

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS

CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DA TERRA

DEPARTAMENTO DE QUÍMICA

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

METODOLOGIAS DE SÍNTESES DE NANOESTRUTURAS DE DISSULFETO DE MOLIBDÊNIO (MoS_2) VIA ROTAS *TOP-DOWN* *E BOTTOM-UP* E APLICAÇÕES PARA REMEDIAÇÃO AMBIENTAL

RODRIGO SCHNEIDER*

TESE APRESENTADA COMO
PARTE DOS REQUISITOS PARA
A OBTENÇÃO DO TÍTULO DE
DOUTOR EM CIÊNCIAS, ÁREA
DE CONCENTRAÇÃO: FÍSICO-
QUÍMICA.

ORIENTADOR: DANIEL SOUZA CORREA

* Bolsista Fapesp (18/18468-2)

Ex-Bolsista CAPES (9 meses) (141107/2018-9)

SÃO CARLOS

2022



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS

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

Folha de Aprovação

Defesa de Tese de Doutorado do candidato Rodrigo Schneider, realizada em 28/11/2022.

Comissão Julgadora:

Prof. Dr. Daniel Souza Correa (EMBRAPA)

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

Profa. Dra. Rafaela Cristina Sanfelice (UNIFAL - MG)

Prof. Dr. Flavio Makoto Shimizu (LNNano)

Prof. Dr. Luiz Henrique Capparelli Mattoso (EMBRAPA)

O Relatório de Defesa assinado pelos membros da Comissão Julgadora encontra-se arquivado junto ao Programa de Pós-Graduação em Química.

*Chega de chorar
Você já sofreu demais, agora chega
Chega de achar que tudo se acabou
Pode a dor uma noite durar
Mas um novo dia sempre vai raiar
E quando menos esperar, clareou
Clareou, ô, ô, ô, ô...*

Clareou

(Trecho da música)

Compositores: Rodrigo Leite / Serginho Meriti)

AGRADECIMENTOS

À minha mãe e ao meu pai que mesmo de longe me apoiaram e me deram totais condições para que eu pudesse dar continuidade à minha carreira acadêmica. Imensa gratidão pelos valores transferidos a minha pessoa, como a resiliência, a compaixão, a compreensão e a honestidade.

Ao meu irmão, Ricardo Schneider que fez eu me interessar pela pesquisa, me incentivar e me inspirar sempre durante esses anos, me fazendo questionar dia-a-dia sobre o papel de um pesquisador na sociedade e na universidade. A Jennifer, minha cunhada, que sempre esteve ao lado do Ricardo e me incentivou minhas decisões.

A Gabriela, por todo apoio as minhas decisões, pela paciência e pela companhia perfeita para dividir momentos especiais de minha vida. Por ser compreensível quanto as minhas idas ao laboratório de final de semana, me alegrando nos momentos difíceis, pela leveza de suas palavras e atitudes.

Ao meu orientador Daniel Souza Correa, pelo tratamento respeitoso e por incentivar os alunos em suas pesquisas, dando-lhes condições de prover o seu melhor, sempre com respeito, simplicidade e profissionalismo. Também pela atenção, pela compreensão, pelo tempo e pela dedicação durante esses quase cinco anos de desenvolvimento do projeto de doutorado.

Aos demais membros e ex-membros do grupo de pesquisa coordenado pelo Daniel: Murilo, Augusto, Rafaela André, Kelcilene, Luiza, Paulo, Ana, Tamires e também em especial a Wânia que me apresentou as propriedades e características do material MoS₂, objeto principal de estudo do projeto.

Ao espaço físico e infraestrutura oferecidas pela Embrapa Instrumentação de São Carlos. A todo suporte dado pelas diferentes equipes que trabalham na Embrapa Instrumentação, desde o setor de gerenciamento financeiro, de contratos até o setor de limpeza, mas em especial, meu agradecimento aos técnicos laboratoriais (Adriana, Ana, Joana, Silviane, Viviane, Paulo, Marcio, Alice e demais).

A Universidade Federal de São Carlos (UFSCar) e ao Departamento de Química da UFSCar que me oportunizaram a condução e realização deste projeto de doutorado. A todos os professores que fizeram parte da minha formação acadêmica e aos membros associados e não associados do programa de Pós-Graduação em Química. Também aos professores de outras áreas da Química e de outros Departamentos, dos quais tive a oportunidade de aprender durante a assistência a seminários, congressos e bancas.

A agência de fomento CAPES pelo financiamento do projeto de doutorado 141107/2018-9 durante o período de 09 meses.

À agência de fomento FAPESP, pelo financiamento do doutorado através do projeto 18/18468-2, bem como financiamento para auxílios para participação de congressos e demais eventos (cursos) referentes a complementação formação acadêmica.

À agência de fomento Capes novamente pelo financiamento do programa de doutorado sanduíche de 06 meses no Exterior (Estados Unidos) pela concessão do financiamento CAPES/PrINT 88887.569937/2020-00.

Ao Dr. Haiqing Lin que aceitou orientar-me no período de permanência nos Estados Unidos e a todo o seu grupo de pesquisa na State University of New York (USA) que me receberam muito bem e me fizeram sentir em casa em Buffalo/NY.

Meus agradecimentos pela recepção na cidade de Buffalo aos meus *housemates* Bridget e Bello, e também a Shannon. A todos os amigos em comum do futebol que fiz durante o período, Daniel, Yann e Roberto.

Aos meus amigos que fiz na cidade e aos que moraram comigo: Vitor, Marcos Lorevice, Rodrigo (Crocs), Caio, Augusto, Gabriel (Gabigol), Max, Diane, Fernanda, Fábio, Sara, Sérgio, Carlos e Luís. Aos amigos do futebol da Embrapa. E também aos amigos que fiz no Futebol da Federal, em especial ao Felipe, Jacaré, Denari, Vinicius M. e Caio.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Estruturas de banda do MoS ₂ com as flechas indicando a menor transição energética. Em azul (inferior) a banda de valência e em vermelho (superior) a banda de condução. a) MoS ₂ Bulk (<i>bandgap</i> indireto), b) MoS ₂ em tetracamadas, c) MoS ₂ em bicamadas e c) MoS ₂ em monocamadas. Notações Γ , M e K são notações para os espaços de fase. Reproduzido com permissão da ref. ^[30] . Copyright 2010 American Chemical Society.	4
Figura 2. Esquematização das fases cristalinas 1T, 2H e 3R do MoS ₂ . Adaptado da ref. ^[39] Copyrights 2018 Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim.	7
Figura 3. Esquematização do processo de síntese <i>top-down</i> combinando diferentes metodologias: (I) Separação granulométrica com peneiras, (II) moinho de bolas, (III) esfoliação sonoquímica e (IV) esfoliação hidrotermal.....	16
Figura 4. Imagens de MEV do MoS ₂ <i>Bulk</i> (sem processamento) em diferentes ampliações: A) 1500x, B) 10000x e C) 30000x.....	22
Figura 5. Gráfico de XPS da amostra MoS ₂ <i>Bulk</i> obtida para o filme de MoS ₂ depositado sobre substrato de SiO ₂	24
Figura 6. Gráfico de XPS da amostra MoS ₂ <i>Bulk</i> em alta resolução para a) S 2p, b) Mo 3d, c) O 1s e d) C 1s, obtidos pela deposição de filme da amostra de MoS ₂ em substrato de SiO ₂	24
Figura 7. Gráfico de a) Raman do MoS ₂ <i>Bulk</i> obtidas pela análise do pó das partículas depositadas sobre placa de vidro de microscopia e b) FTIR do MoS ₂ <i>Bulk</i> na forma de pó com auxílio do modo de ATR.	25
Figura 8. Gráfico de DRX para a amostra MoS ₂ <i>Bulk</i>	26
Figura 9. Esquematização do processo de separação granulométrica através de peneiras com diferentes mesh (aberturas) de: 35 (500 μ m), 65 (250 μ m) e 150 (1056 μ m) e respectivas frações mássicas determinadas.	27
Figura 10. Imagens de MEV-FEG do MoS ₂ <i>Bulk</i> após moagem em moinho de bola com diferentes ampliações A) 10000 \times , B) 25000 \times e C) 100000 \times	28
Figura 11. Gráfico de DRX para as amostras de MoS ₂ na forma de pó sob diferentes processamentos de exfoliação sequencial.	30
Figura 12. Gráfico de DRX das amostras de MoS ₂ em função do aumento da intensidade do sonotrodo do ultrassom.	32
Figura 13. Complexo formado entre L-cisteína e íon molibdato proposto por Martin e Space. Adaptado com permissão da ref. ^[146] . Copyrights (1970) American Chemical Society.	33
Figura 14. Complexo formado entre L-cisteína e íon molibdato. Adaptado com permissão da ref. ^[147] Copyrights (1970) American Chemical Society.	34
Figura 15. Gráfico de UV-Vis da L-cisteína, do molibdato de sódio e da mistura entre L-cisteína/molibdato de sódio obtidos das soluções precursoras de reação hidrotermal.	35
Figura 16. Gráfico de DRX (esquerda) da amostra MoS ₂ <i>bottom-up</i> em relação ao padrão da molibdenita (2H, AMSCD-9788) e espectro Raman (direita) em comparação ao MoS ₂ <i>Bulk</i> obtidos através de análises do pó das partículas.	37

Figura 17. Imagens de TEM e HR-TEM da amostra MoS ₂ BU.	38
Figura 18. Gráficos de DRX das amostras de MoS ₂ sintetizadas pelo planejamento experimental fatorial (#5, #6, #7 e #8).	40
Figura 19. Imagens de MEV das amostras de MoS ₂ sintetizadas pelo planejamento experimental fatorial (#5, #6, #7 e #8).	41
Figura 20. Imagens de MET das amostras de MoS ₂ sintetizadas pelo planejamento fatorial (#5, #6, #7 e #8).	41
Figura 21. Raman das amostras de MoS ₂ sintetizadas pelo planejamento experimental fatorial (#5, #6, #7 e #8).	43
Figura 22. FTIR das amostras de pó do MoS ₂ sintetizadas pelo planejamento experimental fatorial (#5, #6, #7, e #8).	44
Figura 23. XPS das amostras de MoS ₂ <i>bottom-up</i> sintetizadas pelo planejamento fatorial obtidas pela análise de filmes do MoS ₂ (#5, #, #7, e #8) depositados sobre SiO ₂	45
Figura 24. XPS das amostras de MoS ₂ sintetizadas pelo planejamento experimental fatorial (#5, #6, #7 e #8) para as regiões S 2p e Mo 3d em alta resolução.	47
Figura 25. XPS das amostras de MoS ₂ sintetizadas pelo planejamento experimental fatorial (#5, #6, #7 e #8) para as regiões O 1s e C 1s em alta resolução.	50
Figura 26. MET e AFM dos QDs de MoS ₂ obtidos pelo planejamento experimental fatorial (QDs #5, #6, #7 e #8). Para as análises de AFM as imagens foram obtidas pelo depósito da suspensão de QDs sobre o substrato mica.	52
Figura 27. FTIR das amostras de MoS ₂ QDs sintetizadas pelo planejamento experimental fatorial (QDs #5, #6, #7 e #8) obtidas usando módulo ATR/FTIR.	54
Figura 28. XPS das amostras de MoS ₂ QDs sintetizadas pelo planejamento fatorial (QDs #5, #6, #7 e #8) para as regiões S 2p e Mo 3d em alta resolução.	55
Figura 29. XPS das amostras de MoS ₂ QDs sintetizadas pelo planejamento fatorial (QDs #5, #6, #7 e #8) para as regiões O 1s e C 1s em alta resolução.	57
Figura 30. a) UV-Vis e b) PL para o sulfato de quinina.	58
Figura 31. UV-Vis das soluções de MoS ₂ QDs obtidas pelo planejamento experimental fatorial em solução aquosa.	60
Figura 32. PL dos MoS ₂ QDs sintetizados pelo planejamento experimental fatorial (QDs #5, #6, #7 e #8) em diferentes comprimentos de onda de excitação.	61
Figura 33. PL dos MoS ₂ QDs sintetizados pelo planejamento experimental fatorial (QDs #5, #6, #7 e #8) em diferentes pH's.	62
Figura 34. Imagens de MET para diferentes estruturas 2D a1-a3) MoS ₂ Bulk, b1-b3) MoS ₂ TD e c1-c3) MoS ₂ BU.	65
Figura 35. Gráficos de DRX das amostras de MoS ₂ para adsorção de Azul de Metileno.	66
Figura 36. Imagens de MEV das membranas e imagens de fotografias digitais dos ângulos de contato das membranas de PLA e PLA-z para adsorção de Azul de Metileno. Adaptada com permissão da ref. ^[184] . Copyrights (2021) American Chemical Society.	67

Figura 37. Imagens de MEV das membranas e ângulo de contato de MoS ₂ . a) PLA-z/MoS ₂ <i>Bulk</i> , b) PLA-z/MoS ₂ TD e c) PLA-z/MoS ₂ BU para adsorção de Azul de Metileno. Adaptada com permissão da ref. ^[184] . Copyrights (2021) American Chemical Society.	68
Figura 38. Fotografias digitais das membranas sub-micrométricas fabricadas por SBS para adsorção de Azul de Metileno e b) destaque para a flexibilidade e homogeneidade da funcionalização da superfície das fibras na mostra PLA-z/MoS ₂ BU.	69
Figura 39. Amostra de PSF modifica com MoS ₂ a-c) MEV, d-f) AFM e g-i) ângulo de contato.	73
Figura 40. Gráfico de barras referente à porcentagem de rejeição (%) de corantes usando membranas de PSF modificadas com MoS ₂	74
Figura 41. Gráfico de barras para o <i>Quenching</i> da PL em função da presença de diferentes metais (todos a 300 µM).	75
Figura 42. Espectros de fluorescência dos QDs de MoS ₂ em função do aumento da concentração de íons cobre (II). MoS ₂ QDs a) #5, b) #6, c) #7 e d) #8.	76
Figura 43. Curvas de intensidade de fluorescência em função da concentração de Cu ²⁺ para diferentes sínteses de MoS ₂ QDs a) #5, b) #6, c) #7 e d) #8.	77

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Rotas de síntese de MoS ₂ , metodologias, vantagens e desvantagens mais popularizadas dentro do recorte dos anos de 2004–2022.....	8
Tabela 2. Planejamento fatorial para síntese <i>bottom-up</i> de MoS ₂	18
Tabela 3. Produtos do planejamento fatorial para síntese de nanoestruturas de MoS ₂	39
Tabela 4. Rendimento quântico dos produtos da síntese <i>bottom-up</i> obtidas pelo planejamento experimental fatorial.....	60
Tabela 5. Tamanho e eficiência quântica (QY) dos MoS ₂ -QDs.....	74
Tabela 6. Limite de detecção e R ² dos modelos lineares para detecção de Cu ²⁺ por MoS ₂ QDs.....	77
Tabela 7. Capacidade de adsorção de corantes catiônicos para os <i>nanoflakes</i> de MoS ₂ sintetizados pelo planejamento experimental fatorial.....	79

RESUMO

METODOLOGIAS DE SÍNTESES DE NANOESTRUTURAS DE DISSULFETO DE MOLIBDÊNIO (MoS_2) VIA ROTAS TOP-DOWN E BOTTOM-UP E APLICAÇÕES PARA REMEDIAÇÃO AMBIENTAL: O desenvolvimento de plataformas nanoestruturadas e de nanocompósitos tem demonstrado potencial para aplicações visando à mitigação de poluentes. O dissulfeto de molibdênio (MoS_2) é um desses nanomateriais versáteis que podem atuar como agentes de remoção de poluentes devido às suas características como elevada área superficial, grupos funcionais, estabilidade química, estabilidade térmica e estrutura 2D, tendo sido aplicado em sistemas de adsorção e sistemas filtrantes de corantes de moléculas orgânicas e inorgânicas. Porém, fatores atrelados ao custo, tempo requerido e eficiência de algumas rotas de síntese, frente aos objetivos ambientais propostos ainda são desafiadores. Por isso, foram propostas novas condições experimentais para as sínteses *bottom-up* e *top-down* de nanoestruturas de dissulfeto de molibdênio, os quais foram combinados para produção de nanocompósitos. Através da investigação da morfologia de cada dissulfeto de molibdênio obtido e suas características, foi possível utilizá-los em diferentes sistemas de remediação ambiental, incluindo na adsorção de corante, adsorção de metais, modificação de membranas e detecção de metais. Inicialmente, foi constatado que os diferentes processamentos contribuem para o processo de esfoliação e aumento da área exposta das folhas do dissulfeto. A síntese *top-down*, por exemplo, possui capacidade para aumentar a eficiência de remoção do íon Pb (II) , atingindo uma capacidade de $740,7 \text{ mg.g}^{-1}$. Verificou-se também que a rota *bottom-up* é mais vantajosa para remoção de corante (macromolécula) em comparação com MoS_2 sintetizado por rota *top-down* ou não processado, atingindo capacidade de adsorção de $111,2 \text{ mg.g}^{-1}$ de MoS_2 . Quando o MoS_2 sintetizado por rota *bottom-up* foi imobilizado em membranas de filtração comerciais de Polissulfona, a eficiência da membrana subiu de 79% para 99% para rejeição do corante Direct Red e de 76% para 91% para o corante Congo Red. Adicionalmente, Quantum Dots de MoS_2 puderam ser sintetizados com rendimentos quânticos entre 7–13,2% e demonstraram capacidade para detecção de íons metálicos. Entre os íons, o Cobre (II) pode ser detectado em ensaios laboratoriais na faixa logarítmica linear de 1-1000 μM , com limites de detecção $<0,38 \mu\text{M}$. Em geral, nossos resultados mostram a potencialidade das rotas propostas para obter MoS_2 de diferentes morfologias e seus nanocompósitos para aplicações em remediação ambiental.

ABSTRACT

MOLYBDENUM DISULFIDE (MO₂) NANOSTRUCTURES SYNTHESIS METHODOLOGIES VIA TOP-DOWN AND BOTTOM-UP ROUTES AND APPLICATIONS FOR ENVIRONMENTAL REMEDIATION: The development of nanostructured platforms and nanocomposites has shown potential for applications aimed at pollutants mitigation. Molybdenum disulfide (MoS₂) is one of these versatile nanomaterials that can act as pollutant removal agents due to its characteristics such as high surface area, functional groups, chemical stability, thermal stability and 2D structure, having been applied in adsorption systems and filtering systems of dyes of organic and inorganic molecules. However, factors linked to the cost, time required and efficiency of synthesis routes, in view of the proposed environmental applications are challenging. Therefore, in the project new experimental conditions for the bottom-up and top-down syntheses of molybdenum disulfide nanostructures have been proposed, which were combined to produce nanocomposites. By investigating the morphology of each molybdenum disulfide obtained and their characteristics, it was possible to use them in different environmental remediation systems, including dye adsorption, metal adsorption, membrane modification and metal detection. Initially, it was found that different processing routes contribute to the exfoliation process and increase the exposed area of the MoS₂ sheets. The top-down synthesis, for example, has the capacity to increase the Pb(II) ion removal efficiency, reaching a capacity of 740.7 mg.g⁻¹. It was also found that the bottom-up route is more advantageous for removing dye (macromolecule) compared to MoS₂ synthesized by top-down or unprocessed route, reaching adsorption capacity of 111.2 mg.g⁻¹ of MoS₂. When the MoS₂ synthesized by the bottom-up route was immobilized on commercial Polysulfone filtration membranes, the membrane efficiency rose from 79% to 99% for rejection of the Direct Red dye and from 76% to 91% for the Congo Red dye. In addition, MoS₂ Quantum Dots were obtained with a quantum yielding ranging from 7-13.2% with ability to detect heavy metals ions. Among different ions, Copper (II) could be detected in laboratory assays in the linear logarithmic range from 1-1000 µM, with detection of <0.38 µM. In general, our results show the potential of the proposed routes to obtain MoS₂ of different morphologies and their nanocomposites for applications in environmental remediation.

SUMÁRIO

1 – INTRODUÇÃO	1
2 – REVISÃO DA LITERATURA	3
2.1 – (Nano)materiais bidimensionais (2D)	3
2.2 – Dicalcogenetos de metais de transição (TMDs)	3
2.3 – Dissulfeto de molibdênio (MoS ₂)	5
2.3 – Panorama sobre sínteses e morfologias do MoS ₂ : recorte do período 2004-2022	7
2.4 – Compósitos usando MoS ₂ para remoção de poluentes	9
2.4.1 – Adsorção	9
2.4.1 – Membranas	10
2.5 – (Nano)microfibras poliméricas	11
2.5.1 – Eletrofiação	11
2.5.2 – Fiação por Sopro (<i>Solution Blow Spinning</i> – SBS)	12
2.5.3 – Poli(ácido láctico)	12
2.5.4 – Zeína	13
3 – METODOLOGIA	14
3.1 – Materiais	14
3.2 – Equipamentos e instrumentos	14
3.3 – Síntese <i>top-down</i> de MoS ₂	16
3.4 – Síntese <i>bottom-up</i> de MoS ₂	17
3.4.1 – Reagentes e condições de reação	17
3.4.2 – Procedimento <i>bottom-up</i>	17
3.4.3 – Procedimento <i>bottom-up</i> com Planejamento Experimental Fatorial	18
3.5 – Síntese QDs de MoS ₂	18
3.6 – Modificação de membranas comerciais com MoS ₂	19
3.7 – Experimentos de adsorção	20
3.7.2 – Adsorção de azul de metileno (AM)	20
3.7.2 – Adsorção de chumbo (Pb ²⁺)	21
3.8 – Experimentos de filtração	21
4 – RESULTADOS	22
4.1 – Caracterizações do MoS ₂ <i>Bulk</i> (comercial)	22
4.2 – Caracterizações da Síntese de MoS ₂ : <i>top-down</i>	26
4.3 – Caracterizações da Síntese de MoS ₂ : <i>bottom-up</i>	33
4.3.1 – Mecanismo de reação entre Molibdato de sódio e L-cisteína	33

4.3.2 – Síntese de MoS ₂ : Procedimento <i>bottom-up</i>	36
4.3.3 – Síntese de MoS ₂ : Procedimento <i>bottom-up</i> com Planejamento experimental	38
5 – SÍNTESE DE NANOCOMPÓSITOS E APLICAÇÕES AMBIENTAIS DO DISULFETO DE MOLIBDÊNIO.....	63
5.1 – <i>Nanosheets</i> de MoS ₂ obtidos por rota <i>bottom-up</i> e <i>top-down</i> : adsorção de corante e de metal	64
5.2 – <i>Nanosheets</i> de MoS ₂ obtidas por rota <i>bottom-up</i> : modificação de membranas comerciais para filtração.....	71
5.3 – <i>Quantum-dots</i> de MoS ₂ obtidos por rota <i>bottom-up</i> : detecção do íon Cobre (Cu ²⁺).....	74
5.4 – <i>Nanosheets</i> de MoS ₂ obtidas por rota <i>bottom-up</i> do planejamento: adsorção de corantes catiônicos Azul de Metileno e Rodamina-B	78
6 – CONCLUSÃO	80
7 – PRODUÇÃO CIENTÍFICA REFERENTE AO PERÍODO DO DOUTORADO	82
8 – REFERÊNCIAS.....	85
Anexo 1	99
Anexo 2	100

1 – INTRODUÇÃO

O uso de prefixo nano- e micro- tem se popularizado positivamente em estratégias de *marketing* de produtos, como na agricultura ou em dispositivos miniaturizados, e negativamente quando associado a nano-, micropoluentes e micro plásticos em nosso cotidiano. Trata-se de um termo relativamente novo que vem sendo empregado especialmente após os anos 2000.^{[1], [2]} Sobretudo, especialmente a terminologia das palavras com prefixo “nano”, nas áreas da Química, Ciência dos Materiais e Engenharias, está relacionado ao campo da nanotecnologia, que engloba processos de fabricação e aplicações dos materiais^[3] com estruturas naturais ou sintetizadas que apresentam uma, duas ou as três dimensões com tamanho entre 1 nm ~ 100 nm.^{[4], [5]} O termo nanocompósito é utilizado para descrever aqueles materiais resultantes da combinação de um ou mais nanomateriais (fase dispersa) com algum outro material com escalas dimensionais maiores (fase contínua).^[6] Ao passo que novas metodologias de síntese de nanoestruturas vem sendo descritas desde os anos 2000, também novos nanocompósitos vem sendo produzidos de maneira inédita.

