kopaczek, M.P. Polak, P. Scharoch, K. Wu, B. Chen, S. Tongay, R. Kudrawiec, Direct optical transitions at K- and H-point of Brillouin zone in bulk MoS<sub>2</sub>, MoSe<sub>2</sub>, WS<sub>2</sub>, and WSe<sub>2</sub>, *J. Appl. Phys.* 119 (2016) 235705. doi:10.1063/1.4954157.
- [68] K.F. Mak, C. Lee, J. Hone, J. Shan, T.F. Heinz, Atomically Thin MoS<sub>2</sub>: A New Direct-Gap Semiconductor, *Phys. Rev. Lett.* 105 (2010). doi:10.1103/PhysRevLett.105.136805.
- [69] M.D.S. Caldeira, Produção de nanocompósito utilizando diferentes fontes de celulose como reforço, *Dissertação de Mestrado, Universidade Estadual Paulista “Julio de Mesquita Filho,”* 2013.

- [70] T.L. Brown, H.E. Lemay, B.B. Bursten, *Química: a ciência central*, 9th ed., Prentice Hall, São Paulo, 2005.
- [71] S. Galland, R.L. Andersson, M. Salajková, V. Ström, R.T. Olsson, L.A. Berglund, Cellulose nanofibers decorated with magnetic nanoparticles – synthesis, structure and use in magnetized high toughness membranes for a prototype loudspeaker, *J. Mater. Chem. C*. 1 (2013) 7963. doi:10.1039/c3tc31748j.
- [72] A.J. Menezes, *Preparação e caracterização de sistema bifásico mono-componente (SBM) a partir da reação de oxipropilação de fibras celulósicas de amido*, Tese de Doutorado, Universidade de São Paulo, 2007.
- [73] Home | 3DChem.com - Chemistry, Structures & 3D Molecules, (n.d.). <http://3dchem.com/> (accessed October 28, 2018).
- [74] D. de J. Silva, M.L.O. Almeida, *Nanocristais de celulose*, *O Pap.* 70 (2009) 34 –52.
- [75] G. Chinga-Carrasco, Cellulose fibers, nanofibrils and microfibrils: The morphological sequence of MFC components from a plant physiology and fibre technology point of view, *Nanoscale Res. Lett.* 6 (2011) 1–7.
- [76] S.F. de Souza, *Obtenção de nanofibrilas de curauá e aplicação como reforço em compósitos baseados em PVA*, Dissertação de Mestrado, Universidade Estadual Paulista “Julio de Mesquita Filho,” 2010.
- [77] S. Li, L. Bashline, L. Lei, Y. Gu, *Cellulose Synthesis and Its Regulation*, *Arab. Book.* 12 (2014) e0169. doi:10.1199/tab.0169.
- [78] K.Y. Lee, T. Tammelin, H. Kiiskinen, K. Schulfter, Nano-fibrilated cellulose vc bacterial cellulose: reinforcing ability of nanocelulose obtained top-down ou bottom up, in: Venice, Italy, 2012: p. Venice.
- [79] C. Jia, C. Chen, Y. Kuang, K. Fu, Y. Wang, Y. Yao, S. Kronthal, E. Hitz, J. Song, F. Xu, B. Liu, L. Hu, From Wood to Textiles: Top-Down Assembly of Aligned Cellulose Nanofibers, *Adv. Mater.* 30 (2018) 1801347. doi:10.1002/adma.201801347.
- [80] V. de Macedo, A. Lavoratti, M.V.G. Zimmermann, L.C. Scienza, A.J. Zattera, *Estudo da degradação de nanofibra de celulose por fibrilação mecânica*, 13ª Congr. Bras. Polímeros. (2015) 6.