Quando o material atinge dimensões nanométricas, com seu tamanho se aproximando do raio de Bohr, a tendência é que haja um aumento do seu *bandgap*^[7], cujo efeito é chamado de confinamento quântico.^[8] Neste nível da escala métrica, as propriedades ópticas e eletrônicas de um composto ou partícula passam a ser dependentes do seu tamanho, com propriedades físico-químicas diferenciadas em comparação aos materiais em escala micrométrica. Segundo Griffin e colaboradores até mesmo moléculas bioativas como os produtos naturais são beneficiados com a diminuição de tamanho, passando a apresentar melhores desempenhos farmacêuticos quando são comparadas com o mesmo produto natural em tamanho maior.^[9] Segundo os mesmos autores, a diminuição do tamanho das partículas do produto natural tende a favorecer o aumento da área de superfície, maior adesão a células, aumento da velocidade de difusão e maior velocidade de dissolução durante a administração do bioativo, trazendo vantagens para sua administração e tratamento.^[9]

Os nanomateriais e seus nanocompósitos vem sendo explorados para um número vasto de aplicações, que vão desde o desenvolvimento de novos tratamentos de saúde humana e animal, conservação/recuperação do meio

ambiente, produção e armazenamento de energia, transporte e engenharia civil. Em relação à aplicação ambiental, diferentes plataformas nanoestruturadas vem sendo investigadas para adsorção e filtração, devido especialmente a características como elevada área superficial e suas diferentes funcionalidades químicas.^[10] No caso de sistemas para adsorção e filtração, a maior área superficial contribui para um aumento da concentração de sítios ativos para adsorção e podem assegurar uma elevada tortuosidade que auxilia na separação molecular no caso de sistemas de filtração.^{[10], [11]}

Entre os vários tipos, composições químicas e formatos geométricos de nanomateriais existentes, o dissulfeto de molibdênio (MoS_2) vem se destacado devido às suas multifuncionalidades. Para exemplificar algumas destas multifuncionalidades, as diferentes nanoestruturas do MoS_2 têm sido utilizadas para fabricação de sensores^[12], baterias^[13], membranas de filtração^[14], supercapacitores^[15], sistemas de adsorção^[16], catalisadores^[17], biomateriais^[18], entre outras.

Adicionalmente, nano-/microfibras poliméricas também se candidatam como plataformas para aplicações diversas. As fibras poliméricas são leves, flexíveis e facilmente manipuladas em forma de mantas, sendo consideradas excelentes plataformas para funcionalização superficial^[19] ou modificação de seu *bulk* com outros nanomateriais.^{[20], [21]} Por esta natureza, as fibras constituem uma extraordinária fase continua para modificação com outras nanopartículas ou nanoestruturas, possibilitando a formação de novos nanocompósitos.

Dentro desse contexto de novos nanomateriais e nanocompósitos, o trabalho que foi desenvolvido é primeiramente um estudo sobre metodologias de síntese de nanoestruturas de MoS_2 , seguido de estudos de suas aplicações para remoção de poluentes. Em relação à síntese de nanocompósitos, foram otimizadas mantas de nanofibras poliméricas modificadas visando aplicação em sistemas de adsorção de poluentes de água e foram feitas modificações de membranas comerciais de filtração com nanoestruturas de MoS_2 . As multifuncionalidades do MoS_2 também foram exploradas no desenvolvimento de sensores em trabalhos de colaboração.

2 – REVISÃO DA LITERATURA

O conteúdo deste capítulo abordará os principais materiais empregados no projeto, suas características e propriedades.

2.1 – (Nano)materiais bidimensionais (2D)

Materiais 2D são aqueles que mimetizam uma forma geométrica semelhante à de uma folha de papel (por exemplo, papel sulfite), isto é, a relação entre a largura (210 mm) – ou com relação ao comprimento (297 mm) – e a espessura ($\sim 0,074$ mm) é relativamente grande. Como lamelas/folhas, os materiais 2D se notabilizam por conter ligações fortes no plano, entretanto, fora do plano, apresenta apenas interações van der Waals.^[22] Este tipo de estrutura também pode ser interpretado como tendo duas dimensões em escala sub-micrométrica e uma dimensão na escala nanométrica, mimetizando um filme fino, no qual, as dimensões em dois eixos são algumas centenas de vezes maiores a das dimensões do terceiro eixo (e. g., disposição espacial x,y e z).^[5] Materiais que fazem parte desta classe são: grafeno, óxido de grafeno (GO), óxido de grafeno reduzido (rGO), nitreto de boro hexagonal (hBN), MXenos, alguns tipos de MOFs, fosforeno, borocenos, silicenos, alguns óxidos metálicos, monocalcogenetos (TMMs) e dicalcogenetos de metais de transição (TMDs).^[23]

Algumas propriedades destes materiais 2D se destacam, independentemente de sua composição química. Por exemplo, grafeno, hBN e MoS₂ podem apresentar módulos elásticos de até 1000 GPa^[24], 865 GPa^[25] e 300 GPa^[26], respectivamente. Curiosamente, as monocamadas desses materiais giram em torno de 3,45~6,2 Å, fornecendo assim uma enorme resistência mecânica à nanoindentação em relação a espessura. Interessante também que esses materiais podem ter espessura atômica, como o grafeno (C), quase atômica, como o nitreto de boro (BN), ou podem conter três átomos, com uma camada de átomos lamelar entre outras duas, como o MoS₂, de fórmula MX₂.

2.2 – Dicalcogenetos de metais de transição (TMDs)

Os dicalcogenetos de metais de transição (TMDs) possuem fórmula MX₂, onde X = calcogênio (S, Se, Te) e M = metal de transição. Estes materiais são

arranjados de maneira lamelar na ordem “X–M–X”, na qual o “M” fica localizado entre as camadas dos elementos genéricos designados com “X”. Os materiais 2D mais conhecidos representantes dessa classe são MoS₂, MoSe₂, WS₂ e WSe₂, entretanto, existem outros TMDs menos amplamente explorados, como TiS₂, VS₂, MnSe₂, NbTe₂, entre outros.^[27]

Uma das características interessantes dos TMDs semicondutores é a dependência do *bandgap* do material com a sua espessura, podendo levar à uma mudança de *bandgap* indireto para direto.^[28] Em semicondutores, a formação do par elétron–buraco depende da transição do elétron de um estado da banda de valência para um estado menos energético da banda de condução, e quando esse processo não altera momento do fóton, dizemos que ele é um semicondutor de *bandgap* direto.^{[29], [30]} Agora, se essa transição exigir uma mudança no espaço do momento do fóton ($\Gamma \rightarrow K$), ele ocorrerá nas bordas de zona de Brillouin, e com a mudança no momento do fóton ele é considerado de *bandgap* indireto (Fig. 1a).^[29] Esse tipo de transição para a maioria dos TMDs só ocorre em monocamadas, mas pode haver exceções, como no caso do MoTe₂ em que a transição do band–gap indireto–direto ocorre com três camadas.^{[28], [31]} Conforme mostram as Figuras 1b–c, ao passo que o número de camadas vai diminuindo, a separação energética entre as duas bandas vai aumentando, e o *band-gap* passa de indireto para direto (Fig. 1d).

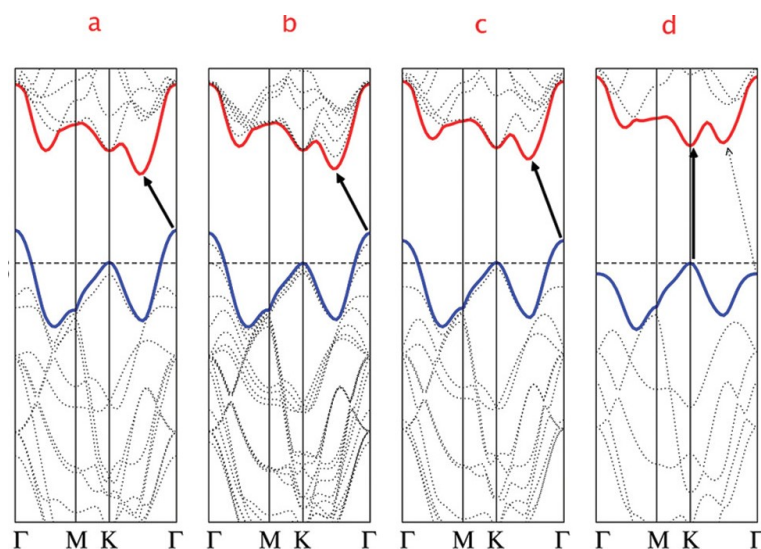


Figura 1. Estruturas de banda do MoS₂ com as flechas indicando a menor transição energética. Em azul (inferior) a banda de valência e em vermelho (superior) a banda de condução. a) MoS₂ Bulk (*bandgap* indireto), b) MoS₂ em tetracamadas, c) MoS₂ em bicamadas e c) MoS₂ em monocamadas. Notações Γ , M e K são notações para os espaços de fase. Reproduzido com permissão da ref.^[30]. Copyright 2010 American Chemical Society.

Um exemplo prático de como a espessura dos materiais 2D TMDs influencia o desempenho do MoS₂ em termos da evolução de H₂ foi estudado por Yu e colaboradores.^[32] Os autores demonstraram que mono e tricamadas de MoS₂ fabricadas por Deposição Química a Vapor (CVD) diminuem sua corrente catódica à medida que o número de camadas aumenta.^[32] Ainda assim, as três morfologias podem ser aplicadas para evolução de H₂, com vantagem para as plataformas tricamadas que contribuem para o salto de elétrons na direção vertical.^[32]

Por esses exemplos, vemos que as propriedades dos TMDs estão intrinsicamente relacionadas ao número de camadas e a espessura do filme de TMDs depositado. Deste modo, pode-se concluir que o controle sobre a síntese e sobre métodos de exfoliação de TMDs são extremamente relevantes e requerem otimizações visando aumentar a performance de TMDs em aplicações diversas, inclusive visando aplicações ambientais.^{[33], [34]}

2.3 – Dissulfeto de molibdênio (MoS₂)

O dissulfeto de molibdênio (MoS₂) é um composto da classe dos TMDs, sendo composto de Molibdênio e Enxofre, podendo ser encontrado na natureza na forma do mineral molibdenita.^{[35], [36]} Este mineral é encontrado associado a minérios de cobre, como subproduto de mineração e que no início das décadas de 1980 tinha como principal aplicação a fabricação de lubrificantes.^[37]

Em geral, os TMDs 2D apresentam os seguintes arranjos cristalinos mais comuns: tetragonal (T), hexagonal (H) e romboédrica (R). A molibdenita, anteriormente citada, corresponde por exemplo a um arranjo cristalino 2H.^[36] Mais precisamente, esses números (1, 2 e 3) que antecedem as letras (T, H e R) se referem ao número de unidades X–M–X (ou MX₂) por unidade de célula unitária, sendo que as principais fases cristalinas são designadas como: 1T, 2H e 3R, referindo-se a uma, duas ou três unidades de MoS₂ por célula.^[38]

Dentre os polimorfos do MoS₂, os três arranjos cristalinos principais e mais comumente estudados estão representados esquematicamente na Figura 1.^[39] A começar pela fase 1T, ela é uma fase condutora e metaestável, em que a coordenação do metal Mo em relação aos átomos de enxofre é octaédrica. De acordo com Maitra e colaboradores ^[40] e segundo a Teoria do Campo Cristalino (TCC), a fase 1T tem nos orbitais do Mo uma degenerescência tripla entre os orbitais

d_{xy} , d_{xz} e d_{yz} , característica da configuração octaédrica, com a ocupação de dois orbitais com dois elétrons (*spin* desemparelhados). A fase 2H é mais estável, mas é semicondutora, com coordenação trigonal prismática do molibdênio, correspondente a uma configuração pela TCC com quatro orbitais degenerados ($d_{x^2-y^2}$, d_{xy} , d_{xz} e d_{yz}) enquanto que apenas o orbital d_{z^2} está ocupado (*spin* emparelhado).^[40] A fase 3R possui as mesmas características da fase 2H, mas elas diferem-se entre si pelo empacotamento sequencial, como indicado pelas letras Aa, Bb e Cc.^[38] Considerando a distância entre as ligações Mo–S (2,41 Å) e a distância vertical entre Mo e S dentro da monocamada (1,546 Å), o valor estimado da distância S–S numa mesma camada é de $\approx 3,2$ Å.^[41] Monocamadas de MoS₂ sintetizadas por CVD ou obtidas a partir da exfoliação da molibdenita, demonstram que a espessura desse material 2D fica em aproximadamente 6,15 Å (medidas por Microscopia de Força Atômica - AFM), uma vez que existem moléculas adsorvidas ou que estão entre o substrato e o MoS₂.^{[42], [43]}

As fases metaestáveis (1T e 3R) podem ser convertidas para a fase estável (2H) e vice-versa, como demonstraram Ambrosi, Sofer and Pumera^[44], que reportaram a mudança da fase 2H da molibdenita do MoS₂ em fase 1T por exfoliação usando tetra-butil lítio como agente para intercalação das folhas. Como consequência disso, os autores demonstraram através de medidas eletroquímicas que a exfoliação que induziu a mudança de fase aumentou a condutividade e a exposição da área das folhas.^[44] Adicionalmente, além das fases cristalinas puras, também podem ocorrer misturas entre as fases 1T/2H, sendo um comportamento recorrentemente reportado na literatura como no trabalho de revisão dos autores Das, Swain e Parida.^[45] Por exemplo, Joe e coautores demonstram que o aumento da concentração da fase 1T em relação a fase 2H pode ser interessante para aplicações voltadas a produção de hidrogênio, pois ocorre um aumento na condutividade elétrica do MoS₂ com a presença da fase 1T.^[46]

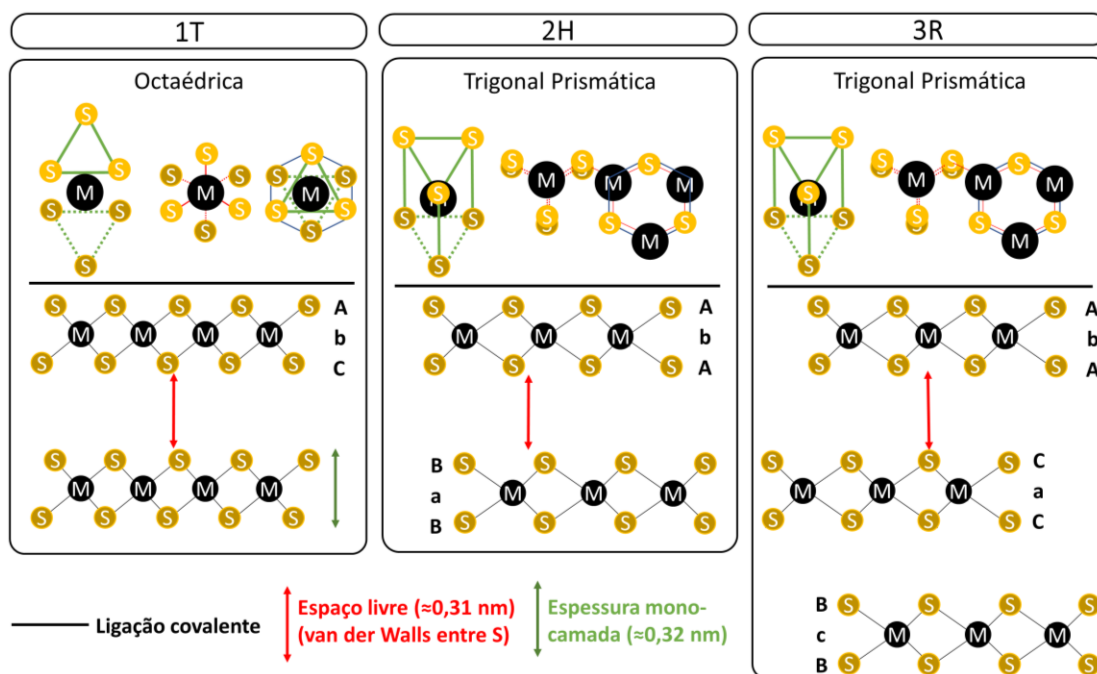


Figura 2. Esquematisação das fases cristalinas 1T, 2H e 3R do MoS₂. Adaptado da ref.^[39] Copyrights 2018 Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim.

2.3 – Panorama sobre sínteses e morfologias do MoS₂: recorte do período 2004-2022

Praticamente desde a década de 1960 já se sabia da possível ordenação lamelar de alguns compostos, como o MoS₂, em um arranjo 2D muito fino.^[43] Posteriormente, com as propriedades do grafeno descobertas experimentalmente em 2004^[47] houve uma maior popularização das nanoestruturas 2D. As maneiras de se produzir MoS₂ e também outros materiais 2D tem avançado nos últimos anos desde o trabalho de Novoselov em 2004^[47]. Por isso, se faz necessário esse recorte histórico que tratará apenas sobre as sínteses e as morfologias do MoS₂ especialmente após 2004, as quais algumas delas serão discutidas com maior profundidade no presente trabalho. Entretanto, é válido ressaltar que muitas descobertas científicas a respeito de materiais 2D antes de 2004 foram importantíssimas para o atual estágio de conhecimento dessas estruturas 2D.

O MoS₂ nano-/microestruturado pode ser sintetizado, isto é, obtido a partir da interação entre os reagentes que originam a ligação entre Mo e S, ou ainda pode ser obtido através da exfoliação partindo-se do material *Bulk*, sem a formação de ligações químicas, e apenas envolvendo a diminuição das interações de van der Waals entre as lamelas a partir da Molibdenita. Por isso, nomeamos as rotas de

síntese como *bottom-up* (de baixo para cima) ou *top-down* (de cima para baixo), respectivamente. A Tabela 1 busca resumir algumas das principais vantagens e desvantagens de cada abordagem sintética.

Tabela 1. Rotas de síntese de MoS₂, metodologias, vantagens e desvantagens mais popularizadas dentro do recorte dos anos de 2004–2022.

Rota	Metodologia	Desvantagens	Vantagens
<i>bottom-up</i>	*CVD ^[48]	Requer instrumentação de precisão e menor taxa de produção	Pureza, cristalinidade, reprodutibilidade e controle da espessura
<i>bottom-up</i>	**PVD ^{[49], [50]}	Requer instrumentação de precisão e menor taxa de produção	Pureza, cristalinidade, reprodutibilidade e controle da espessura
<i>bottom-up</i>	Hidrotermal ^{[51]/} Solvotermal ^[52]	Retenção de funcionalizações na superfície, tamanhos variados e controle da fase cristalina	Acessível, maior taxa de produção e baixo custo
<i>top-down</i>	Mecânica (moinhos) ^[53]	Polidispersividade das partículas, reprodutibilidade e limitações quanto eficiência de exfoliação	Mais acessível, maior taxa de produção e baixo custo
<i>top-down</i>	Líquida (nBuLi) ^[54]	Emprego de solventes explosivos, tempo de síntese e difícil operação	Alta qualidade e eficiência da exfoliação
<i>top-down</i>	Assistida por ultrassom ^{[55], [56]}	Funcionalizações na superfície, aglomeração e necessidade centrifugação	Fácil operação e baixo custo
<i>top-down</i>	Assistida por laser ^[57]	Funcionalizações na superfície, aglomeração e necessidade centrifugação	Fácil operação e baixo custo
<i>top-down</i>	Fita ^[58]	Baixa taxa de produção e adesão ao substrato	Fácil operação e baixo custo

*CVD: Deposição Química a Vapor (do inglês, *Chemical Vapour Deposition*); **PVD: Deposição Física a Vapor (do inglês, *Physical Vapour Deposition*)

É imprescindível ressaltar que apesar do MoS₂ possuir um arranjo preferencial cristalino lamelar, as suas partículas podem ser obtidas com diferentes formatos além do formato de lamelas e que vão além daquelas tradicionais superfícies planas e altamente ordenadas características dos nanomateriais 2D. Por exemplo, Kumar e coautores recentemente sintetizaram nanoflores (do inglês, *nanoflowers*) de MoS₂ por rota hidrotermal e demonstraram, através do método de Rietveld, que elas são constituídas de folhas de MoS₂.^[59] Semelhantemente, outras nanoflores já foram sintetizadas através de rota hidrotermais por outros autores.^[60]

^[61] Além das nanoflores, dependendo do precursor da reação podem ser obtidos até nanofibras^[62] e nanobastões^[63] de MoS₂ através de diferentes reações hidrotermais. Estas estruturas de MoS₂ crescidas em diferentes formas normalmente apresentam uma mistura de fases (1T/2H) e partículas com baixa cristalinidade.

O MoS₂ também pode ser sintetizado na forma de *Quantum-dots* (QDs) (pontos quânticos, em português), que são considerados nanomateriais de zero-dimensão (0D). Suas dimensões se limitam a partículas que variam entre ≈2–15 nm de diâmetro. Nesse caso, as monocamadas de MoS₂ em forma de QDs apresentam grandes diferenças em termos de propriedades ópticas e eletrônicas.^{[64], [65]} Para citar uma aplicação dos QDs de MoS₂ que se diferenciam das estruturas 2D lamelares do MoS₂ podemos empregar suas propriedades óticas para detecção de células cancerígenas por bioimagem.^[66]

2.4 – Compósitos usando MoS₂ para remoção de poluentes

2.4.1 – Adsorção

O processo de adsorção é um fenômeno associado à superfície e aos poros internos do material que são capazes de reter moléculas de interesse na superfície. O adsorvente é normalmente uma matriz sólida que possui sítios ativos capazes de estabelecer interações com a molécula de interesse, o adsorbato, capturando-o e retendo-o.^[67]

Relevantes avanços no campo da adsorção usando nanomateriais foram realizados nos últimos anos.^{[11], [68]} Isso ocorre pois nanomateriais em geral apresentam a habilidade e versatilidade que permitem o controle de fatores vitais para a adsorção, como: área superficial, funcionalizações, hidrofobicidade/hidrofilicidade, tamanho de poros, carga de superfície, etc.^[69]

A adsorção pode ser dividida em três etapas de transporte de massa: (i) difusão externa, (ii) difusão interna, e (iii) adsorção nos sítios ativos.^[69] Na primeira etapa, a concentração do adsorvente no seio da solução em relação à concentração do adsorvente no substrato é a força motriz de aproximação e de migração para a superfície. Na segunda etapa, ocorre a passagem pelos poros e na terceira etapa finaliza-se com a adsorção pelos sítios ativos.^[69]

Para avaliar a eficiência do processo de adsorção (%) e a capacidade máxima de adsorção (Q_{eq}) empregam-se isothermas de adsorção e cinéticas de adsorção. As isothermas mais comuns são a de Langmuir e Freundlich. A primeira, se baseia na idêntica capacidade de todos os sítios ativos do adsorvato em adsorver o adsorvente e considera-se que não existe interações entre as moléculas adsorvidas.^[70] Nessa isoterma, a quantidade máxima de moléculas adsorvidas no equilíbrio nos sítios ativos (Q_{eq}) só se dará pela completa ocupação e distribuição das moléculas em forma de monocamada.^[71] Além disso, essa isoterma se configura, em sua definição clássica, por um processo reversível.^[67] Outra isoterma é a de Freundlich, na qual existem diferentes tipos de sítios ativos (heterogêneos).^[67],^[70] Em outras palavras, para a isoterma de Freundlich existem mais que um sítio ativo energeticamente favorável para adsorção. A isoterma também se diferencia da anterior pois não é limitada à adsorção apenas monocamadas.^[71]

Nano-adsorventes baseados em MoS_2 tem demonstrado potencial para remoção de uma série de poluentes, como poluentes orgânicos (corantes^[72], ^[73], e fármacos^[74], ^[75]) e inorgânicos (metais pesados^[76], ^[77] e minerais^[78]). Entre as características do MoS_2 como nano-adsorvente estão: potencial negativo de superfície, referente à presença de grupos negativamente carregados (e. g. S^{2-}/S_2^{2-}), área superficial elevada (pela expansão da distância interplanar e exposição dos planos basais) e possibilidade de interações do tipo $\pi-\pi$.^{[79]-[81]}

2.4.1 – Membranas

A morfologia lamelar 2D do MoS_2 permite o emprego das folhas para fabricação de membranas filtrantes. Basicamente, as membranas de MoS_2 podem ser construídas através do empacotamento das folhas 2D na superfície de suportes porosos ou mesmo pela incorporação das folhas no *Bulk*. Para esse tipo de aplicação, dois mecanismos principais, que são diferentes fenômenos entre si, podem vir a controlar sua performance filtrante: separação molecular pela tortuosidade^{[82]-[85]} e/ou Efeito Donnan.^[86], ^[87] A separação de poluentes pelas membranas de MoS_2 que ocorrem através da tortuosidade, se deve à criação de nano/micro-canais entre as folhas de MoS_2 . Estes canais se originam do espaçamento lamelar de $\approx 0,32$ Å do MoS_2 na qual os poluentes necessitam permear um grande caminho tortuoso e ficam retidas nesses caminhos.^[14], ^[80], ^[88] Já o Efeito Donnan trata-se da incapacidade de um íon permear através de uma fase, ocasionado pelas interações eletrostática geradas (repulsão ou atração) entre um

substrato e a espécie carregada, gerando assim uma permeação seletiva de espécies, enquanto outras são impedidas, ocasionando assim uma separação entre as moléculas.^{[86], [87]}

Adicionalmente, as membranas a base de MoS₂ são muito promissoras para o desenvolvimento de sistemas filtrantes pois o MoS₂ apresenta propriedades químicas de superfície que auxiliam na mitigação de vírus^[89] e bactérias.^[90] Outra propriedade é a capacidade anti-encrustante (do inglês, *anti-fouling*) das folhas do MoS₂.^{[91], [92]}

2.5 – (Nano)microfibras poliméricas

As nanofibras poliméricas são estruturas consideradas 1D, isto é, configuram-se por apresentar uma dimensão fora da escala nanométrica, no caso o comprimento.^[5] As nanofibras podem estar depositadas umas sobre outras de maneiras organizada (alinhadas) ou de modo randômico, dando origem a uma trama de nanofibras que lembram um tecido. Exemplos de nano/microfibras encontradas na natureza são a nanocelulose^[93] e basalto^[94] ou podem ser sintetizadas em laboratório por diferentes técnicas (eletrofiação, fiação por sopro, fiação fusão, separação de fases, automontagem, celulose bacteriana, puxamento).^[5]

2.5.1 – Eletrofiação

A eletrofiação é uma das técnicas mais difundidas dentre as técnicas citadas anteriormente para obtenção de nanofibras poliméricas e nanofibras compósitas. No aparato instrumental da técnica, sendo composto por: bomba injetora, uma seringa, uma fonte de alta tensão e um coletor.^[95] O princípio desta técnica se baseia na geração de fibras através da aplicação de tensões elétricas (da ordem de kilo-Volts (kV)) em uma gota de solução polimérica contida num capilar. Esta solução polimérica pode pura ou pode conter outros compostos/nanopartículas dissolvidas juntamente com o polímero. Para que ocorra o alongamento, a força de repulsão eletrostática das cargas elétricas deve superar a força de tensão superficial, vindo a formar o denominado Cone de Taylor.^[96] A formação deste cone e de seu estiramento envolverá tanto a combinação entre fluxo da solução (vazão da solução) e do potencial aplicado, o que resultará na formação de um estável cone de Taylor que controlará a estabilidade do jato expelido e o diâmetro da fibra.^[96]

Dentre as vantagens desta técnica, pode-se mencionar a facilidade de operação, versatilidade para utilização de diferentes materiais (polímeros de

diferentes fontes e nanopartículas), controle sobre a morfologia das fibras e escalonamento industrial, facilidade para introdução de modificações e funcionalizações.^{[97], [98]} Como limitantes, podemos citar o baixo fluxo de produção quando em sistema de seringa simples, solventes com propriedades restritas, emprego de solventes tóxicos, que apesar de serem evaporados durante o processo podem remanescer em níveis no limiar de toxicidade para aplicações vinculadas a saúde.^{[98], [99]}

Dentre as mais variadas aplicações, as membranas (ou mantas) a base de nanofibras fabricadas por eletrofiação carregam consigo os aspectos acima mencionados e vem demonstrando viabilidade e performances interessantes em sistemas de filtração^{[100], [101]}, adsorção^{[102], [103]} e degradação de poluentes.^{[104], [105]}

2.5.2 – Fiação por Sopros (*Solution Blow Spinning* – SBS)

O aparato da Fiação por Sopros em Solução (*Solution Blow Spinning* – SBS) se assemelha em vários quesitos com o da eletrofiação, isto é, possui um coletor de nanofibras e bomba injetora que podem ser muito idênticos, mas nesse caso, a força motriz que causa o estiramento da gota deixa de ser a força elétrica e passa a ser o fluxo de ar pressurizado.^{[106], [107]} Fatores que vem contribuindo para a popularização desta técnica incluem a taxa de produção, o que faz com que em alguns casos a vazão de fiação de polímeros no SBS atinja valores mais de dez vezes superior àquela atingida na eletrofiação.^{[106], [108]} Por exemplo, Gao e coautores compararam fibras produzidas por eletrofiação e SBS e comprovaram que para quatro polímeros avaliados (Poli-caprolactona (PCL), Polivinilbutiral (PVB), Poli metil-metacrilato (PMMA) e Polivinilpirrolidona (PVP)) a taxa de produção na técnica de SBS atingiu taxa de produção de 4 a até 10 vezes mais que a eletrofiação.^[108] Adicionalmente, os mesmos autores ainda destacam que a técnica de SBS permite a aplicação “*in situ*” das nanofibras para redução de efeitos colaterais em processos cirúrgicos visando aplicações de liberação de fármacos ou indução da regeneração tecidual.^[108] Outro fator que vem contribuindo para sua popularização é menor custo de instalação do SBS, uma vez que não requer utilização da fonte alta tensão aplicada da eletrofiação.^[107]

2.5.3 – Poli(ácido láctico)

O Poli(ácido láctico) (PLA) é um polímero utilizado em diversas aplicações cotidianas, estando entre os mais estudados devido às suas

propriedades de biodegradabilidade e biocompatibilidade.^[109] A produção do PLA corresponde a aproximadamente 18,9% da produção mundial de polímeros, segundo recente levantamento.^[109] Ele pode ser obtido quimicamente através da policondensação dos monômeros ácido láctico nas suas formas enantioméricas (D) ou (L), e também da mistura dos dois enantiômeros D-,L-, bem como pode ser obtida da reação de abertura de anel seguidas de reações de polimerização catalisadas por óxidos de Zn ou de Sn.^[109] Também pode ser obtido através da fermentação realizada por microrganismos de açúcares advindos do milho ou da cana-de-açúcar, entre outras fontes biorenováveis, na presença da bactéria láctica, sendo este um método de síntese economicamente mais viável que a síntese química.^[109]

Dentre as vantagens do emprego do PLA na fabricação de nanofibras, seja por Eletrofiação ou SBS, estão a facilidade com que este polímero pode ser fiado (*spinnability*). Adicionalmente, o solvente apolar Clorofórmio (CHL) que é considerado ótimo solvente para solubilizar as cadeias alifáticas do PLA devidos aos parâmetros de Hansen é também considerado um ótimo solvente para técnicas de fiação, devido a sua alta volatilidade e evaporação da fase líquida durante o estiramento das fibras.^{[110], [111]} Uma desvantagem da utilização do PLA está na hidrofobicidade apresentada pela sua superfície, que pode limitar certas aplicações em meios aquosos.^{[112], [113]}

O uso do PLA para fabricação de mantas poliméricas e mantas compósitas por eletrofiação ou SBS é muito difundido, sendo que as fibras do PLA já foram empregadas para aplicações que vão desde a adsorção de poluentes,^[114] sistemas de filtração,^[112] e biomateriais.^{[115], [116]} Assim, o PLA se demonstra versátil para diversas aplicações, bem como pode atuar como uma plataforma para modificações com outros nanomateriais e nanopartículas, permitindo a inovação e a criação de novas plataformas compósitas com características únicas.

2.5.4 – Zeína

A Zeína é uma proteína oriunda do milho, comestível e biodegradável, que contém diferentes quantidades de amino ácidos, entre os quais a leucina, prolina, alanina, glutamina. A maneira que os aminoácidos interagem entre si permite que a zeína apresente 4 tipos estruturas terciárias: α -, β -, γ -, and δ -zeína; com a α -zeína sendo a mais predominante, correspondendo a cerca de 70-80% da

sua composição.^{[117]–[119]} Assim, os grupamentos dos amino ácidos permitem a formação de regiões hidrofóbicas e hidrofílicas, ou seja, originam a formação de domínios anfífilos. A síntese de nanofibras a base de zeína eletrofiadas tem aplicações interessantes visando sistemas de liberação de drogas^{[120], [121]}, sistemas de filtração^[122], sistemas adsorventes^[123] e fibras biocompatíveis.^[124]

3 – METODOLOGIA

3.1 – Materiais

Os polímeros utilizados no presente trabalho foram o Ácido poli-láctico (PLA) (4060D) adquirido de NatureWorks, Polivinilpirrolidona (PVP) ($M_w = 1\,300\,000\text{ g mol}^{-1}$) e Poliamida 6 (PA-6) (PA6, $M_w = 20,000\text{ g mol}^{-1}$) foram adquiridos da Sigma-Aldrich. Os solventes clorofórmio (CH_3Cl), N,N-dimetilformamida ($(\text{CH}_3)_2\text{NCH}$) e etanol (CH_3OH) foram adquiridos de Sigma-Aldrich. Os corantes Azul de metileno ($\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{ClN}_3\text{S}$), Direct Red ($\text{C}_{45}\text{H}_{26}\text{N}_{10}\text{Na}_6\text{O}_{21}\text{S}_6$), Congo Red ($\text{C}_{32}\text{H}_{22}\text{N}_6\text{Na}_2\text{O}_6\text{S}_2$) e Azul de Metila ($\text{C}_{37}\text{H}_{27}\text{N}_3\text{Na}_2\text{O}_9\text{S}_3$), Rodamina-B ($\text{C}_{28}\text{H}_{31}\text{ClN}_2\text{O}_3$) foram adquiridos de Sigma-Aldrich. Dissulfeto de molibdênio (MoS_2) comercial foi obtido do fabricante Sigma-Aldrich (99,8% pureza). Molibdato de sódio (fonte de Mo) foi adquirido do fabricante Sigma-Aldrich e L-cisteína (fonte de S) foi adquirido do fabricante Panreac.

3.2 – Equipamentos e instrumentos

Para a rota *Top-down*, foram usadas peneiras para separação granulométrica (Tamis Produtos para Laboratório (TPR)) com a trama da peneira (mesh) de numeração: 35, 65 e 150. Também, por essa rota utilizou-se o moinho de bola RETSCH (MM400) contendo uma esfera de aço inoxidável (diâmetro 1,5 cm) e o ultrassom modelo Branson Sonifer 550 (Branson Ultrasonics) com ponteira de 1/2" de diâmetro.

Para a rota *Bottom-up* foi utilizado um reator hidrotermal, que é composto de um recipiente hidrotérmico de aço inoxidável com tampa, uma camisa de ferro para aquecimento e um controlador de temperatura (CNT120, Incon Eletrônica Ltda.). O volume do reator de aço inoxidável é de 60 mL que está conectado a duas válvulas: uma válvula de pressão e outra de exaustão. Dentro deste reator de aço foi adicionado o copo de teflon com tampa (50 mL) ao qual eram adicionados os reagentes para a reação.

Para caracterização morfológica dos materiais obtidos foi empregado um Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV) JEOL modelo 6510 e um Microscópio eletrônico de varredura ZEISS modelo SIGMA equipado com canhão de elétrons por emissão de campo (MEV-FEG).

As análises de Espectroscopia de Fotoelétrons por Raios X (XPS) foram realizadas em um equipamento ESCALAB-MKII com fonte de excitação de 1486.6 eV (Al K α radiation). As caracterizações por Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR) foram conduzidas em um equipamento Bruker Vertex 70 usando o modo ATR (*Attenuated Total Reflectance*) com 64 *scans* coletados de 400–4000 cm⁻¹. Medidas de Fotoluminescência dos QDs foram realizadas em um equipamento Shimadzu (RF-5301PC), utilizando comprimentos de excitação de 300–350 nm, com soluções contidas em uma cubeta de quartzo. As análises de absorção na região do UV-Vis foram realizadas em um espectrofotometro Shimadzu (UV-1900), sendo coletados na região de 200–800 nm, com resolução de 1 nm.

A avaliação dos picos cristalográficos do MoS₂ foi realizada por Difração de Raios-X em um equipamento Shimadzu XRD-6000, de $2\theta = 5^{\circ}$ – 70° numa velocidade de varredura de 1°/min com passo de 0,02° analisando o pó das partículas. Analises de espalhamento Raman do MoS₂ também foram realizadas com o pó das partículas de MoS₂ mas em um espectrômetro LabRAMHR Evolution Raman usando laser de comprimento de onda de 532nm, na região de 100–1700 cm⁻¹.

As medidas de ângulo de contato (WCA – *Water contact angle*) foram realizadas em triplicata com uma camera CCD KSV-5000 de um equipamento KSV Instruments (Finland). O volume da gota foi controlado para manter-se entre 4–5 μ L de água ultrapura, com as medidas sendo realizadas em triplicata a temperatura ambiente. Foram determinados o WCA estático (inicial – 1 segundo) e WCA dinâmico, que avalia a velocidade de desaparecimento da gota, monitorando o ângulo de contato de 1 até 160 segundos, com fotos obtidas em intervalos de 4 segundos.

3.3 – Síntese *top-down* de MoS₂

A síntese *top-down* envolve a combinação de diferentes processos: separação granulométrica (I), moagem (II), sonoquímica (exfoliação assistida por ultrassom) (III) e reator hidrotérmico (IV) (Figura 3).

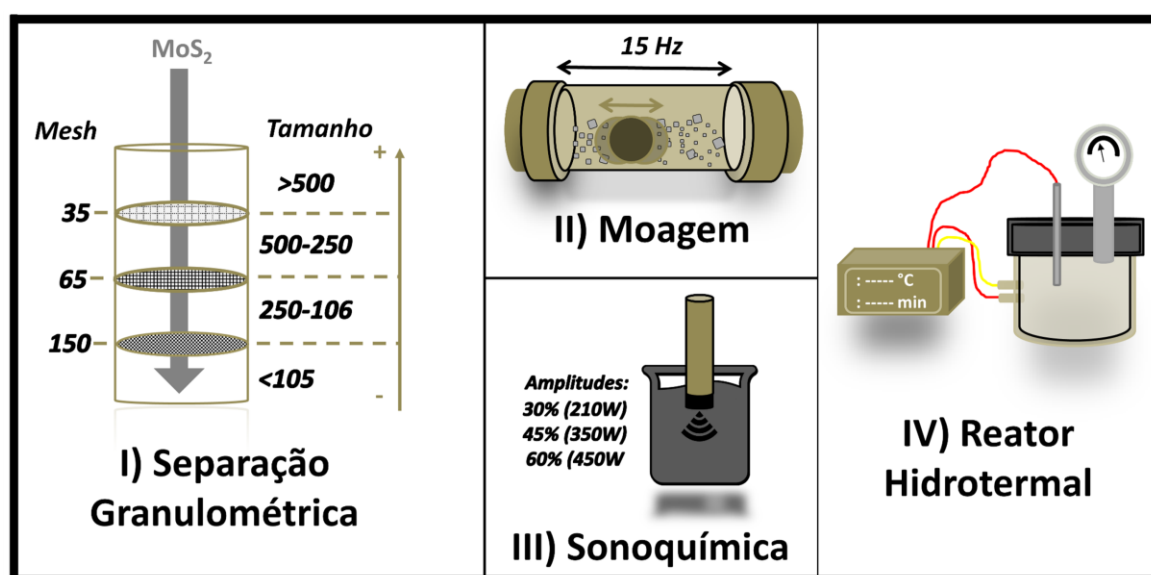


Figura 3. Esquematização do processo de síntese *top-down* combinando diferentes metodologias: (I) Separação granulométrica com peneiras, (II) moinho de bolas, (III) esfoliação sonoquímica e (IV) esfoliação hidrotérmica.

A 1ª metodologia se inicia com o processo de separação granulométrica das partículas, sendo realizada com três peneiras de identificação *mesh* números: 35, 65 e 150. Inicialmente, 7g do MoS₂ (Sigma-Aldrich) foi seco em estufa a 80 °C por 48 horas. Posteriormente, o material foi separado através das peneiras, obtendo-se quatro intervalos de tamanhos correspondentes às peneiras com diferentes *mesh*, a saber: >500 μm, 500-250 μm, 250-106 μm e <106 μm.

A segunda etapa foi o processo de moagem (II), que é composto de dois vasos de moagem que contém uma esfera, como mostra o esquema Figura 2. Nesta etapa, 3,0 g de MoS₂ provenientes da etapa anterior foram divididos em duas amostras de aproximadamente 1,5 g e transferidas para dois vasos de moagem de 10 mL. O MoS₂ foi moído em frequência de 15 Hz (900 rotações por minuto) por 90 minutos, divididos em seis ciclos de 15 minutos.

Na sequência, utilizando o MoS₂ resultante da moagem, preparou-se 40 mL uma suspensão na concentração de 1 mg.mL⁻¹ em água deionizada em um béquer de 50 mL. Este béquer contendo suspensão foi levada ao ultrassom Branson

e a sua ponteira foi então imersa na solução, para realização da etapa (III). Nesta configuração, manteve-se a suspensão sob efeito do ultrassom por 150 minutos, tempo este que foi dividido em 10 ciclos de 15 minutos, com todo processo sendo realizado em um banho de gelo. Este banho de gelo prevenia o aquecimento da suspensão acima de 70 °C. O processo foi repetido para três amplitudes de potência da ponteira: (i) 30%, (ii) 45% e (iii) 60%.

A última etapa é a esfoliação em reator hidrotérmico (IV). Para isso, utilizamos a suspensão resultante da esfoliação da etapa III na intensidade de 30%, transferindo-a diretamente para o reator hidrotérmico, que foi mantido por 720 minutos a 180 °C. Após o processo IV a suspensão foi congelada e liofilizada.

3.4 – Síntese *bottom-up* de MoS₂

3.4.1 – Reagentes e condições de reação

As sínteses *bottom-up* foram realizadas utilizando os reagentes comerciais molibdato de sódio (fonte de Mo) e L-cisteína (fonte de S). A partir da reação química entre estes reagentes sob condições controladas é possível obter diferentes nanoestruturas do MoS₂.^{[59], [63], [64]} Dentre estes trabalhos, destacam-se condições experimentais com as variantes: concentração de reagentes, temperatura de reação, razão Mo:S, solventes e o tempo.

3.4.2 – Procedimento *bottom-up*

O primeiro procedimento *bottom-up* para exploração das propriedades adsorventes foi realizado utilizando 0,39 g de L-Cisteína dissolvidos em 15 mL de água e 0,19 g de molibdato de sódio em 10 mL de água. Depois, as duas soluções, de concentrações $3,05 \times 10^{-3}$ mol.L⁻¹ de L-Cisteína e $9,23 \times 10^{-4}$ mol.L⁻¹ de molibdato de sódio, foram misturadas e mantidas em agitação magnética por 10 minutos. Após esse período de homogeneização entre os dois reagentes, o volume total de 25 mL foi transferido para um copo de Teflon® (40 mL) e inserido no interior do reator hidrotermal de aço inoxidável, sendo tampado e selado. As condições de aquecimento do reator foram: taxa de aquecimento de 8 °C.min⁻¹ com temperatura máxima de 180 °C e tempo de síntese de 12 horas. Depois da reação, o produto da síntese foi centrifugado sucessivas vezes com água para remoção de moléculas que não reagiram para formar o MoS₂ (8000 rpm e 10min.)

3.4.3 – Procedimento *bottom-up* com Planejamento Experimental Fatorial

O planejamento experimental fatorial (2^3) (Tabela 2) composto central e axial foi empregado com o propósito de explorar parâmetros como a temperatura, proporção estequiométrica entre Mo:S e tempo em 3 níveis. No ponto central, a estequiometria entre os átomos de Mo:S foi mantida em 2, isto é, para a quantidade molar de $7,84 \cdot 10^{-4} : 1,54 \cdot 10^{-3}$. O volume inicial reacional foi fixado em 25 mL restando um volume extra de 15 mL livres. A partir da estequiometria ideal do MoS_2 , Mo:S 1:2, estabeleceram-se novas estequiometrias de 1:1,75; 1:2,25 e 1:2. As temperaturas avaliadas no experimento foram 140 °C, 170 °C e 200 °C. O terceiro parâmetro avaliado foi o tempo de reação entre 420, 720, e 1020. A Tabela 1 mostra o planejamento com os valores reais e codificados do planejamento experimental fatorial.

Tabela 2. Planejamento fatorial para síntese *bottom-up* de MoS_2 .