- [81] B.S. de A. Silva, Tratamento a plasma de nanofibrilas de celulose para aplicação em compósitos, Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de São Carlos, 2017.
- [82] S. Bandyopadhyay-Ghosh, S.B. Ghosh, M. Sain, The use of biobased nanofibres in composites, in: *Biofiber Reinf. Compos. Mater.*, Elsevier, 2015: pp. 571–647. doi:10.1533/9781782421276.5.571.
- [83] N.M. José, L.A.S. de A. Prado, Materiais híbridos orgânico-inorgânicos: preparação e algumas aplicações, *Quím. Nova.* 28 (2005) 281–288. doi:10.1590/S0100-40422005000200020.
- [84] W.F. Smith, *Princípios de ciência e engenharia de materiais*, 3rd ed., McGraw-Hill, 1998.
- [85] J.I. Margem, Estudo das características estruturais e propriedades de compósitos poliméricos reforçados com fibras de malva, Tese de Doutorado, Universidade Estadual do Norte Fluminense, 2013.
- [86] W.D. Callister, *Ciência e engenharia dos materiais: uma introdução*, 7th ed., LTC, 2008.
- [87] F.L. Neto, L.C. Pardini, *Compósitos Estruturais*, 1st ed., Blucher, São Paulo, 2006.
- [88] A.M.F.M. Ventura, Os compósitos e a sua aplicação na reabilitação de estruturas metálicas, *Ciênc. Tecnol. Mater.* 21 (2009) 10–19.
- [89] UV-Vis Absorption Spectroscopy, (n.d.).  
[http://faculty.sdmiramar.edu/fgarces/labmatters/instruments/uv\\_vis/cary50.htm](http://faculty.sdmiramar.edu/fgarces/labmatters/instruments/uv_vis/cary50.htm) (accessed October 28, 2018).
- [90] J. Lee, *Bioluminescence, the Nature of the Light*, 3rd ed., Atheneum, 2014.
- [91] B.A. Dedavid, C.I. Gomes, G. Machado, *Microscopia Eletrônica de Varredura: Aplicações e preparação de amostras*, 1st ed., EDIPUCRS, Porto Alegre, 2007.
- [92] D.R.G. Larrudé, Incorporação de Fósforo em Nanotubos de Carbono de Paredes Múltiplas, Tese de Doutorado, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, 2011.
- [93] A.H.M.A. Billah, Investigation of multiferroic and photocatalytic properties of Li doped BiFeO<sub>3</sub> nanoparticles prepared by ultrasonication,



- Dissertação de Mestrado, Bangladesh University of Engineering and Technology, 2016.
- [94] T.C. Paradella, M.A. Bottino, Scanning Electron Microscopy in modern dentistry research, *Braz. Dent. Sci.* 15 (2012).  
doi:10.14295/bds.2012.v15i2.798.
- [95] T.C. Barbosa, Emissão de Elétrons por Efeito de Campo em Dispositivos de Grafeno, Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de Minas Gerais, 2012.
- [96] T. Roychowdhury, Investigation on the electrical and electrochemical properties of conducting polymer coated aCNT- bismuth ferrite nanocomposites, Dissertação de Mestrado, Faculty of Engineering & Technology Jadavpur University, 2015. doi:10.13140/rg.2.1.1233.7768.
- [97] M.P. Paschetto, Estudo do fenômeno de emissão de elétrons por campo elétrico em nanotubos de carbono, Dissertação de Mestrado, Universidade de Campinas, 2008.
- [98] G. Meyer, N.M. Amer, Erratum: Novel optical approach to atomic force microscopy [*Appl. Phys. Lett.* 53, 1045 (1988)], *Appl. Phys. Lett.* 53 (1988) 2400–2402. doi:10.1063/1.100425.
- [99] R.H. Longaresi, Formação de estruturas submicrométricas auto-organizadas de copolímeros sobre substratos sólidos e aplicações em litografia, Dissertação de Mestrado, Universidade de São Paulo, 2008.
- [100] F.J. Giessibl, Advances in atomic force microscopy, *Rev Mod Phys.* 75 (2003) 949–983.
- [101] M. Rief, F. Oesterhert, B. Heymann, H.E. Gaub, Single molecule force spectroscopy on polysaccharides by atomic force microscopy, *J Am. Chem. Soc.* 122 (2000) 5169–5179.
- [102] P. Gould, Lithography: rewriting the rules, *Mater. Today.* 6 (2003) 34–39.  
doi:10.1016/S1369-7021(03)00532-7.
- [103] F. de L. Leite, Caracterização de forças de adesão em materiais utilizando a microscopia de força atômica, Dissertação de Mestrado, Universidade de São Paulo, 2002.
- [104] R. Pecora, Dynamic light scattering measurement of nanometer particles in liquids, 2 (2000) 123–131.