Experimento	Razão molar Mo:S (mol:mol)	Tempo (minutos)	Temperatura (°C)
#1	1,75	420	140
#2	2,25	420	140
#3	1,75	1020	140
#4	2,25	1020	140
#5	1,75	420	200
#6	2,25	420	200
#7	1,75	1020	200
#8	2,25	1020	200
#9	2,00	720	170

3.5 – Síntese QDs de MoS_2

Para obtenção dos QDs de MoS_2 , o volume de aproximadamente 23 mL das suspensões de MoS_2 produzidas pelas rotas hidrotermais #5, #6, #7 e #8 (planejamento experimental fatorial da Seção 3.4) foram centrifugadas

separadamente em um tubo Falcon de 40 mL por 10 minutos a 8000 rotações por minuto e na temperatura de 5 °C. Esse processo de centrifugação tem a finalidade de separar as partículas de MoS₂ maiores (precipitado) dos MoS₂ QDs (sobrenadante). Os QDs de MoS₂ no sobrenadante foram então separados com o auxílio de uma pipeta de Pasteur, o que gerou um volume de aproximadamente 20 mL de QDs para cada uma das sínteses #5, #6, #7 e #8.

Para purificação dos QDs de MoS₂ a solução foi dialisada em membrana de dialise de 3kDa por 72 horas, trocando a água da dialise de 12 em 12 horas. Esse processo permite a retenção das partículas do QDs dentro do tubo de diálise e é realizado para purificação dos QDs pela separação das moléculas de L-cisteína/molibdato de sódio que não reagiram durante a síntese, remoção de íons sódio e de subprodutos da reação hidrotérmica.

3.6 – Modificação de membranas comerciais com MoS₂

Para a fabricação de membranas usando MoS₂ foi escolhido uma membrana comercial do polímero Poli(sulfona) (PSF) (Udel®). Em termos de morfologia, a membrana de PSF comercial possui um filme fino de PSF com poros de 13 nm ± 7 nm depositado sobre um filme microfibroso de PSF, que atua como substrato para o filme fino e fornece boas propriedades mecânicas. A preparação destas membranas de PSF modificadas na superfície com #8 MoS₂ se inicia com imersão da membrana de PSF comercial em álcool isopropílico por 24 horas e seguida de uma segunda imersão em água ultrapura por mais 24 horas. Este processo é realizado para intumescimento da membrana e remoção de impurezas da superfície advindas do processo de fabricação.

O preparo do MoS₂ se iniciou com a exfoliação de 20 mg de partículas da síntese #8 do planejamento experimental fatorial em ultrassom de ponteira dispersas em solvente N,N-dimetilformamida (DMF) pelo período de 1 hora, gerando uma suspensão estoque de 500 mg.L⁻¹. Depois, alíquotas de 0,5 mL e 1,0 mL dessa suspensão de MoS₂ exfoliado em DMF foram diluídas em 9,5 mL e 9,0 mL, respectivamente, de água ultra pura para obtenção de duas suspensões diluídas de MoS₂ de 25 mg.L⁻¹ e 50 mg.L⁻¹ gerando um volume final de 10 mL.

A modificação das membranas de PSF foram realizadas utilizando o método de filtração a vácuo. Para isso, discos de 46 mm da membrana de PSF foram cortados e colocados na base de um funil de filtração de diâmetro de 42 mm.

Então, 10 mL das suspensões de MoS₂ 25 mg.L⁻¹ e 50 mg.L⁻¹ foram cuidadosamente filtradas através da membrana de PSF com auxílio de uma bomba vácuo. Depois de filtradas, as membranas foram denominadas como PSF/MoS₂-25 e PSF/MoS₂-50 devido a passagem da suspensão de MoS₂ 25 mg.L⁻¹ e 50 mg.L⁻¹, respectivamente.

3.7 – Experimentos de adsorção

3.7.2 – Adsorção de azul de metileno (AM)

Para avaliar a eficiência de remoção do AM, foi preparada uma solução estoque do corante na concentração de 100 mg.L⁻¹ pela dissolução do pó do AM em água ultra pura. Depois, essa solução estoque foi diluída para gerar 500 mL de uma solução 5 mg.L⁻¹ que foi usada para ensaios de adsorção. Foi construída uma curva analítica em função da concentração de AM e a absorbância no UV-Vis para determinação quantitativa da adsorção do corante, com dados adquiridos de cada ponto da curva analítica em triplicata. Os dados foram reportados em termos da porcentagem adsorvida (%), com a capacidade máxima de adsorvida (q_{eq}) determinada pela fórmula:

$$q_{eq} = \frac{(C_0 - C_e) \times V}{m} \text{ (Eq. 3)}$$

$$\%_{adsorvida} = \left(1 - \frac{C_e}{C_0}\right) \times 100 \text{ (Eq. 4)}$$

Em que C_0 e C_e são a concentração inicial e a concentração no equilíbrio em mg.L⁻¹, respectivamente, V é o volume (L) e m é a massa de adsorvente (mg).

Um pedaço de aproximadamente 5 mg de nanofibras de PLA modificadas com zeína e MoS₂ foi recortadas da manta obtida pelo processo de fiação por sopro e foram transferidas para um recipiente contendo 5 mL da solução de 5 mg.L⁻¹ de AM. Os ensaios de adsorção foram conduzidos a temperatura ambiente de 25 ± 3 °C sob agitação mecânica de 150 rotações por minuto. Os ensaios foram realizados em triplicata, sendo utilizados os dados da média das três absorbâncias para determinação da cinética e das isotermas de adsorção.

Para o experimento de adsorção usando os MoS₂ sintetizados a partir da rota hidrotermal obtidos via planejamento experimental fatorial o ensaio de adsorção foi conduzido utilizando 4 mL de soluções de AM nas concentrações de 15, 50, 100 e 200 mg.L⁻¹ e massa de adsorvente (m) de pó de MoS₂ de ≈ 2 mg. Este

ensaio de adsorção foi conduzido com tempo de contato máximo de 1 hora, no qual os espectros de absorção foram tomados após este tempo máximo, e apresentaram elevada porcentagem de adsorção para as quatro concentrações. Outro corante também testado foi o corante catiônico Rodamina B, seguindo o mesmo procedimento do corante AM previamente descrito.

3.7.2 – Adsorção de chumbo (Pb^{2+})

Para avaliar a eficiência de remoção íons chumbo, uma solução estoque de nitrato de chumbo ($Pb(NO_3)_2$) na concentração de 500 mg.L^{-1} foi preparada em meio ácido ($pH = 5$) para evitar a precipitação do chumbo em $Pb(OH)_2$. Depois, essa solução estoque foi diluída de $200-10\text{ mg.L}^{-1}$ para ensaios de adsorção em que aproximadamente 3 mg de fibras de SiO_2/TiO_2-MoS_2 foram imersas em 50 mL destas soluções. A porcentagem de Pb^{2+} removida foi determinada por Espectroscopia por Absorção Atômica (PinnAcle900T, PerkinElmer). A capacidade máxima adsorvida (q_{eq}) e a porcentagem adsorvida foi determinada empregando as Equações 3 e 4.

3.8 – Experimentos de filtração

Para realizar os experimentos de filtração com as membranas de PSF/ MoS_2 o pó dos corantes Direct Red, Congo Red, AM e Azul de metila foram diluídos em água ultrapura na concentração de 200 mg.L^{-1} . Durante o ensaio, 10 mL destas soluções estoque foram transferidas separadamente para um sistema de filtração vertical do tipo “*dead-end*” contendo a membrana de PSF/ MoS_2 . Para o ensaio de filtração, membranas de PSF/ MoS_2 foram cortadas em discos com 1,8 cm de diâmetro e imobilizadas no sistema de filtração, sendo a pressão mantida em 5 bar e a temperatura em $20 \pm 3\text{ }^\circ\text{C}$. Após 4 ciclos de filtração de 2 mL de solução, o permeado foi diluído e a concentração dos corantes foi medida utilizando espectroscopia de absorção no UV-Vis. A capacidade de filtração foi medida em termos da porcentagem empregando a Eq. 4.

4 – RESULTADOS

4.1 – Caracterizações do MoS₂ *Bulk* (comercial)

A caracterização (tamanhos e número de camadas) e processamentos realizados das nanoestruturas de MoS₂ pode facilitar a escolha do material mais adequado para uma dada aplicação específica, conforme estudado por Ott e colaboradores^[125]. Segundo este trabalho, o material precursor para síntese de nanoestruturas de MoS₂ por uma rota *top-down* afeta drasticamente as propriedades apresentadas ao final dos processamentos (características físico-químicas e aplicações). Ainda neste trabalho, os autores demonstraram que o tamanho das partículas precursoras pode afetar o rendimento da esfoliação (concentração final) e a fotoluminescência (alterações no confinamento quântico pelo tamanho e defeitos nas bordas devido a diminuição do tamanho).^[125]

A Figura 4 mostra a morfologia do material comercial precursor da rota *top-down*, chamado de MoS₂ *Bulk*. O material comercial possui uma estrutura micrométrica, que se deve especialmente as forças de van der Waals existentes entre as folhas que compõem o MoS₂, induzindo aglomeração destas partículas e com forte tendência em manter-se nesta morfologia.^[126] Nota-se ainda partículas com distintos formatos e com lados de diferentes comprimentos, mas com planos e bordas bem definidos e cristalinas, características da molibdenita.^[126] Do ponto de vista de propriedades, especialmente para adsorção estas microestruturas não possuem promissoras aplicações, pois as folhas estão aglomeradas com pouca exposição dos planos basais e bordas para a adsorção. Por conta desta morfologia, fomos motivados a estudar rotas de exfoliação do MoS₂, proposição de novas rotas de síntese e novas metodologias para obtenção destas nanoestruturas com propriedades mais promissoras para aplicações em sistemas de adsorção.

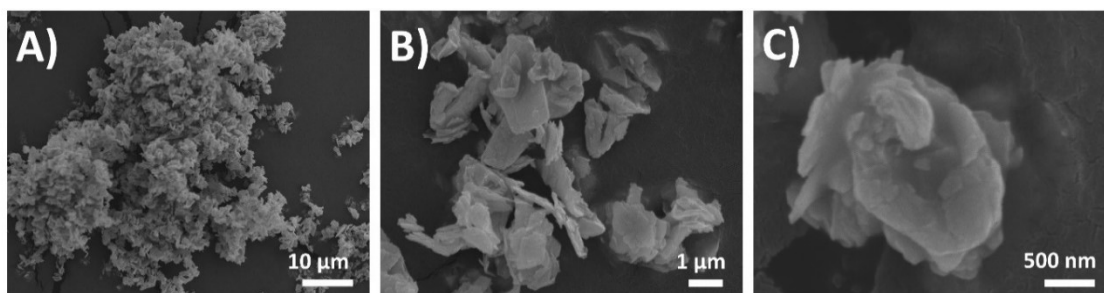


Figura 4. Imagens de MEV do MoS₂ *Bulk* (sem processamento) em diferentes magnificações: A) 1500x, B) 10000x e C) 30000x.

A análise de XPS do MoS₂ (Fig. 5) revela importantes informações a respeito da estrutura do material, como a presença de duas formas cristalinas, 2H e 1T, e a picos referentes a Mo, S, C e O.^[45] Começando pelo espectro de alta resolução para região do S 2s (Fig. 6a), nota-se o dublete originado do acoplamento spin-orbita 2p_{3/2} (163,0 eV) e 2p_{1/2} (161,9 eV) em estado de oxidação S²⁻.^[127] Conjuntamente, em maiores energias em aproximadamente 168 eV observa-se uma pequena contribuição de outras espécies de S, com estados de oxidação S⁴⁺ e/ou S⁶⁺, resultantes da oxidação parcial/ do enxofre em 168,2 eV e 166,9 eV, resultante possivelmente da passivação com oxigênio atmosférico. As misturas entre estas duas fases são comumente observadas em gráficos de XPS como observado no espectro de alta resolução do Mo (Fig. 6b). As fases 2H e 1T podem ser observadas especialmente pois a energia de cada um dos picos 3d_{5/2} e 3d_{3/2} se encontram energeticamente ligeiramente afastadas, sendo a fase 1T, menos estável, ocorrendo em menores energias e a fase 2H, mais estável, em maiores energias.^[128] Para o nosso caso, os picos 3d_{5/2} e 3d_{3/2} da fase 1T se encontram em 229,0 eV e 232,2 eV e para fase 2H se encontram em 229,6 e 232,9 eV.^{[127], [129]} Além disso, um pequeno ombro é localizado em 235,5 eV que se refere a presença de espécies Mo⁶⁺.^[130] Ao observar a região do espectro para o O 1s (Fig. 6c), verificamos que o pico contém uma contribuição da ligação Mo–O em 530,3 eV, indicando a possível presença de espécies de óxido de molibdênio (MoO₂/MoO₃).^[131] Entretanto, cabe lembrar que, pelos gráficos de DRX (difração de raio X), picos referentes aos planos cristalinos do óxido de molibdênio não puderam ser detectados, sugerindo que estas espécies estariam na forma de uma passivação superficial do Mo ao longo da rede ou nas bordas do MoS₂ e em quantidades baixas para serem observados por DRX. Por fim, o gráfico na região do C 1s (Fig. 6d) sugere a presença de moléculas adsorvidas na superfície do MoS₂ que podem conter C–O, C–C e C=O.

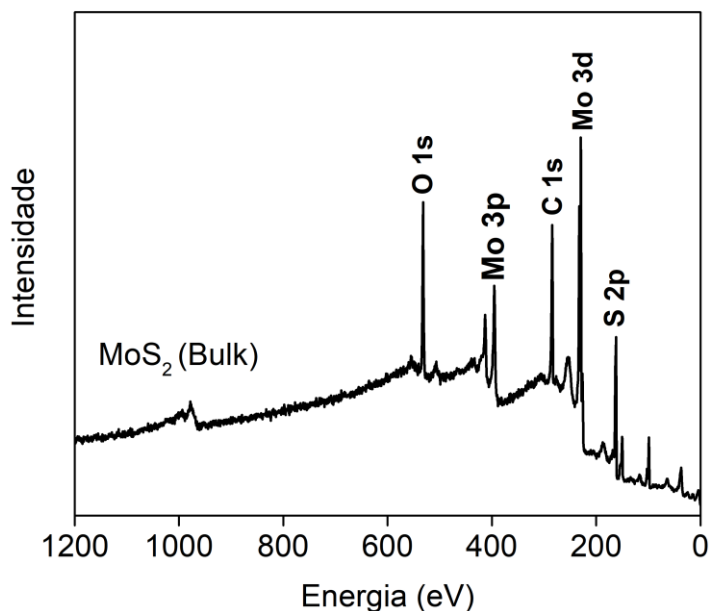


Figura 5. Gráfico de XPS da amostra MoS_2 Bulk obtida para o filme de MoS_2 depositado sobre substrato de SiO_2 .

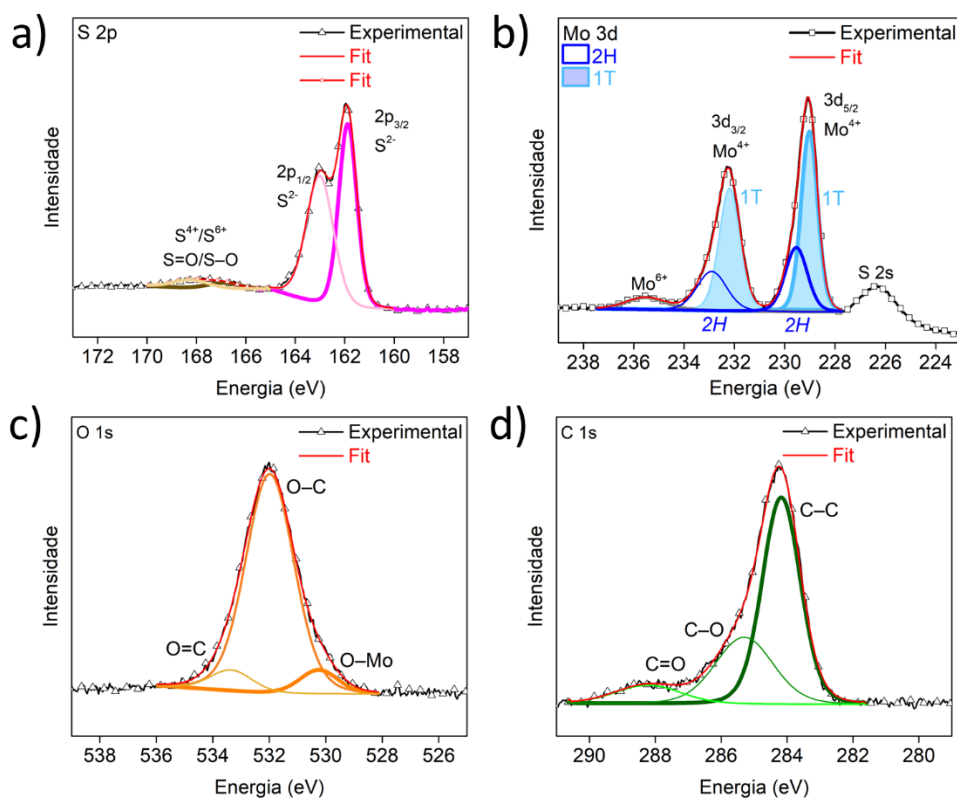


Figura 6. Gráfico de XPS da amostra MoS_2 Bulk em alta resolução para a) S 2p, b) Mo 3d, c) O 1s e d) C 1s, obtidos pela deposição de filme da amostra de MoS_2 em substrato de SiO_2 .

No gráfico de Raman da amostra MoS_2 Bulk (Fig. 7a), são observados dois modos Raman predominantes, que são E_{2g}^1 e A_{1g} , localizados em 376,3 e 402,3 cm^{-1} , respectivamente.^[42] O primeiro modo é atribuído à vibração no plano da ligação Mo–S, enquanto o segundo modo é referente a esta mesma vibração fora do plano. Outros modos de menor intensidade também estão presentes, o que indica

uma predominância da fase 2H com alguns domínios da fase 1T, em $308,8\text{ cm}^{-1}$ (E_{1g}), $281,0\text{ cm}^{-1}$ (J_2) e $184,8\text{ cm}^{-1}$ (J_1).^{[45], [128]}

O espectro de FTIR coletado em modo ATR (*Attenuated total reflectance*) do MoS_2 *Bulk* mostra a presença do modo vibracional Mo–S localizado em 463 cm^{-1} e de outros modos como C=O (1626 cm^{-1}) e C–O (1040 cm^{-1}) (Fig. 7b).^{[132], [133]} A presença destes picos confirma que mesmo o material comercial pode apresentar impurezas adsorvidas na superfície, passando a apresentar funcionalizações pela passivação ao ambiente.

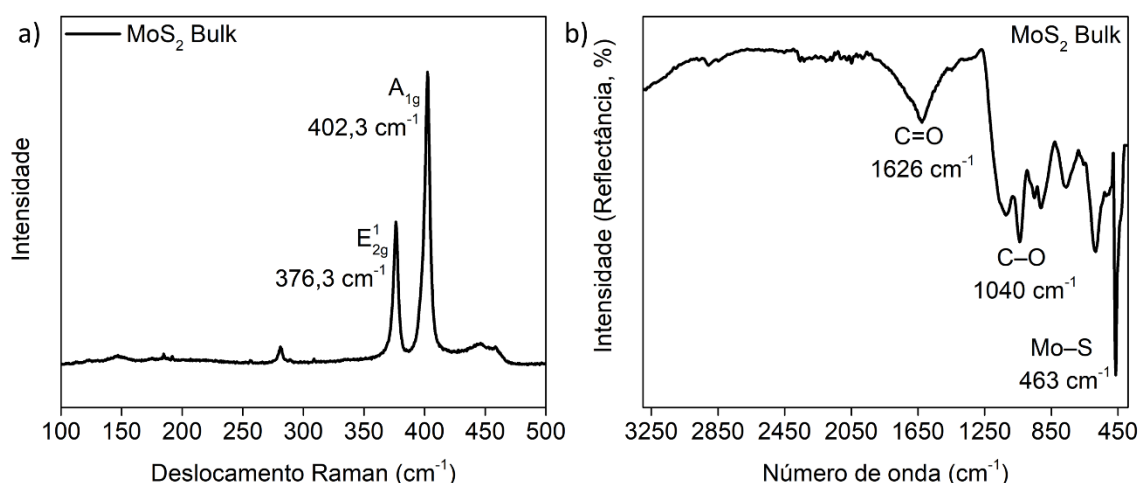


Figura 7. Gráfico de a) Raman do MoS_2 *Bulk* obtidas pela análise do pó das partículas depositadas sobre placa de vidro de microscopia e b) FTIR do MoS_2 *Bulk* na forma de pó com auxílio do modo de ATR.

Os principais planos cristalinos do MoS_2 *Bulk* estão indicados no gráfico referente ao mineral molibdenita (AMSCD-9788) (Fig. 8). Neste gráfico podemos observar a presença de vários picos referentes à estrutura 2H do dissulfeto de molibdênio (2H- MoS_2), na qual o metal se encontra com coordenação trigonal prismática.^[126] A fase 2H- MoS_2 possui picos em $2\theta = 14,5^\circ$, $32,7^\circ$, $39,6^\circ$, $44,2^\circ$ e $49,9^\circ$ que são atribuídos aos planos (002), (100), (103), (006) e (105).^[134] Quando comparada com a amostra MoS_2 *Bulk* (comercial), é observado que estas partículas possuem os mesmos picos da fase JCPDS 37-1494 / AMSCD9788, confirmando a presença predominante da fase 2H da molibdenita.^[34] A intensidade relativa entre os picos referentes aos planos (002) ($2\theta = 14,5^\circ$) e (103) ($2\theta = 39,6^\circ$), mostra que pico (002) é maior que o pico (103). O pico (002) se refere ao espaçamento basal (d), com $d = 0,61\text{ nm}$ entre as folhas de MoS_2 e espaçamento intercamada de $0,3\text{ nm}$. A intensidade dos picos (acumulação de contagem) está relacionada com o número de

átomos de um plano específico e a seguir veremos que, dependendo do processamento, esta intensidade terá uma variação mais pronunciada ou mais sutil.

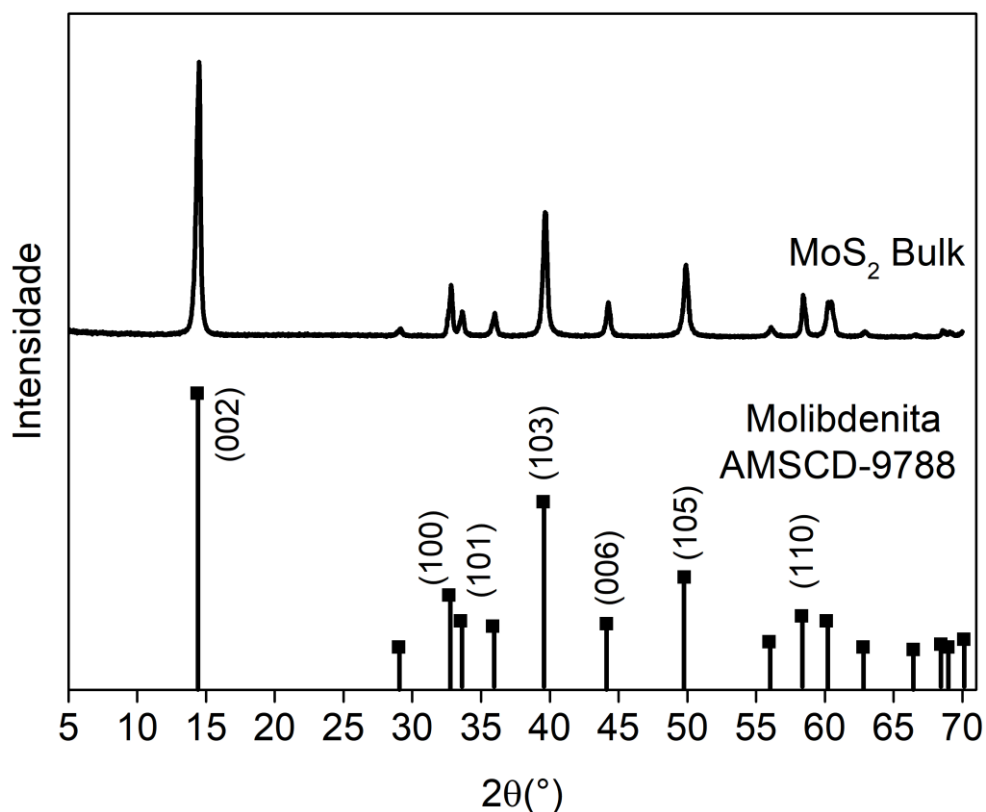


Figura 8. Gráfico de DRX para a amostra MoS₂ Bulk.

4.2 – Caracterizações da Síntese de MoS₂: *top-down*

Na rota de síntese de nanoestruturas de MoS₂ via *top-down* foram estudadas as combinações entre diferentes processos de esfoliação do material comercial, incluindo mecânica (moinho e turrax) e líquida assistida por ultrassom. Estes processos foram avaliados e combinados em uma metodologia sequencial de etapas que favorecesse a esfoliação e diminuição do tamanho das estruturas. Este processo sequencial foi aplicado pois buscou-se a otimização do tempo de síntese, partindo-se do material comercial, para obtenção das nanoestruturas de MoS₂. A avaliação dos efeitos dos processos sobre o tamanho das partículas de MoS₂ foi avaliado por difração de raios-X.^{[135], [136]}

4.2.1 - Separação granulométrica

O primeiro processamento realizado sobre o MoS₂ durante a rota *top-down* foi a separação granulométrica das micropartículas de MoS₂ através de peneiras com diferentes malhas. Para isso foram selecionadas malhas com

aberturas (*mesh*) distintas, com a classificação tabelada de 35, 60 e 150, isto é, com aberturas de 500 μm , 250 μm e 106 μm . O processo de classificação empregando peneiras tem a função promover a separação das partículas de MoS_2 por exclusão pelas diferentes aberturas, conforme esquematizado na Figura 9. Partindo de uma massa de 7g do MoS_2 comercial, constatou-se que a maior fração das partículas, aproximadamente 51%, tinha tamanhos entre 106-250 μm , ou seja, 3,57 g dos 7 g iniciais. Nesta etapa foram encontradas algumas dificuldades de separação devido à aglomeração, impregnação e o entupimento dos poros da peneira pelas partículas de MoS_2 durante o processo de separação. As demais frações de tamanhos classificados pelas peneiras foram 27 % (>500 μm), 13 % (250-500 μm) e 9 % (<105 μm). A maior fração de partículas com tamanhos de entre 106-250 μm foi escolhida para prosseguir com a rota de esfoliação.

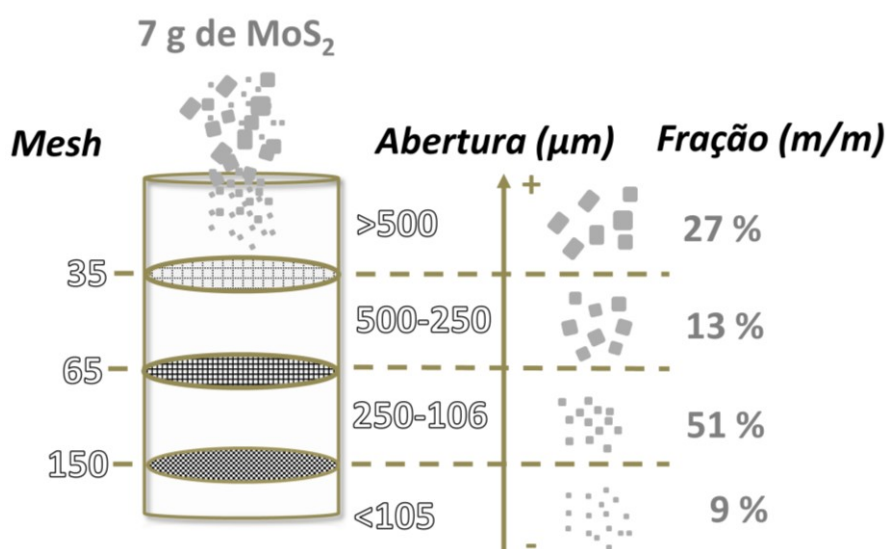


Figura 9. Esquematização do processo de separação granulométrica através de peneiras com diferentes mesh (aberturas) de: 35 (500 μm), 65 (250 μm) e 150 (1056 μm) e respectivas frações mássicas determinadas.

4.2.2 – Moinho de bola

Após classificar diferentes tamanhos de partículas de MoS_2 (seção 3.2.1) as partículas foram transferidas para um moinho de bola e esfoliadas durante 1h30min a uma frequência de 15 Hz. Ao final do processo, observou-se que o MoS_2 apresentava uma característica de um pó leve e mais fino que o material precursor. Também foi observado que para este processo o rendimento foi de 89%, ou seja, das 3,0 g iniciais MoS_2 aproximadamente 2,67 g foram recuperadas, pois parte do material ficou retido/aderido nas paredes e na bola de aço do reator. As imagens das

partículas de MoS₂ após a moagem, obtidas por MEV-FEG (Fig. 10), mostram que a moagem em reator de bola promove a clivagem e esfoliação especialmente das maiores micropartículas de MoS₂, acarretando em uma maior homogeneidade no tamanho das mesmas, sem a presença de grandes aglomerados como os presentes na Figura 4. Esta diferença é decorrente diretamente da fricção e choques causados pelo moinho de bolas. Outra observação importante é que ainda são visualizadas partículas de MoS₂ em multicamadas, isto é, grande parte das partículas de MoS₂ ainda se encontra não esfoliada e empacotada (Figura 9c). O pó de partículas de MoS₂ foi seco em estufa (24 horas/80 °C) e guardado em recipiente hermético para prosseguimento da esfoliação em Turrax.

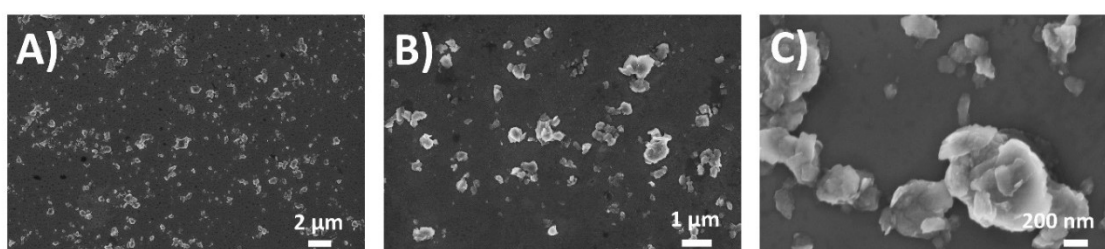


Figura 10. Imagens de MEV-FEG do MoS₂ Bulk após moagem em moinho de bola com diferentes magnificações A) 10000 ×, B) 25000 × e C) 100000 ×.

4.2.3 – Turrax

Prosseguindo com as etapas do processo de exfoliação, parte das partículas de MoS₂ foram pesadas e diluídas em água para o preparo de 40 mL de uma suspensão de concentração 1 mg mL⁻¹ e submetidas ao processamento com Turrax (20000 rpm/10 minutos). Foi observado que no instante que o MoS₂ entrou em contato com a água ele aglutinou-se na interface líquido-ar. O propósito da esfoliação empregando Turrax é contribuir para a quebra das partículas de MoS₂ e a formação de uma suspensão estável e homogênea^{[137], [138]}. Após os 10min a 20000 rpm, foi observado que o Turrax contribui para suspender de maneira rápida e estável as partículas de MoS₂ em água. Este processo foi repetido duas vezes, em que uma das suspensões foi retirada do Turrax e levada ao ultrassom, enquanto a outra foi liofilizada e seca para análise das partículas por DRX. Já com relação a morfologia das partículas de MoS₂ não foram notadas grandes diferenças, como veremos a frente nos dados de DRX.

4.2.4 – Sonoquímica (Ultrassom (US))

Após a suspensão das partículas de MoS₂ em 40 mL de água, auxiliada pelo Turrax, o recipiente contendo a suspensão foi transferido para o equipamento de Ultrassom (US), no qual foi introduzida o sonotrodo (1 cm). A potência selecionada foi de 30% por 150 minutos, sendo desprendidos 210 W até o final do período. Não foram observadas alterações visuais significativas no aspecto da suspensão do MoS₂ após este tratamento. Este processo foi repetido duas vezes. Um dos produtos desta esfoliação foi liofilizado e seco, para posterior análise das partículas em DRX, enquanto que outra suspensão foi exfoliada através de reator hidrotermal na etapa seguinte.

4.2.5 – Hidrotermal para esfoliação

A suspensão resultante de partículas de MoS₂ processadas em sequência, conforme descrição nas seções anteriores, a saber: 3.2.1 (Separação granulométrica), 3.2.2 (Moinho de bola), 3.2.3 (Turrax) e 3.2.4 (Sonoquímica), foi transferida para um reator hidrotermal, sob a qual foi mantida a 180 °C por 12 horas. Ao final do processo, a suspensão foi liofilizada e as partículas analisadas por DRX. Ao final deste processamento não foram observadas alterações visuais significativas na coloração da suspensão. A seção a seguir (3.2.6) irá apresentar os resultados de DRX das partículas de MoS₂.

4.2.6 – Análise da esfoliação por difração de raios-X (DRX)

A análise das partículas de MoS₂ por DRX permite a avaliar a fase cristalina, redução do empacotamento e tamanho das partículas através da observação dos planos cristalinos promovida pelos diferentes processamentos. Os principais planos cristalinos do MoS₂ estão indicados no gráfico referente ao mineral molibdenita (AMSCD-9788) em comparação com as amostras processadas via *top-down* (Fig. 11). A intensidade dos picos (acumulação de contagem) está relacionada ao número de átomos de um plano específico e a seguir veremos que, dependendo do processamento, esta intensidade terá uma variação mais pronunciada ou menos pronunciada nos difratogramas, os quais foram todos obtidos pela análise do pó de MoS₂.

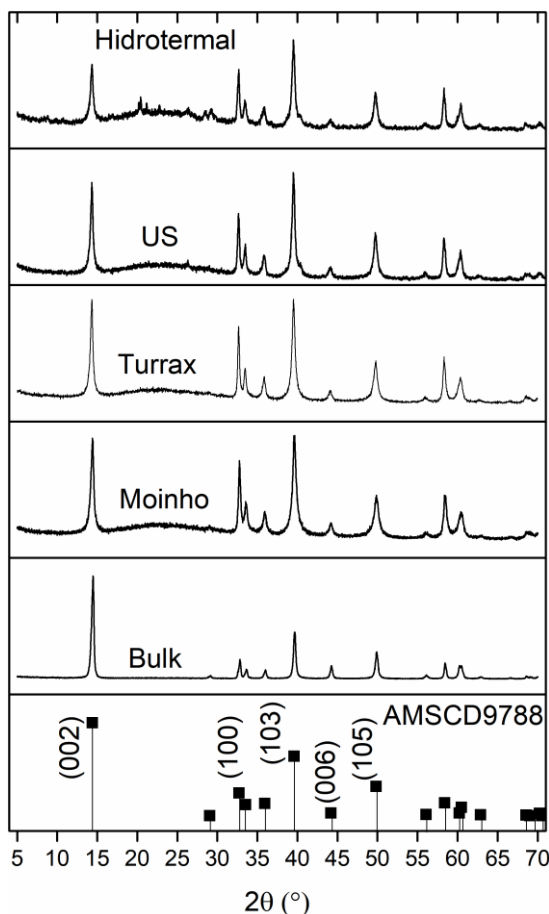


Figura 11. Gráfico de DRX para as amostras de MoS₂ na forma de pó sob diferentes processamentos de exfoliação sequencial.

A análise do pó das partículas de MoS₂ *Bulk* por DRX permite avaliar a coordenação do metal Mo na estrutura, redução do empacotamento e tamanho das partículas através da alteração dos planos cristalinos promovida pelos diferentes processamentos. O processamento das partículas de MoS₂ pelo moinho de bola causou alteração no difratograma no que se refere à intensidade relativa do pico (002), o qual diminuiu drasticamente, passando a ter praticamente a mesma intensidade do pico (103). Essa diminuição indica a presença de folhas de MoS₂ menos empacotadas.^[66] Após processamento pelo moinho e Turrax, não foram observadas alterações drásticas nas partículas de MoS₂. A esfoliação por US durante 2h30min sujeito a 30% de amplitude (210W) causou uma diminuição no pico (002). Mudanças mais perceptíveis do espectro de DRX foram notadas no ultimo processamento, por hidrotermal. O pico (002) diminui sua intensidade relativa em comparação ao pico (103) assim como nos processamentos anteriores, entretanto, são mostrados novos picos de menor intensidade ($2\theta = 20,2^\circ; 20,44^\circ; 21,14^\circ; 22,78^\circ; 26,40^\circ$) que podem ser associados à substituição de átomos de S por O e

formação de fases MoO_3 ^{[139]–[141]} catalisada pelas condições de reação hidrotermal (temperatura e pressão).

4.2.7 – Efeito da potência do sonotrodo na esfoliação avaliada por DRX

Conforme mostrado na seção anterior, o processamento por ultrassom contribui para esfoliação do MoS_2 sem a formação de fases adicionais, e.g. óxido de molibdênio, na estrutura de MoS_2 , ao contrário da rota hidrotermal. Assim, optou-se por um estudo mais detalhado do processo de ultrassom após o processamento por moinho. Para tal estudo o MoS_2 foi esfoliado em três potências/amplitudes que demandaram diferentes quantidades de energia na suspensão: 210W, 350W e 450W. O gráfico de DRX (Fig. 12) indica que o aumento da amplitude/potência favorece a esfoliação e obtenção de partículas menos empacotadas. Observa-se que a intensidade do pico (002) diminui à medida que a potência foi aumentada de 30% (210W) para 45% (350W) - ou 60 % (450W). Observa-se que o aumento da amplitude do processo de ultrassom torna o processo de esfoliação muito mais eficiente, uma vez mais energia é desprendida pelo sonotrodo, favorecendo a separação^[55] das folhas de MoS_2 . Ao se comparar a intensidade dos picos do material esfoliado em amplitudes de 45% e 60% verifica-se que especialmente o pico (002) diminui sua intensidade, indicando que o MoS_2 se encontra menos empacotado. Adicionalmente, existe um ligeiro alargamento na base de alguns picos, por exemplo aqueles referentes aos planos (103) e (105), indicando a presença de cristais menores.^[136]

Qiao e colaboradores^[55] demonstraram que o aumento gradativo da intensidade do ultrassom tem efeito favorável na esfoliação de partículas de MoS_2 ($7,5 \text{ mg mL}^{-1}$) sob regime pulsado (3s ligado/1s desligado) de esfoliação, mas ressaltam que acima da energia de 320W não existe contribuição significativa para o processo de exfoliação de MoS_2 . Outro trabalho demonstra que a esfoliação pulsada (20s ligado/10s desligado) contribui para diminuição do tamanho das folhas de MoS_2 (3 mg mL^{-1}) mesmo acima de 350W (à 450W ou 550W) de 68 nm para 51 nm, demonstrando ser uma alternativa interessante para favorecer a produção de nanopartículas.^[142]

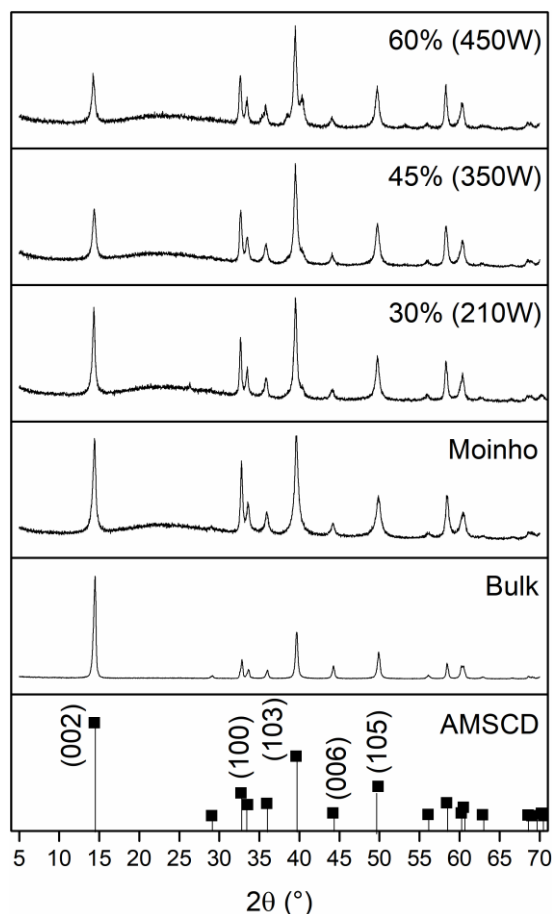


Figura 12. Gráfico de DRX das amostras de MoS₂ em função do aumento da intensidade do sonotrodo do ultrassom.

A duração do período de ultrassom também causa alterações significativas na morfologia das partículas, entretanto, no presente estudo, a duração foi mantida em 150 minutos uma vez que o material já havia sido processado de outras formas e buscava-se otimizar a redução do tempo de preparo nas nanoestruturas de MoS₂.^[126] Ainda, tratando do tempo de exfoliação, Savjani et al.^[35] exfoliaram o MoS₂ *Bulk* molibdenita até 48 horas em N-metil pirrolidona (NMP) e monitoraram a concentração de MoS₂ no sobrenadante após a centrifugação. Os autores notaram a existência de dois regimes de exfoliação com diferentes cinéticas, em que nas primeiras 12 horas, de cinética é mais lenta, a taxa de produção foi 9,4 $\mu\text{g mL}^{-1} \text{h}^{-1}$, passando a uma cinética mais rápida de 20,7 $\mu\text{g mL}^{-1} \text{h}^{-1}$ após as 12 horas.^[35] No caso do trabalho de Savjani, a centrifugação pode ter contribuído para diminuir significativamente a taxa de produção de MoS₂, pois algumas partículas exfoliadas podem se depositar no fundo do recipiente durante a centrifugação. Em relação ao nosso trabalho, nós optamos por empregar duas etapas de pre-exfoliação

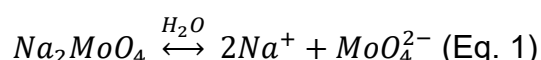
(separação granulométrica e moinho de bolas), para que isso contribuísse para produção das nossas partículas.

A efetividade do US pode levar a níveis de quebra e exfoliação até que as partículas de MoS₂ atinjam tamanhos de *quantum dots* (QDs) de MoS₂, como foi demonstrado por Dong e colaboradores.^[143] Os autores verificaram que a esfoliação líquida do MoS₂ durante períodos 5, 10 e 15 horas favoreceu a produção de QDs de MoS₂ e o aumento do sinal de fotoluminescência.^[143]

4.3 – Caracterizações da Síntese de MoS₂: *bottom-up*

4.3.1 – Mecanismo de reação entre Molibdato de sódio e L-cisteína

Na reação entre molibdato de sódio e L-cisteína para formação do MoS₂, o sal de molibdato atua como fonte de átomos de molibdênio e a L-cisteína atua como uma fonte de átomos de enxofre, com a estequiometria do produto final de Mo:S 1:2. A L-cisteína é altamente solúvel em água e em solventes polares práticos como metanol, etanol, n-propanol, n-butanol e sec-butanol.^[144] O molibdato de sódio é altamente solúvel em água.^[145] Em solução aquosa, o sal de molibdato dissolve-se, originando as espécies íons sódio (Na⁺) e íons molibdato (MoO₄²⁻) em solução (Eq. 1):



No anión molibdato o molibdênio possui estado de oxidação 6+, denotado por Mo⁶⁺, enquanto que no MoS₂ o estado de oxidação do molibdênio é 4+ (Mo⁴⁺). Assim, pode-se concluir que o molibdênio sofre uma reação de redução, recebendo elétrons para formar o produto MoS₂. Segundo Martin e Space^[146], em excesso de L-cisteína, forma-se um complexo com duas moléculas de L-cisteína (Fig. 13).

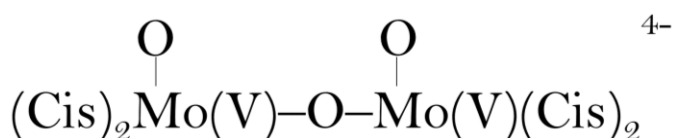


Figura 13. Complexo formado entre L-cisteína e íon molibdato proposto por Martin e Space. Adaptado com permissão da ref^[146]. Copyrights (1970) American Chemical Society.

Huang e Haight^[147] também estudaram o complexo formado entre molibdato e L-cisteína e propuseram a presença de um complexo bi-nuclear de Mo, em que a L-cisteína atua como um ligante polidentado através dos átomos de S e N (Fig. 14). Ao receber elétrons através do ataque realizado pelo grupo OH⁻ o Mo no complexo de Mo bi-nuclear sofre o rompimento das ligações do dioxo, dando origem à formação de dois complexos de Mo monoclear como mostrado na última estrutura da Figura 14.

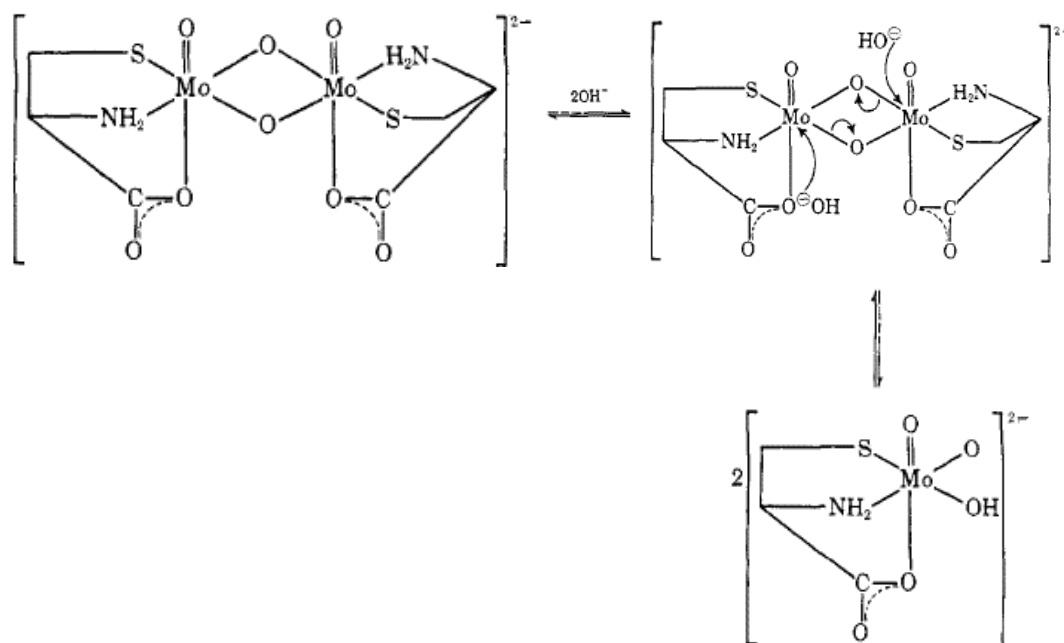


Figura 14. Complexo formado entre L-cisteína e ion molibdato. Adaptado com permissão da ref.^[147] Cpyrights (1970) American Chemical Society.