- [105] E.H.M. Sakho, E. Allahyari, O.S. Oluwafemi, S. Thomas, N. Kalarikkal, Dynamic Light Scattering (DLS), in: *Therm. Rheol. Meas. Tech. Nanomater. Charact.*, Elsevier, 2017: pp. 37–49. doi:10.1016/B978-0-323-46139-9.00002-5.
- [106] W.I. Goldberg, Dynamic light scattering, *Am J Phys.* (1999) 1152–1160.
- [107] B. Salopek, D. Krasi, S. Filipovi, Measurement and application of Zeta-Potential, 4 (1992) 147–151.
- [108] J.D. Clogston, A.K. Patri, Zeta Potential Measurement, in: S.E. McNeil (Ed.), *Charact. Nanoparticles Intend. Drug Deliv.*, Humana Press, Totowa, NJ, 2011: pp. 63–70. doi:10.1007/978-1-60327-198-1\_6.
- [109] A. Sze, D. Erickson, L. Ren, D. Li, Zeta-potential measurement using the Smoluchowski equation and the slope of the current–time relationship in electroosmotic flow, *J. Colloid Interface Sci.* 261 (2003) 402–410. doi:10.1016/S0021-9797(03)00142-5.
- [110] P. Leroy, C. Tournassat, M. Bizi, Influence of surface conductivity on the apparent zeta potential of TiO<sub>2</sub> nanoparticles, *J. Colloid Interface Sci.* 356 (2011) 442–453. doi:10.1016/j.jcis.2011.01.016.
- [111] S. Honary, F. Zahir, Effect of Zeta Potential on the Properties of Nano-Drug Delivery Systems - A Review (Part 1), *Trop. J. Pharm. Res.* 12 (2013). doi:10.4314/tjpr.v12i2.19.
- [112] L. Svarovsky, *Solid-Liquid Separation*, 4th ed., Butterworth Heinemann, 2000.
- [113] D.A. Skoog, F.J. Holler, S.R. Crouch, *Principles of instrumental analysis*, Thomson Brooks/Cole, 2007.
- [114] A. Nwaneshiudu, C. Kuschal, F.H. Sakamoto, R. Rox Anderson, K. Schwarzenberger, R.C. Young, Introduction to Confocal Microscopy, *J. Invest. Dermatol.* 132 (2012) 1–5. doi:10.1038/jid.2012.429.
- [115] R.A. Mortara, A.B. Melo, B.R. Lima, C.C. Pessoa, C.M.O. Toqueiro, D. Bahia, É.R. de A. Ferreira, F. Real, P.V. Florentino, *Microscopia Confocal Aplicada às Ciências Biológicas Básicas, Biotecnologia Aplicada à Saúde*, 2015.
- [116] L. Majlof, P.-O. Forsgren, Confocal Microscopy: Important Considerations for Accurate Imaging, 70 (1993) 79–95.

- [117] C. Backes, D. Hanlon, B.M. Szydłowska, A. Harvey, R.J. Smith, T.M. Higgins, J.N. Coleman, Preparation of Liquid-exfoliated Transition Metal Dichalcogenide Nanosheets with Controlled Size and Thickness: A State of the Art Protocol, *J. Vis. Exp.* (2016). doi:10.3791/54806.
- [118] Y. Li, H. Zhu, F. Shen, J. Wan, S. Lacey, Z. Fang, H. Dai, L. Hu, Nanocellulose as green dispersant for two-dimensional energy materials, *Nano Energy*. 13 (2015) 346–354. doi:10.1016/j.nanoen.2015.02.015.
- [119] A.K. Mishra, K.V. Lakshmi, L. Huang, Eco-friendly synthesis of metal dichalcogenides nanosheets and their environmental remediation potential driven by visible light, *Sci. Rep.* 5 (2015). doi:10.1038/srep15718.
- [120] B. Visic, R. Dominko, M. Gunde, N. Hauptman, S.D. Skapin, M. Remskar, Optical properties of exfoliated MoS<sub>2</sub> coaxial nanotubes - analogues of graphene, *Nanoscale Res. Lett.* 6 (2011) 593. doi:10.1186/1556-276X-6-593.
- [121] L.M. Malard, T.V. Alencar, A.P.M. Barboza, K.F. Mak, A.M. de Paula, Observation of Intense Second Harmonic Generation from MoS<sub>2</sub> Atomic Crystals, *Phys. Rev. B.* 87 (2013). doi:10.1103/PhysRevB.87.201401.
- [122] X. Lin, Y. Liu, K. Wang, C. Wei, W. Zhang, Y. Yan, Y.J. Li, J. Yao, Y.S. Zhao, Two-Dimensional Pyramid-like WS<sub>2</sub> Layered Structures for Highly Efficient Edge Second-Harmonic Generation, *ACS Nano*. 12 (2018) 689–696. doi:10.1021/acsnano.7b07823.
- [123] Y. Gong, Z. Lin, G. Ye, G. Shi, S. Feng, Y. Lei, A.L. Elías, N. Perea, R. Vajtai, H. Terrones, Z. Liu, M. Terrones, P.M. Ajayan, Te-Assisted Low-Temperature Synthesis of MoS<sub>2</sub> and WS<sub>2</sub> Monolayers, *ACS Nano*. 26 (2015) 1–18.
- [124] P. Tonndorf, R. Schmidt, P. Böttger, X. Zhang, J. Börner, A. Liebig, M. Albrecht, C. Kloc, O. Gordan, D.R.T. Zahn, S. Michaelis de Vasconcellos, R. Bratschitsch, Photoluminescence emission and Raman response of monolayer MoS<sub>2</sub>, MoSe<sub>2</sub>, and WSe<sub>2</sub>, *Opt. Express*. 21 (2013) 4908. doi:10.1364/OE.21.004908.