Conforme mostram os espectros da Figura 15, a análise de UV-Vis realizada com as soluções de L-cisteína ($3,05 \times 10^{-3}$ mol.L⁻¹) e molibdato de sódio ($9,23 \times 10^{-4}$ mol.L⁻¹), indica a formação do complexo, sendo plausível para o mecanismo de reação de formação do MoS₂. Tanto a solução aquosa do molibdato de sódio como a solução de L-cisteína não apresentam picos na região do visível, mas quando misturados a solução passa a ter uma coloração amarela, que pode ser uma indicação da formação do complexo mono-nuclear ou bi-nuclear de Mo, assim como foi previsto por Huang e Haight.^[147]

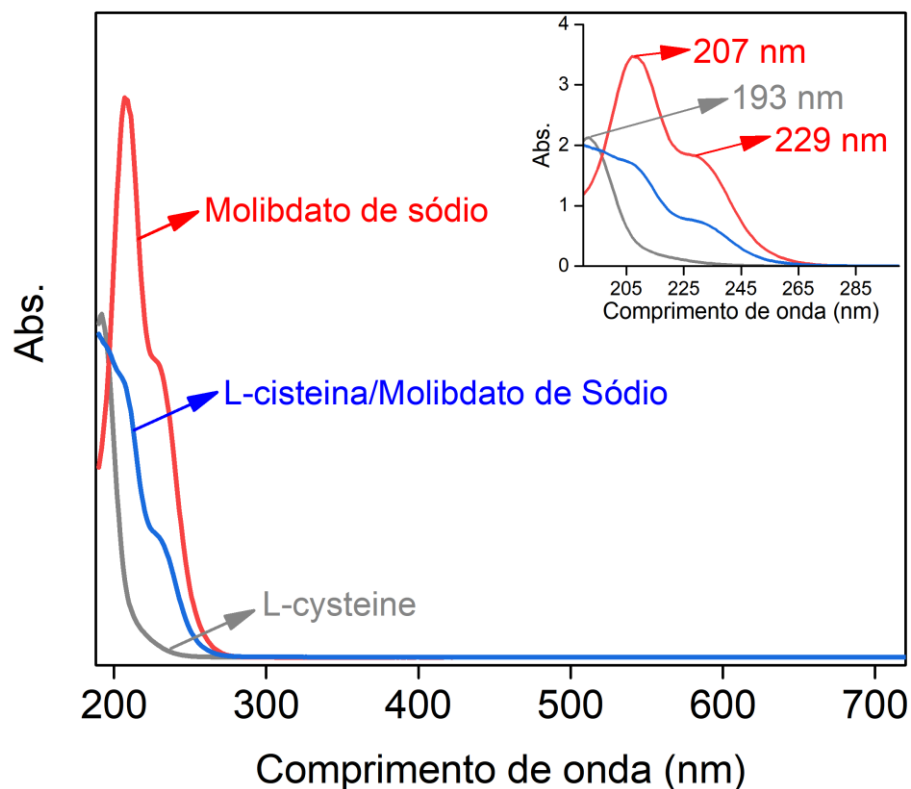
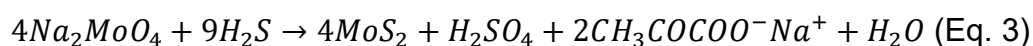
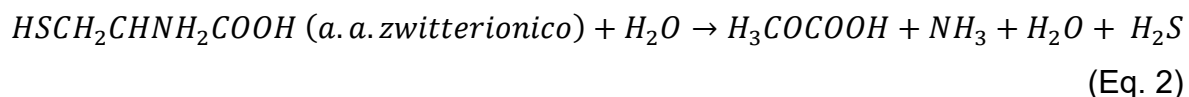
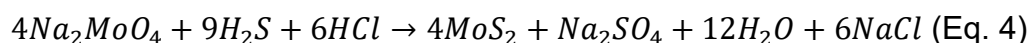


Figura 15. Gráfico de UV-Vis da L-cisteína, do molibdato de sódio e da mistura entre L-cisteína/molibdato de sódio obtidos das soluções precursoras de reação hidrotermal.

Quando a solução molibdato de sódio/L-cisteína é transferida para o reator hidrotermal e mantida por 4 horas (ou 12 horas) a 180 °C, a reação de redução do Mo^{6+} para Mo^{4+} é favorecida pelo aumento da temperatura e pressão no interior do reator. Além da complexação do metal, quando a solução de L-cisteína é aquecida, pode haver o favorecimento da formação de H_2S , que pode atuar como agente redutor do centro metálico^[148], favorecendo a descarboxilação e desidratação do complexo sugeridas por Huang e Haight (Fig. 14). Assumindo esta reação de oxidação-redução envolvendo H_2S , Ganeshan, Salamneni e Sahatiya^[149] sugeriram que o amino ácido (a. a.) L-cisteína em meio aquoso e pH = 6,5 dá origem a molécula de amino ácido *zwitterionica* (a. a. *zwitterionica*), isto é, a molécula do amino ácido apresenta carga positiva e negativa ao mesmo tempo, reagindo não apenas como um agente redutor e também como fonte de S (Eq. 2-3):



Outro trabalho propõe a reação química de formação de MoS₂ por L-cisteína/molibdato de sódio catalisada por ácido clorídrico (Eq. 4), confirmando que a presença de ácido contribui para formação de MoS₂, como descrito na reação a seguir^[150]:



4.3.2 – Síntese de MoS₂: Procedimento *bottom-up*

A seguir serão apresentados os resultados referentes à síntese de MoS₂ descrito na Seção 3.3.2. Estas nanoestruturas de MoS₂ foram caracterizadas pelas técnicas de TEM, Raman e DRX, FTIR e Potencial Zeta.

Começando pela análise de DRX do MoS₂ *bottom-up* (MoS₂ BU) da Figura 16, vemos que o produto obtido não apresenta os mesmos picos associados aos planos de difração das amostras MoS₂ *top-down* (rever seções anteriores). O padrão menos cristalino obtido nessa síntese é característico de rotas hidrotermais, em que ocorre a produção de folhas menores e com maior espaçamento entre as camadas/lamelas, muitas vezes não apresentado o pico referente ao plano (002). No caso das reações hidrotermais para síntese de MoS₂, partículas de diferentes formas podem ser obtidas, já tendo sido reportadas na literatura, por exemplo, partículas esféricas^[151], achatadas^[81], nanobastões^[151] e do tipo “*petal like/nanoflowers*”.^{[72], [73], [152], [153]} Entretanto, os picos largos na região de $2\theta = 10\sim 15,2^\circ$ podem ser considerado como um deslocamento do pico (002), em que abaixo de $2\theta = 14,5^\circ$ indica um maior espaçamento entre as folhas resultante de funcionalizações nas bordas e/ou nos planos basais do MoS₂. Adicionalmente, nota-se um outro pico alargado em aproximadamente $2\theta = 33\sim 36^\circ$ como resultado da combinação dos planos (100) e (101). Já ao final do espectro, nota-se outro pico em $2\theta \sim 57,2^\circ$ que se refere ao plano (110).

No espectro de Raman da Figura 16, foi constatado que para a amostra MoS₂ *bottom-up* o aparecimento de dois picos característicos do MoS₂, centrados em 376 cm^{-1} e 404 cm^{-1} , e associados a ligação Mo–S. O pico em menor número de onda (376 cm^{-1}) é associado ao modo vibracional no plano, designado com a notação E_{2g}^1 e o pico em maior número de onda (404 cm^{-1}), assinalado como A_{1g} , é a vibração fora do plano, configurando uma distância entre os picos de 28 cm^{-1} .

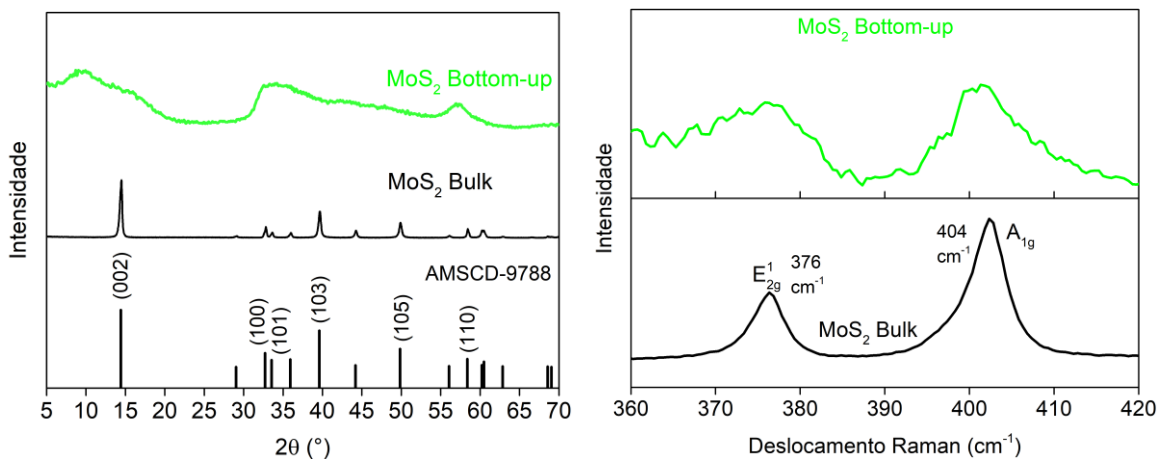


Figura 16. Gráfico de DRX (esquerda) da amostra MoS_2 *bottom-up* em relação ao padrão da molibdenita (2H, AMSCD-9788) e espectro Raman (direita) em comparação ao MoS_2 *Bulk* obtidos através de análises do pó das partículas.

As imagens de TEM e HR-TEM da amostra MoS_2 *bottom-up* (Fig. 17) confirmam a predominância de folhas do MoS_2 com menor cristalinidade e com poucas camadas empacotadas, como previsto pelos dados de DRX. Existem poucos domínios cristalinos e de não longo alcance observados na amostra, os quais estão localizados especialmente na região mais escura da imagem (planos basais). As bordas também apresentaram um perfil curvado e não retilíneo, como na amostra *Bulk*, indicando também um caráter menos cristalino desse tipo de MoS_2 . Adicionalmente, são observadas partículas pequenas (<10 nm) nas bordas e entre as folhas, que podem estar atuando como espaçadores para as folhas maiores de MoS_2 , impedindo-as de se aproximarem (Fig. 17b-c).

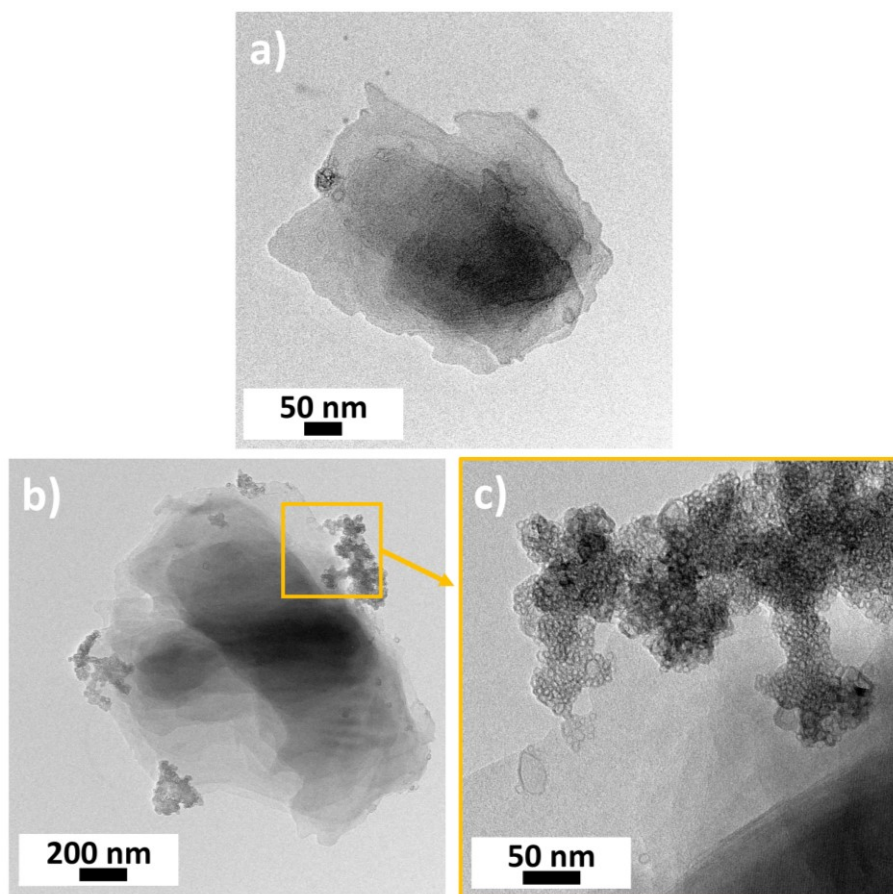


Figura 17. Imagens de TEM e HR-TEM da amostra MoS₂ BU.

4.3.3 – Síntese de MoS₂: Procedimento *bottom-up* com Planejamento experimental

As seções seguintes tratarão das sínteses *bottom-up* hidrotermais do planejamento fatorial e das caracterizações dos produtos por diferentes técnicas. Em acordo com a Tabela 3, apenas 4 condições experimentais permitiram a obtenção de MoS₂ (Coluna “Produto” / “Sim”) enquanto 5 condições experimentais não produziram MoS₂ (Coluna “Produto” / “Não”). A síntese #9 é considerada como uma a condição do ponto central, a qual não produziu MoS₂. A escolha desse ponto central se deu em termos da limitação experimental do reator hidrotérmico que atinge a temperatura máxima de 230 °C e também da tentativa da otimização da reação de síntese em menores temperaturas, o que permitiria menor gasto energético durante a reação. Além disso, uma revisão dos trabalhos na literatura contribuiu para essa escolha. Nessa busca foram encontrados apenas dois trabalhos de síntese hidrotermal de MoS₂ que ocorreram em temperaturas relativamente baixas de 120 °C^[151] ou 160 °C.^{[154], [155]} Assim, portanto, optamos por iniciar nosso planejamento a partir de 140 °C, com o ponto central em 170 °C e ponto superior a

200 °C. A pressão interna do reator também pode ser um fator importante para síntese. Normalmente o *headspace* existente dentro do copo de teflon atinge em torno de 50%-10% da capacidade volumétrica total do recipiente de reação. Adicionalmente, a presença de solventes mais (etanol) ou menos voláteis (DMF, NMP) podem aumentar ou diminuir a pressão de vapor no *headspace*.

As sínteses indicadas com a notação #5, #6, #7 e #8 foram caracterizadas por DRX, MEV, Raman, UV-Vis e fluorescência. A Figura 18 traz a caracterização por DRX destas amostras, as quais possuem semelhanças em relação à presença dos picos (103) e (110), mas diferem em relação ao aparecimento do pico (002). Enquanto as amostras #5 e #6 não apresentaram o pico em $2\theta = 14,5$, existe nas amostras #7 e #8 um pico mais acentuado no difratograma, indicando a presença pico em $2\theta = 14,5^\circ$ e outro em $2\theta = 10,2^\circ$.

Tabela 3. Produtos do planejamento fatorial para síntese de nanoestruturas de MoS₂.

Experimento	Razão molar Mo:S (mol:mol)	Tempo (minutos)	Temperatura (°C)	Produto MoS ₂
#1	1,75	420	140	Não
#2	2,25	420	140	Não
#3	1,75	1020	140	Não
#4	2,25	1020	140	Não
#5	1,75	420	200	Sim
#6	2,25	420	200	Sim
#7	1,75	1020	200	Sim
#8	2,25	1020	200	Sim
#9	2,00	720	170	Não

A presença destes picos largos e de relativa baixa intensidade são característicos de MoS₂ obtidos via síntese hidrotermal.^{[13], [51], [72], [73], [156]} A posição do pico 002 traz informações a respeito do distanciamento interplanar entre as

camadas de MoS₂ na rede cristalina, como já foi discutido anteriormente na seção 3.2.7. Utilizando a Lei de Braag para os picos $2\theta = 14,5^\circ$ e $10,2^\circ$, a distância interplanar calculada é de 6,1 nm e 8,4 nm. Ou seja, as amostras #7 e #8 não possuem um homogêneo espaçamento lamelar como as morfologias do MoS₂ esfoliado via *top-down*. Isso se deve ao fato que síntese hidrotermal pode resultar na presença de grupos funcionais no MoS₂, entre planos basais e nas bordas, criando um efeito de impedimento estérico e evitando sua aproximação. Além disso, o tamanho das folhas, a distribuição de tamanhos das partículas e a mistura de fases cristalinas podem ser outros fatores que afetam a organização e dificultam o empacotamento do MoS₂.

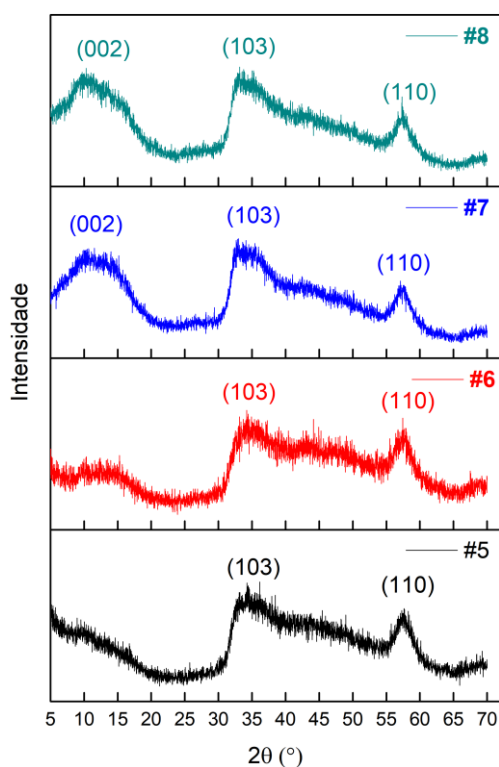


Figura 18. Gráficos de DRX das amostras de MoS₂ sintetizadas pelo planejamento experimental fatorial (#5, #6, #7 e #8).

As imagens de MEV da Figura 19 confirmam a distribuição de tamanho polidisperso das partículas de MoS₂. No presente estudo, foi possível visualizar que as partículas de MoS₂ produzidas por hidrotermal possuem geometria quasi-esférica de cerca de 300 nm a 800 nm de diâmetro. Notam-se nas imagens de MEV a presença de partículas com alguns micrometros, as quais podem ter sido formadas devido ao processo de interação das partículas de MoS₂ por forças de van der Waals. Esses aglomerados também dificultaram a medição para cálculo do tamanho

das partículas, influenciando no desvio padrão da medida e impedindo a aferição do tamanho médio por essas microscopias.

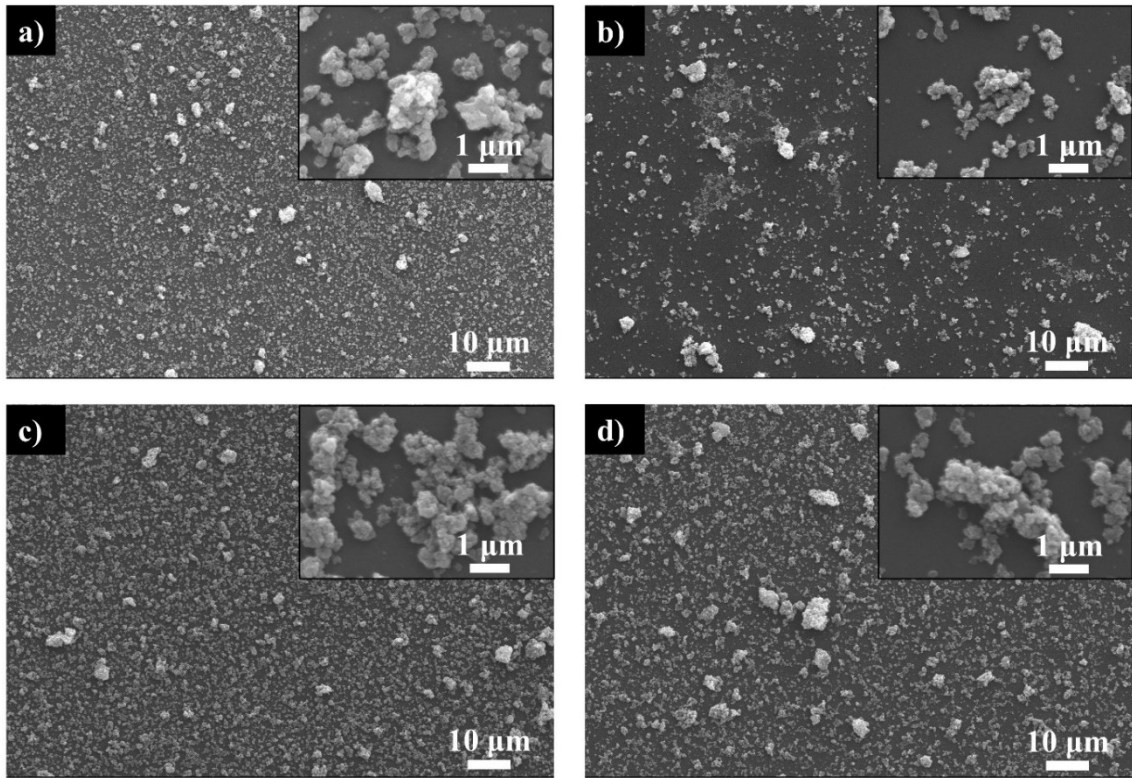


Figura 19. Imagens de MEV das amostras de MoS₂ sintetizadas pelo planejamento experimental fatorial (#5, #6, #7 e #8).

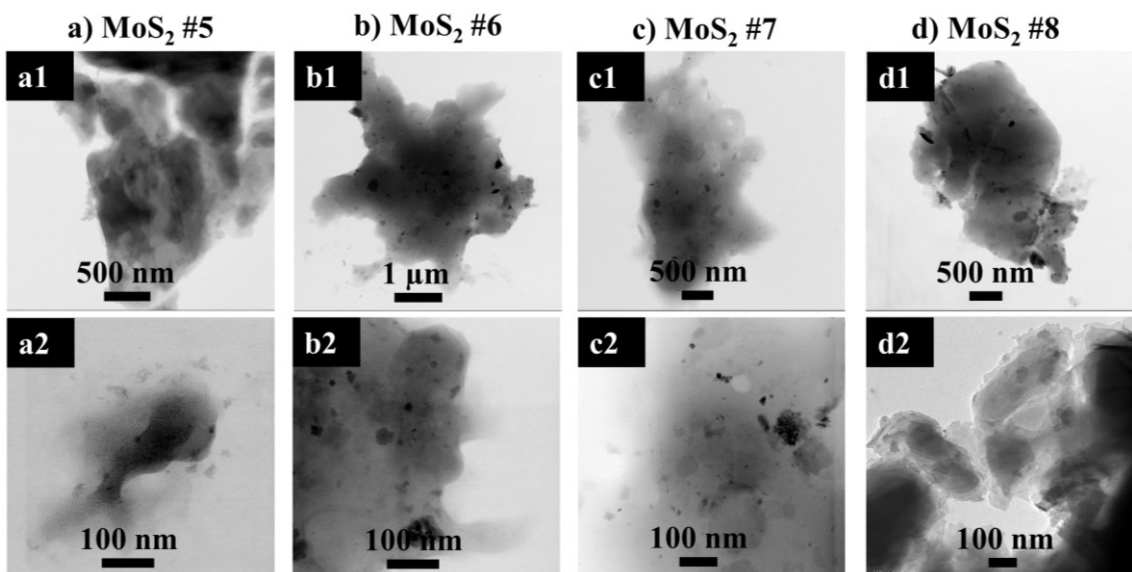


Figura 20. Imagens de MET das amostras de MoS₂ sintetizadas pelo planejamento fatorial (#5, #6, #7 e #8).

As imagens de MET (Fig. 20) confirmam a morfologia das partículas de MoS₂ sintetizadas, evidenciando a presença de folhas do MoS₂ e com tamanhos variando de 50 nm a alguns micrometros de dimensão. Adicionalmente, vemos ainda a organização das partículas de forma bastante exfoliada – poucas camadas – indicando um maior espaçamento entre as lamelas e menor densidade de empacotamento das folhas.

Prosseguindo com as caracterizações das sínteses #5, #6, #7 e #8, os espectros Raman para o MoS₂ do planejamento apresentaram dois picos característicos do MoS₂, em 404 cm⁻¹ e 380 cm⁻¹, como destacado na Figura 21.^[42] De acordo com o trabalho publicado por Lee e colaboradores^[157] a distância entre estes dois picos – E_{2g}^1 e A_{1g} – pode fornecer informações a respeito do número de folhas de MoS₂ empacotadas. Neste trabalho, os autores sintetizaram MoS₂ pela técnica de CVD e visualizaram uma relação entre a distância dos picos e o número de camadas do MoS₂. De acordo com as caracterizações por espectroscopia Raman presentes no artigo, para a distância dos picos de ≈ 25 cm⁻¹ o número de folhas de MoS₂ empacotadas se encontra próximo a 6, e caso essa distância diminua para aproximadamente ≈ 19 cm⁻¹ o MoS₂ está em monocamada, segundo os autores.^[157] Se considerarmos os dados obtidos no artigo acima mencionado e a proposta relação entre distância dos picos e número de camadas, podemos estimar o número médio de folhas de MoS₂ empacotadas obtidas pela síntese *bottom-up* do nosso presente trabalho. Assim, para os produtos da síntese hidrotermal sintetizadas – em que a distância foi 24 cm⁻¹ – existem em média 4 folhas de MoS₂ empacotadas ao longo do eixo z.

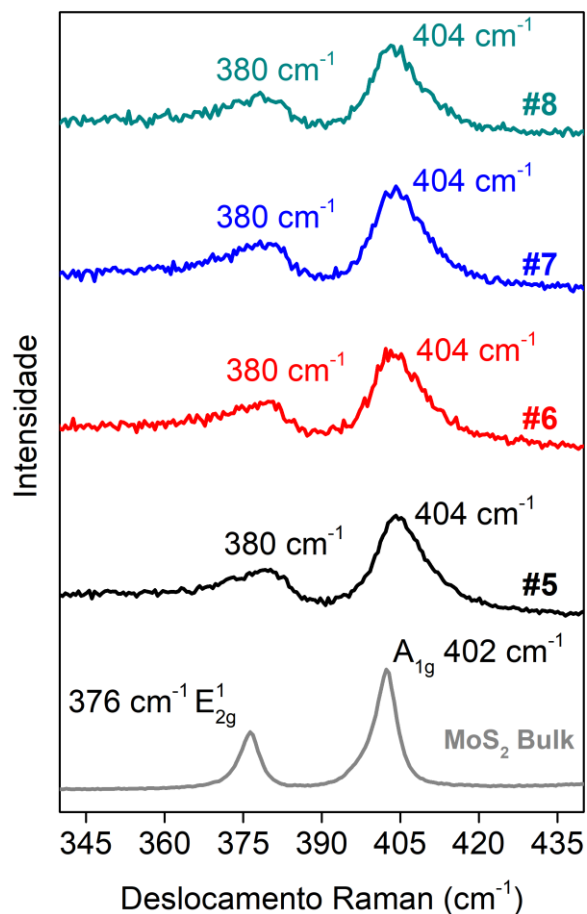


Figura 21. Raman das amostras de MoS₂ sintetizadas pelo planejamento experimental fatorial (#5, #6, #7 e #8).

Já na Figura 22, os gráficos de FTIR (modo ATR) das amostras #5, #6, #7 e #8 é possível observar a presença de diversas funcionalizações presentes nas quatro morfologias sintetizadas do MoS₂. De modo geral, nota-se que os grupos funcionais e as suas posições em número de onda (cm⁻¹) se repetem entre sínteses, entretanto, existem alterações na intensidade relativa dos picos comparando-se algumas amostras. Como suporte para nossas correlações dos gráficos FTIR, usaremos o MoS₂ *Bulk*. Nesse espectro verificamos a posição do modo vibracional referente à vibração de alongamento da ligação Mo–S em 463 cm⁻¹, estiramento da ligação C–O em 1041 cm⁻¹, dois picos localizados em 1127 e 1157 cm⁻¹ referentes ao estiramento S–O/S=O e outro pico em 1626 cm⁻¹ do N–H.

No caso das amostras de MoS₂ sintetizadas por hidrotermal, o modo vibracional Mo–S é reportado em duas regiões, ou próximo a 600 cm⁻¹ [72], [158] ou próximo ao 460 cm⁻¹. [52], [73], [159] Em nossas amostras, o estiramento Mo–S ocorre em 463 cm⁻¹. Por exemplo, no trabalho de Singh e colaboradores que sintetizaram

nanoflores de MoS₂, o pico aparece em 460 e 593 cm⁻¹.^[160] Já em nossas amostras o pico 593 cm⁻¹ pode ser encontrado em 559 cm⁻¹. Esse deslocamento do pico referente à ligação Mo–S pode ser induzido especialmente devido à mistura de fases 1T/2H, que originam defeitos/vacâncias na rede cristalina e a presença de outros grupos funcionais na superfície das lamelas que afetam a nuvem eletrônica na proximidade da ligação Mo–S.^[161] Em 901 e 930 cm⁻¹ estão duas bandas relacionadas à ligação Mo–O (MoO₃/MoS_xO_y)^[52] e próximo se encontra o modo referente à ligação C–O (1014 cm⁻¹). Já em 1105 cm⁻¹, 1114 cm⁻¹ e 1227 cm⁻¹ estão os modos associados às ligações S–O/S=O dos grupos SO₃H/SO₃/S₂O₂²⁻ ^{[160], [162]}, enquanto que em 1410 cm⁻¹ localiza-se um pico referente a grupos SO₄²⁻.^[163] Por fim, ainda é possível observar um pico em 1583 cm⁻¹ associado a vibrações do estiramento do grupo carbonila (–C=OOH), que possivelmente refere-se a grupos tio-glicólicos resultante da L-cisteína na superfície dos MoS₂.^[164]

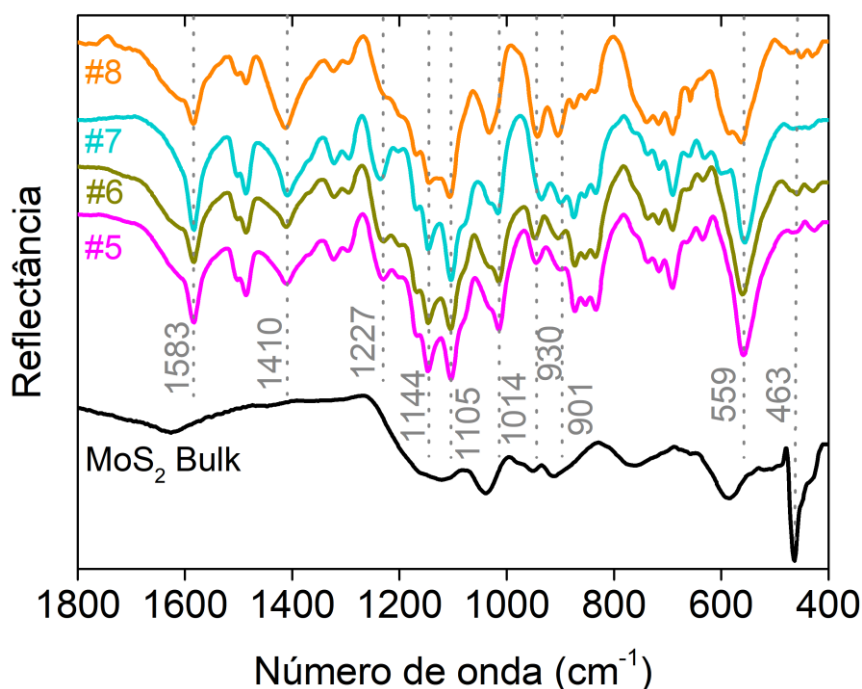


Figura 22. FTIR das amostras de pó do MoS₂ sintetizadas pelo planejamento experimental fatorial (#5, #6, #7, e #8).

A análise de XPS das amostras sintetizadas por rota hidrotermal via planejamento experimental fatorial confirmam a presença de funcionalizações na superfície das partículas de MoS₂ previstas pela análise de FTIR. Como podemos observar na Figura 23, os espectros *Survey* de XPS indicam a presença de picos referentes ao Enxofre (S 2p, ≈163 eV) e Molibdênio (Mo 3d, ≈230 eV), mas também

Oxigênio (O 1s, ≈ 532 eV) e Carbono (C 1s, ≈ 284 eV). No caso da amostra MoS₂ Bulk, mesmo com a pureza de 99% informada pelo fabricante Sigma-Aldrich, existe a presença de O 1s e N 1s, que pode ser associada à adsorção dessas moléculas do ambiente. Por outro lado, observamos que a intensidade do pico do O 1s aumenta nas amostras sintetizadas #5, #6 e #7 por hidrotermal em comparação com o Bulk, indicando a presença de funcionalizações ou até a formação de óxidos Mo–O/Mo=O (MoO₃/MoS_xO_y), como será discutido em mais detalhes a seguir. Outra diferença está nas sínteses #5 e #6, em que se observa a presença de um pico em ≈ 1071 eV que é atribuído a impurezas de Sódio (Na 1s) que não foram completamente removidas durante a centrifugação.

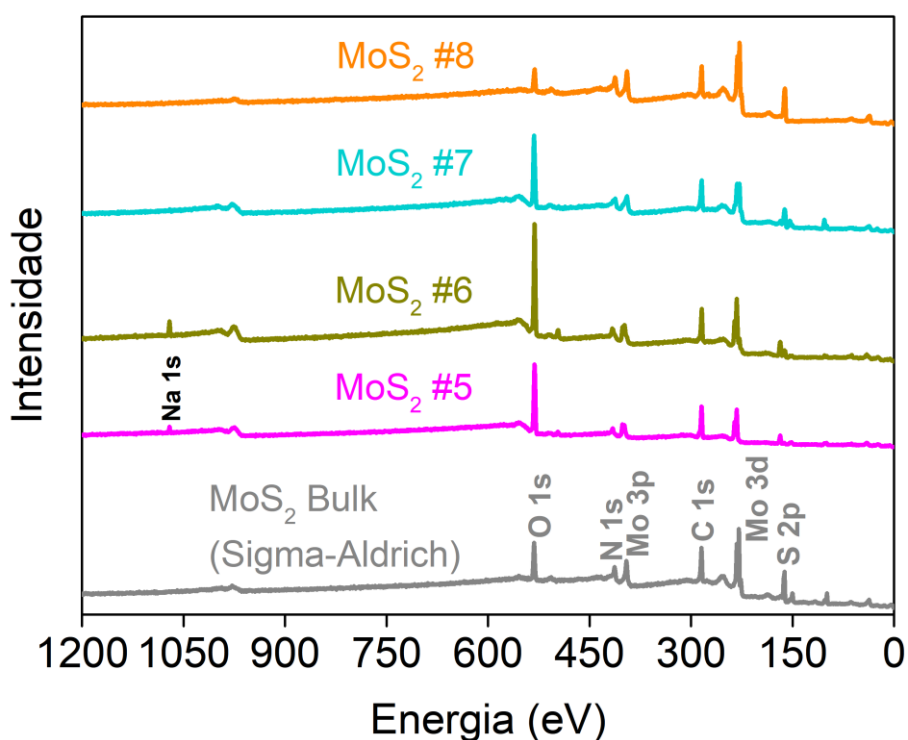


Figura 23. XPS das amostras de MoS₂ *bottom-up* sintetizadas pelo planejamento fatorial obtidas pela análise de filmes do MoS₂ (#5, #6, #7, e #8) depositados sobre SiO₂.

Para destacar as diferenças entre as amostras, foram obtidos gráficos de alta resolução para os principais elementos presentes: S 2p, Mo 3d, O 1s e C 1s, trazidas nas Figuras 24 e 25. Começando pelo gráfico de XPS em alta resolução do S 2p, são observadas duas regiões, com picos centrados em 162 eV e 168 eV. Os picos deconvolvidos na região de 163 eV (Fit-A) são referentes a espécies S²⁻, em que o aparecimento de dois picos se deve ao dublete do acoplamento spin-orbita

($2p_{1/2}$ e $2p_{3/2}$).^[165] Já os picos deconvoluidos na região de 168 eV (Fit-B) correspondem a estados oxidados de espécies de enxofre (S^{6+}/S^{4+}).

Entre as quatro sínteses da Figura 24, as amostras #7 e #8 apresentaram menor contribuição na região de 168 eV que as amostras #5 e #6, enquanto isso, simultaneamente ocorreu um aumento da contribuição dos picos na região de 163 eV. Nota-se assim que o aumento do tempo de síntese de 7 horas para 17 horas favoreceu a formação de espécies S^{2-} e reduziu a presença de outras espécies de enxofre (S^{4+}/S^{6+}). Nestas sínteses em maiores temperaturas, #7 e #8, também se notou a contribuição da ligação S–S terminal ou de grupos S_2^{2-} indicando a formação de pontes entre o enxofre.^[166]

Outra contribuição observada na região de menor energia foi a presença de um pico que pode ser atribuído à formação da ligação S-S (pontes, S_2^{2-}) presentes em algumas folhas do MoS_2 , localizando-se em aproximadamente 163,3–163,7 eV nas amostras #6, #7 e #8.^[167] Espécies de enxofre oxidadas, S^{6+}/S^{4+} , podem ser correlacionadas com a presença de grupamentos químicos imobilizados na superfície do MoS_2 . Por exemplo, Afanasiev e colaboradores^[167] demonstraram, utilizando medidas de XPS, que o MoS_2 passa por processos de oxidação e de formação de grupos SO_4 quando exposto a umidades relativas superiores a 80% após cerca de 1 mês, indicando ainda a evolução da intensidade relativa do pico na região de 168 eV até 1 ano. Singh e coautores também ratificaram que a presença de picos no XPS na região de 168 eV são indícios da presença de grupos SO_3H/SO_3 .^[160] Ainda neste contexto, outras funcionalizações, como grupos $S_2O_3^{2-}$ (S^{4+}) também podem ser encontradas nesta região de mais alta energia.^[162]

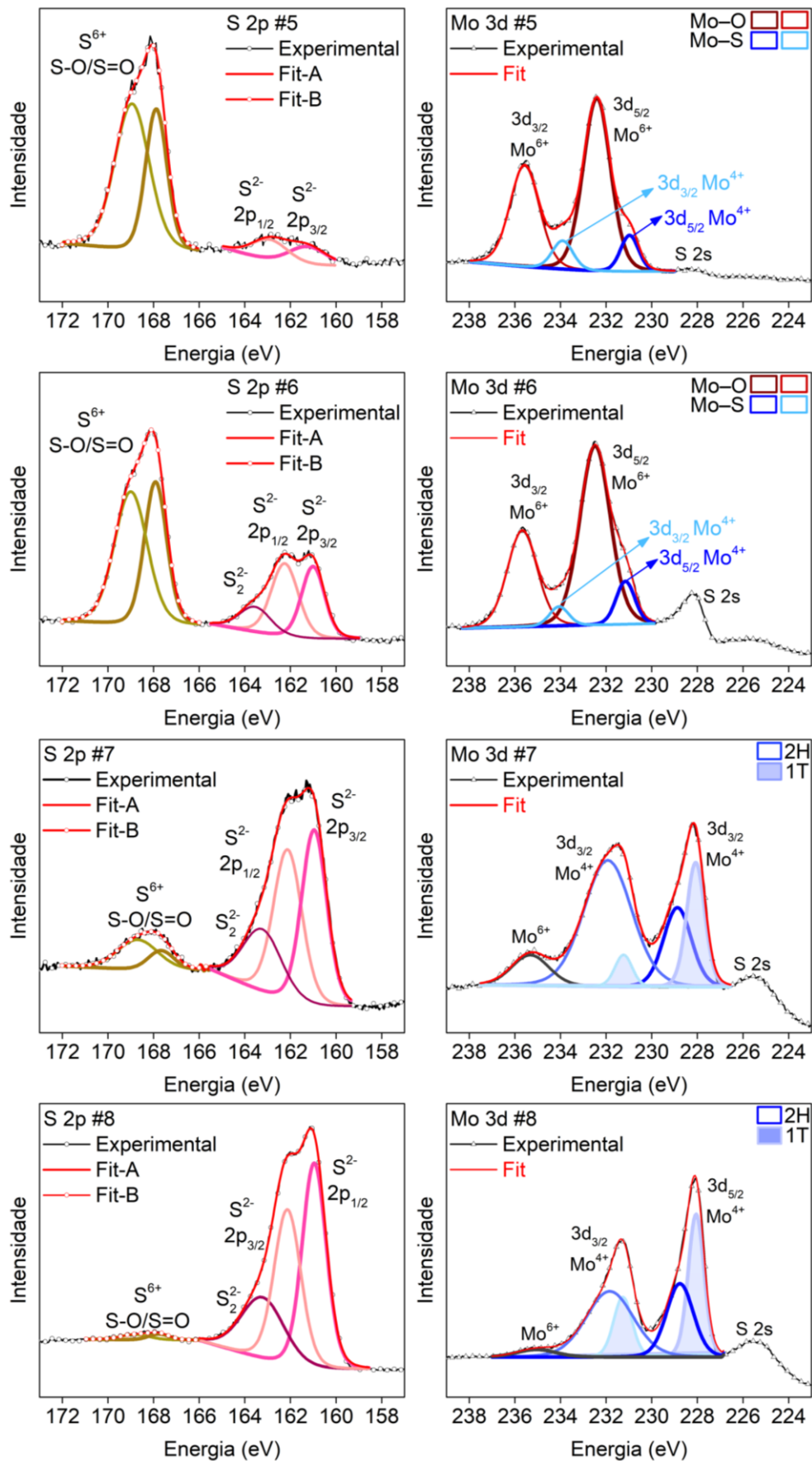


Figura 24. XPS das amostras de MoS₂ sintetizadas pelo planejamento experimental fatorial (#5, #6, #7 e #8) para as regiões S 2p e Mo 3d em alta resolução.

Quando o MoS₂ se encontra exfoliado ou com tamanhos pequenos que se aproximam das monocamadas/QDs, como é o caso das partículas sintetizadas pela rota hidrotermal aqui neste trabalho, os picos no XPS podem sofrer deslocamentos significativos. Isso foi demonstrado por Backes e colaboradores^[168] que forneceram indícios que a diminuição progressiva da largura das folhas de MoS₂ – com 207 nm, 170 nm, 114 nm, 50 nm até 20 nm – altera o espectro de XPS, tendo uma maior contribuição para o pico do enxofre em maiores energias e a alteração na porcentagem de átomos de enxofre na borda em relação a porcentagem de átomos de enxofre no plano basal. Assim, portanto, deslocamentos verificados em nossas amostras quando comparado com MoS₂ CVD^[48] podem ser também atrelados à contribuição de fatores das bordas e do empacotamento das camadas.

Em relação ao espectro XPS da região do Molibdênio, observa-se novamente a presença de um dublete que se refere ao acoplamento spin-orbita dos elétrons Mo⁴⁺ 3d, sendo indicados com a notação 3d_{5/2} e 3d_{3/2}, com picos centrados aproximadamente em 228–230 eV e 231–233 eV, respectivamente para 3d_{5/2} e 3d_{3/2}.^[48] Quando o gráfico de XPS apresenta a contribuição de espécies de Molibdênio em estados de oxidação maiores que +4, como Mo⁵⁺ e Mo⁶⁺, normalmente ocorre o aparecimento de picos no XPS em regiões de maior energia 234–236 eV.^[167] Foram observadas contribuições de outros estados de oxidação do Mo⁶⁺ especialmente nas amostras #7 e #8 e nas amostras #5 e #6 pode haver uma mistura de estados Mo⁶⁺ decorrente do molibdato de sódio (Na₂MoO₄) com Mo⁴⁺ (MoS₂). No caso das amostras #5 e #6, observa-se que, pela posição do pico dublete, que existe uma contribuição da presença de Mo=O/M–O referente a espécies MoO₃/MoS_xO_y. No óxido de molibdênio, o dublete se encontra em uma posição de maior energia que no dissulfeto de molibdênio.^{[131], [169]} Portanto, o deslocamento observado dos picos do Mo no XPS, especialmente as amostras #5 e #6, conduzidas em menores tempos de síntese hidrotermal, pode ser resultado da contribuição de outros estados de oxidação do molibdênio, como Mo⁶⁺, decorrentes da presença de impurezas de óxidos (MoO₃/MoS_xO_y).^{[170], [171]}

Nas amostras #7 e #8, o maior tempo de síntese permitiu a sulfurização do Mo de maneira mais eficiente, reduzindo a contribuição das espécies $\text{Mo}^{5+}/\text{Mo}^{6+}$ e deslocando o dublete do Mo^{4+} para menores energias. Como resultado, duas fases cristalinas para o MoS_2 podem estar presentes, que são: 1T (trigonal, metálica e metaestável) e 2H (hexagonal, semicondutora e mais estável).^[45] Essa distinção das fases cristalinas já foram discutidas anteriormente na Seção 3.2.6. A mudança na organização espacial dos átomos de enxofre é consequência da ocupação de diferentes orbitais do Mo e pode ser detectada nos espectros de XPS.^[39] Verifica-se ainda que nas amostras #7 e #8 existe uma mistura de fases 1T/2H dado o número de picos abaixo do dublete. Adicionalmente, existe ainda o aparecimento de um pico de menor intensidade referente ao enxofre (S 2s) (225,5–228,2 eV). Assim, nas sínteses #7 e #8 esses dubletes se encontram em ≈ 228 eV ($3d_{5/2}$) e $\approx 231,5$ eV ($3d_{3/2}$), indicando uma maior contribuição da fase 1T e 2H conjuntamente.

A mistura de fases 1T/2H é recorrentemente reportada em sínteses do MoS_2 . Zhang e colaboradores sintetizaram nanosheets de MoS_2 por ultrassom (180 °C, 40 min., 200W) seguido por exfoliação por radiação solar (1 kW m⁻², 5 horas), e demonstraram que à medida que o MoS_2 é exfoliado, a fase 2H- MoS_2 vai aumentando a sua porcentagem em relação à fase 1T.^[172] A fase 2H também pode ser convertida em fase 1T com aumento da temperatura (≈ 1000 °C) com auxílio de sal Li_2S ou para fase 3R (Romboédrica) utilizando tratamentos térmicos mais brandos (600–900 °C).^[134] Do ponto de vista de aplicações, a mistura das fases 1T/2H do MoS_2 pode ser interessante, levando a um aumento da performance do material. Para destacar a importância da mistura de fases, Liang et al.^[130] estudaram duas fases cristalinas do MoS_2 – 1T' (fase semimetálica com octaédro distorcido) e 2H – combinando-as com g- C_3N_4 e demonstraram que a fase 1T' tem uma fotocorrente maior (0,2 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$) e menor impedância do que a fase 2H, o que favoreceu a produção de H_2 , pois a fase semimetálica contribuiu para aumentar a transferência de carga nos planos basais do MoS_2 .

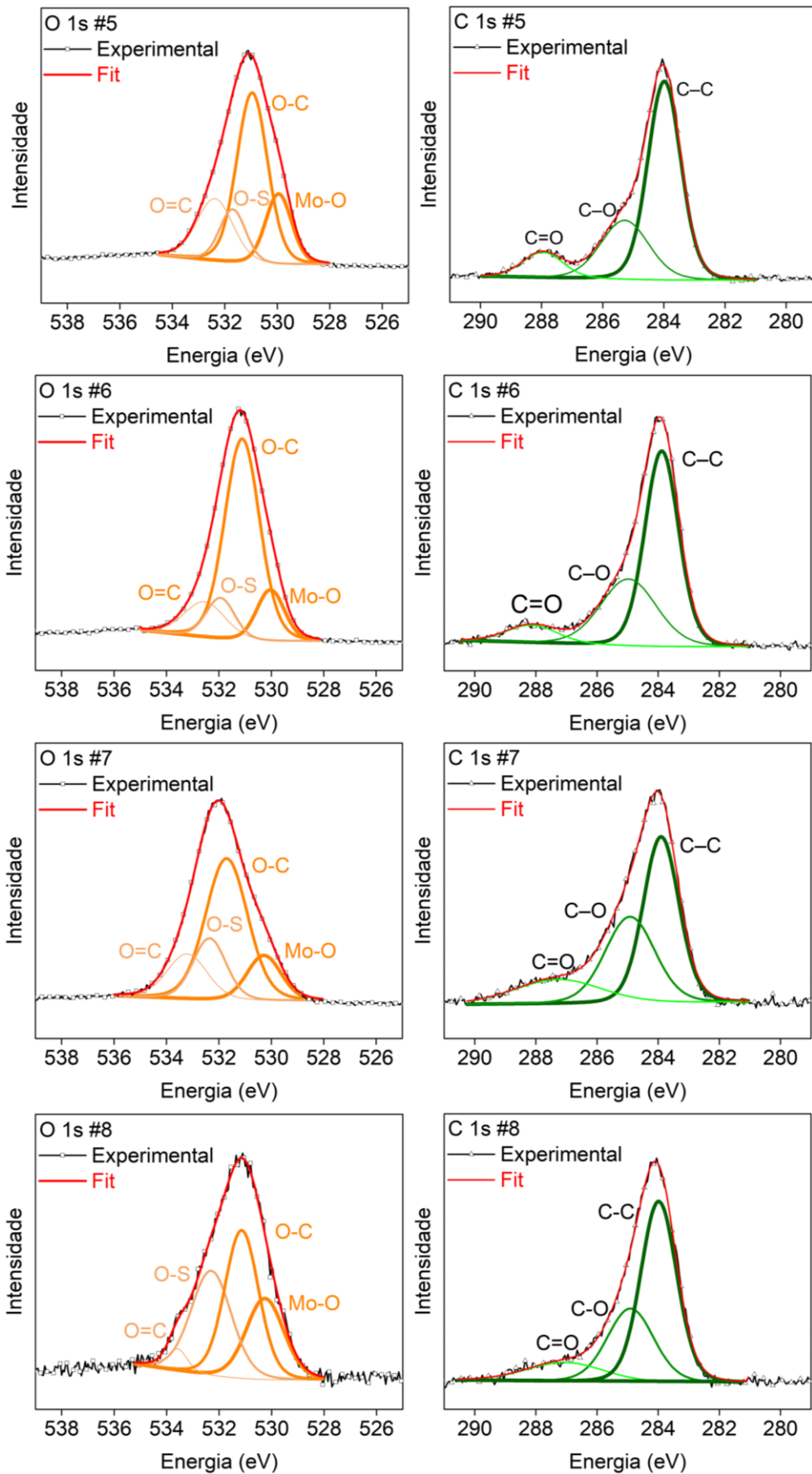


Figura 25. XPS das amostras de MoS₂ sintetizadas pelo planejamento experimental fatorial (#5, #6, #7 e #8) para as regiões O 1s e C 1s em alta resolução.

Os espectros de XPS na região do oxigênio (O 1s) (Fig. 25) demonstram a contribuição de diferentes tipos de ligações: O–Mo (529–530 eV)^[52],^[173], O–C (531–532 eV)^[174], O–S (532–533 eV) e O=C (533–534 eV)^[175]. Esses picos corroboram os dados de XPS da região do S 2p, com indicação feita para formação de S₂O₃²⁻, SO₃H, e SO₃, e para presença de MoO₃/MoS_xO_y indicado nos espectros de XPS do Mo 3d.

Os espectros de XPS na região do C 1s (Fig. 25) também confirmam a presença de grupos funcionais no MoS₂, mas as condições de síntese não influenciaram severamente a análise de XPS destas quatro amostras comparando-as entre si. Isso se observou devido à contribuição de deconvoluções referentes às ligações C–C (284 eV), C–O (285 eV) e C=O (287–288 eV) com o pico centrado em 284 eV.^[175]

4.3.2.2 *Quantum dots*

Além das partículas de MoS₂, outro produto da síntese do planejamento experimental são os *Quantum Dots* (QDs) de MoS₂. Para separar os QDs das partículas foi realizado o processo de centrifugação por 10 minutos a 8000 rotações por minutos. O líquido sobrenadante que contém os QDs foi então separado dos *nanoflakes/nanosheets* de MoS₂ com o auxílio de uma pipeta de Pasteur. Depois de separado, estes QDs foram centrifugados repetidas vezes e dialisados por 72 horas. Após essas etapas, o sobrenadante foi analisado no espectrômetro de fotoluminescência, e notou-se que eles apresentaram emissão em ≈ 446 nm.

Em 2017, Fahimi-Kashani e co-autores^[176] sintetizaram QDs de MoS₂ também a partir da reação hidrotérmica entre *L*-cisteína e molibdato de sódio, demonstraram que os QDs obtidos possuem diâmetro de 2,35 nm. Sob excitação realizada à $\lambda_{exc} = 324$ nm os QDs emitiram sinal de fotoluminescência em 415 nm. Os autores também demonstraram que a emissão dos QDs sofre um *red-shift* à medida que o comprimento de onda de excitação aumenta, e quando a excitação passa a ocorrer em 350 nm ocorre um decréscimo de 30% na intensidade da emissão.^[176] Dong e colaboradores^[143] sintetizaram QDs de MoS₂ com diâmetro de aproximadamente 14,7 nm pela exfoliação do MoS₂ em ultrassom. Neste trabalho, a excitação ocorria em 460 nm e a emissão em 530 nm, possivelmente um efeito

causado pelo tamanho relativamente maior, defeitos e funcionalidades introduzidas no QDs pelo ultrassom.^[143] Em termos de aplicações, Sweet et al.^[66] utilizaram os QDs sintetizados com 7 nm para detecção de células cancerígenas por bioimagem e também demonstraram um forte dependência da emissão com a excitação, com máxima emissão ocorrendo sob excitação em 375 nm.^[66] Destes breves exemplos podemos esperar que nossos QDs sintetizados em diferentes condições apresentem diferenças em termos de: tamanho, posição do pico de emissão e/ou excitação e funcionalizações.

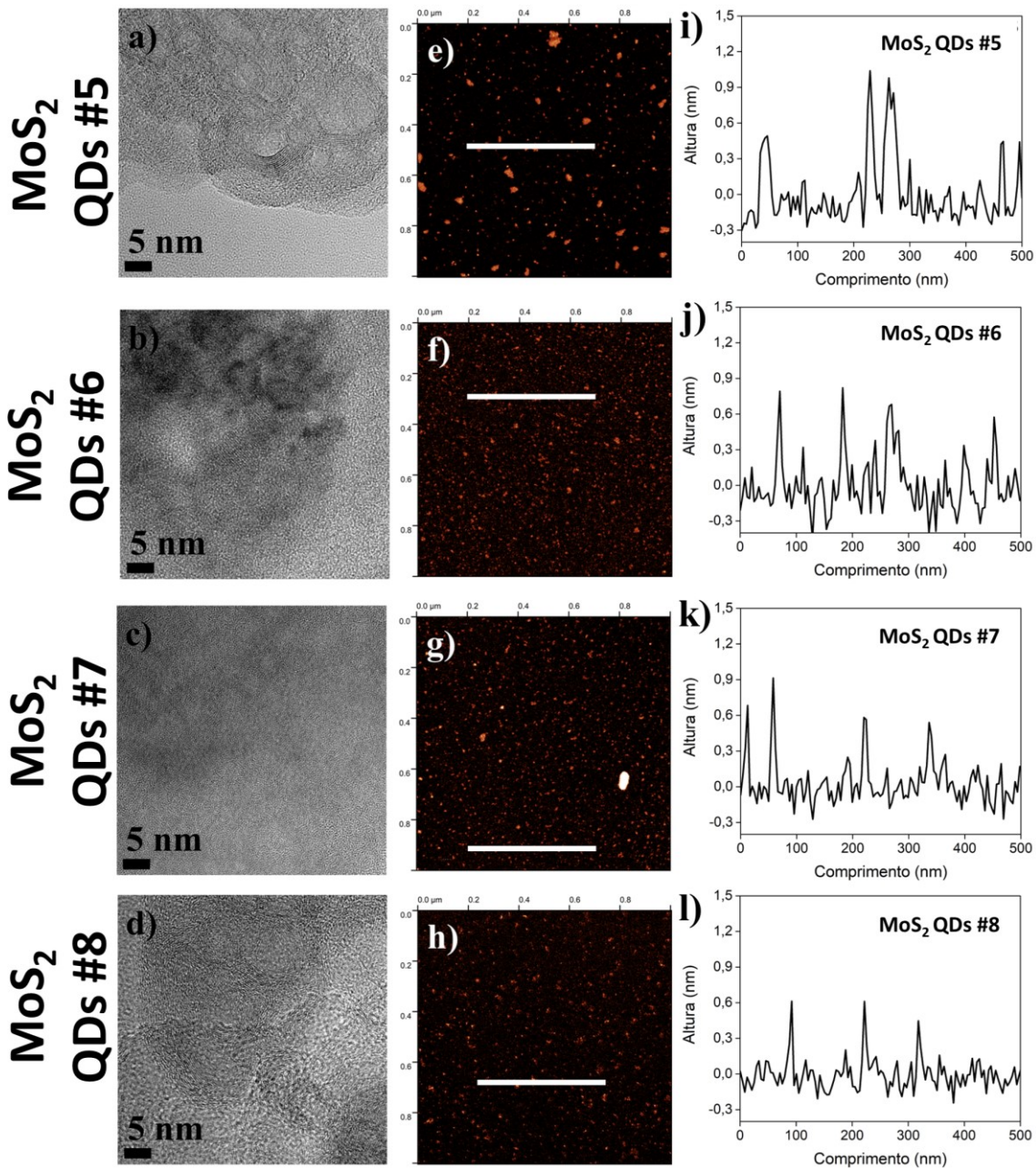


Figura 26. MET e AFM dos QDs de MoS₂ obtidos pelo planejamento experimental fatorial (QDs #5, #6, #7 e #8). Para as análises de AFM as imagens foram obtidas pelo depósito da suspensão de QDs sobre o substrato mica.

A morfologia dos QDs de MoS₂ foi avaliada por imagens de MET e de AFM (Fig. 26). As análises por MET sugerem que os QDs possuem tamanhos menores que 10 nm de diâmetro. Através das análises de AFM foi possível confirmar esta morfologia nanoestruturada e a natureza extremamente exfoliada das lamelas dos QDs. A partir dessas imagens foi mensurado o tamanho médio das partículas (amostragem n = 50) e os diâmetros foram: MoS₂ QDs #5 = 8,3±5,2 nm, MoS₂ QDs #6 = 5,8 ± 3,0 nm, MoS₂ QDs #7 = 7,6 ± 3,1, MoS₂ QDs #8 = 7,3 ± 2,4. Os perfis traçados nas imagens de AFM estão mostrados nas Fig. 25 (i-l) e permitem verificar a altura das amostras. Para os MoS₂ QDs #5, notamos o aparecimento de algumas partículas com ≈0,62 nm e outras partículas com ≈1,2 nm e uma variação maior nos números de camadas do MoS₂, indicando respectivamente a presença de mono e bicamadas de MoS₂, que pode ter afetado também o desvio padrão (σ) associado à medida do tamanho ($\sigma = 5,2$ nm). Nas amostras MoS₂ QDs #6 até MoS₂ QDs #8 a presença dessas partículas mais altas (1,2 nm) não foi encontrada, fornecendo indícios de uma melhor dispersão, distribuição mais homogênea de tamanhos e de alturas dos QDs.

Conforme é detalhado na Figura 27, os espectros de FTIR das amostras de QDs permitem identificar a presença de vários grupos funcionais na superfície dos MoS₂ QDs. A presença dos modos vibracionais em 453 cm⁻¹ se refere aos estiramentos (ν) das ligações $\nu\text{Mo-S}$ e em 585 cm⁻¹ a pontes de enxofre ($\nu\text{S-S}$).^{[16], [160]} Modos localizados em 995 cm⁻¹ corresponde a $\nu\text{Mo-O}$ associado a presença de MoO₃/MoS_yO_x. O grupo carbonila (-COO) tem vibrações localizadas em 1560 e 1639 cm⁻¹ (C=O) e em 1020 cm⁻¹ (C-O).^[59] Outros modos presentes em 1136, 1190 e 1395 cm⁻¹ são associadas às vibrações entre enxofre e oxigênio, em que o enxofre se encontra oxidado, como nos grupos SO₄²⁻ e -SO₃.^{[160], [163]} A presença de grupos funcionais na superfície do MoS₂ é muito comum quando MoS₂ é sintetizado por rota *bottom-up* hidrotermal.^{[162], [164]}

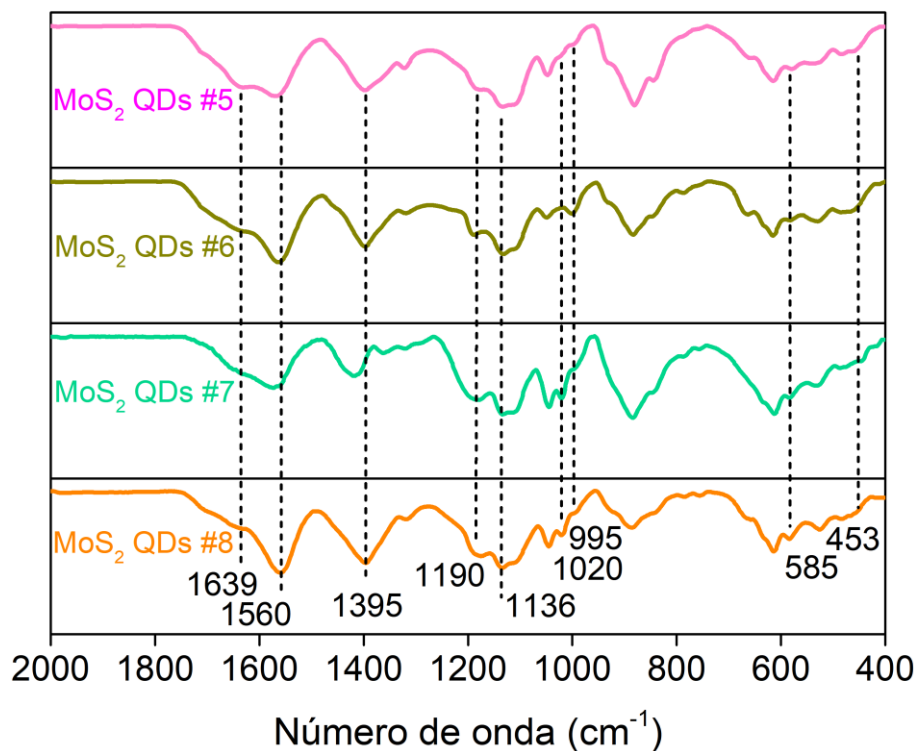


Figura 27. FTIR das amostras de MoS₂ QDs sintetizadas pelo planejamento experimental fatorial (QDs #5, #6, #7 e #8) obtidas usando módulo ATR/FTIR.

Para confirmar a presença dos grupos funcionais observados no FTIR foram realizadas análises de XPS dos QDs de MoS₂ (Fig. 28 e Fig. 29). De maneira semelhante aos espectros das Fig. 22, Fig. 23 e Fig. 24, podemos dividir o gráfico de XPS do MoS₂ QDs em quatro regiões: S 2p, Mo 3d, O 1s e C 1s. Primeiro, na região do enxofre foi observado para as amostras #5 e #6, sintetizadas em menor tempo, que existe uma sobreposição entre os picos das diferentes espécies de enxofre ($S^{6+}/S^{4+}/S^{2-}$), resultado do aumento da fração de S nas bordas devido ao tamanho nanoestruturados dos QDs,^[168] e das funcionalizações^{[160], [162]} discutidas anteriormente ($SO_4/SO_3H/SO_3/S_2O_3^{2-}$), corroborando os espectros de FTIR obtidos. Quando avaliamos o aumento do tempo de síntese de 17 horas e 7 horas, as amostras #7 e #8 apresentaram maior diferenciação entre as espécies de enxofre S^{2-} , o que pode ser um indício de maior predomínio das fases 1T/2H do MoS₂ desses QDs em relação aqueles sintetizados em menor tempo.

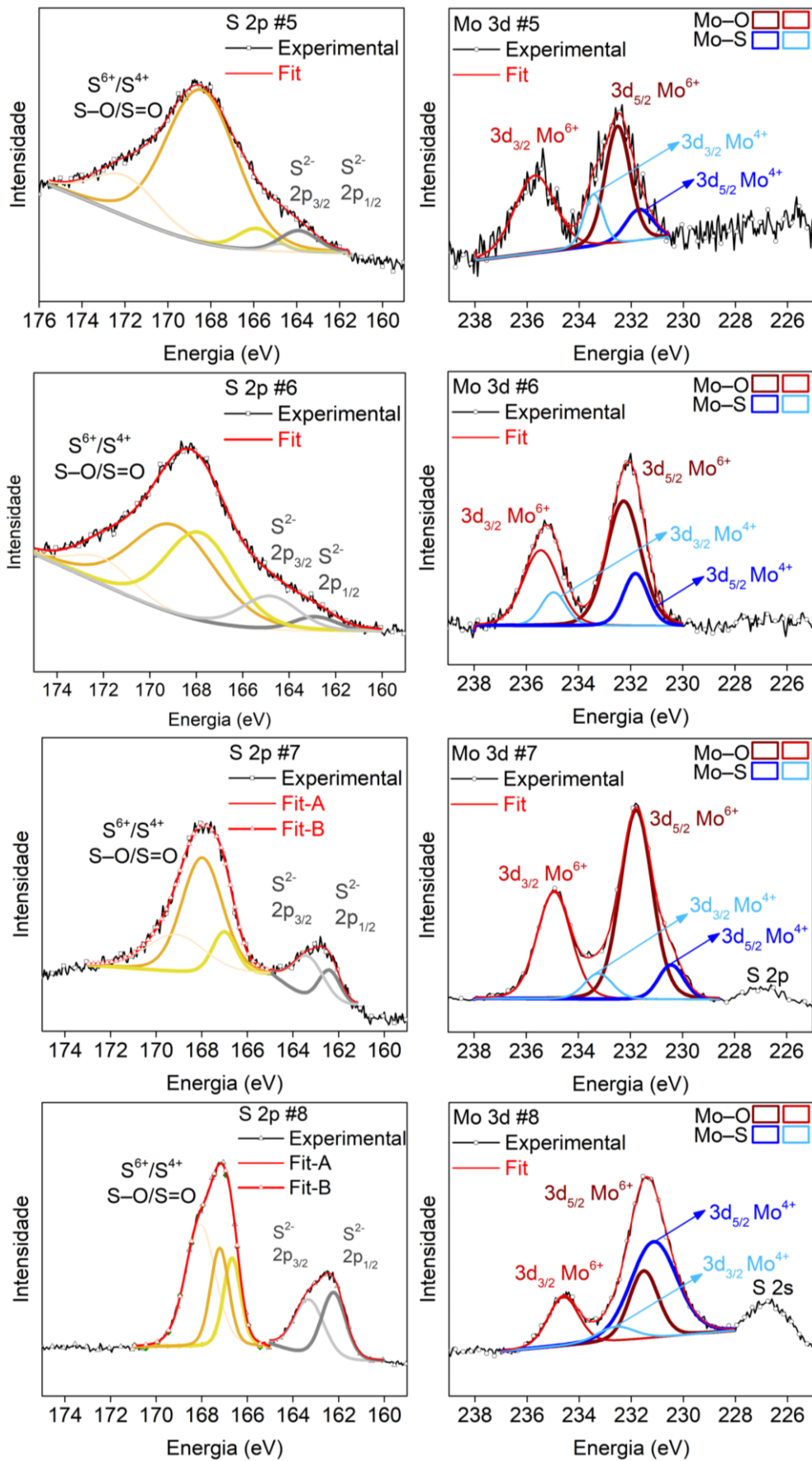


Figura 28. XPS das amostras de MoS₂ QDs sintetizadas pelo planejamento fatorial (QDs #5, #6, #7 e #8) para as regiões S 2p e Mo 3d em alta resolução.

Na região do XPS para o molibdênio, nota-se que os picos $3d_{5/2}$ e $3d_{3/2}$ estão centrados em 232 ± 1 eV e 235 ± 1 eV, respectivamente, em todas as amostras. Isso sugere que existe uma mistura de estados do Mo (Mo^{4+}/Mo^{6+}), de maneira análoga aquela discutida nas Figuras 24 e Figura 25.

Os gráficos de XPS para a região do O 1s (Fig. 29) de todos os QDs confirma a presença da ligação M–O, com picos localizados em 530 eV, indicando a existência da contribuição de impurezas de MoO_3/MoS_yO_x em nossos QDs. Assim como nos nanosheets, o gráfico para a região do C1s (Fig. 29) confirmam a presença de grupos carbonila (C–O, C=O) que pouco diferem-se entre si.

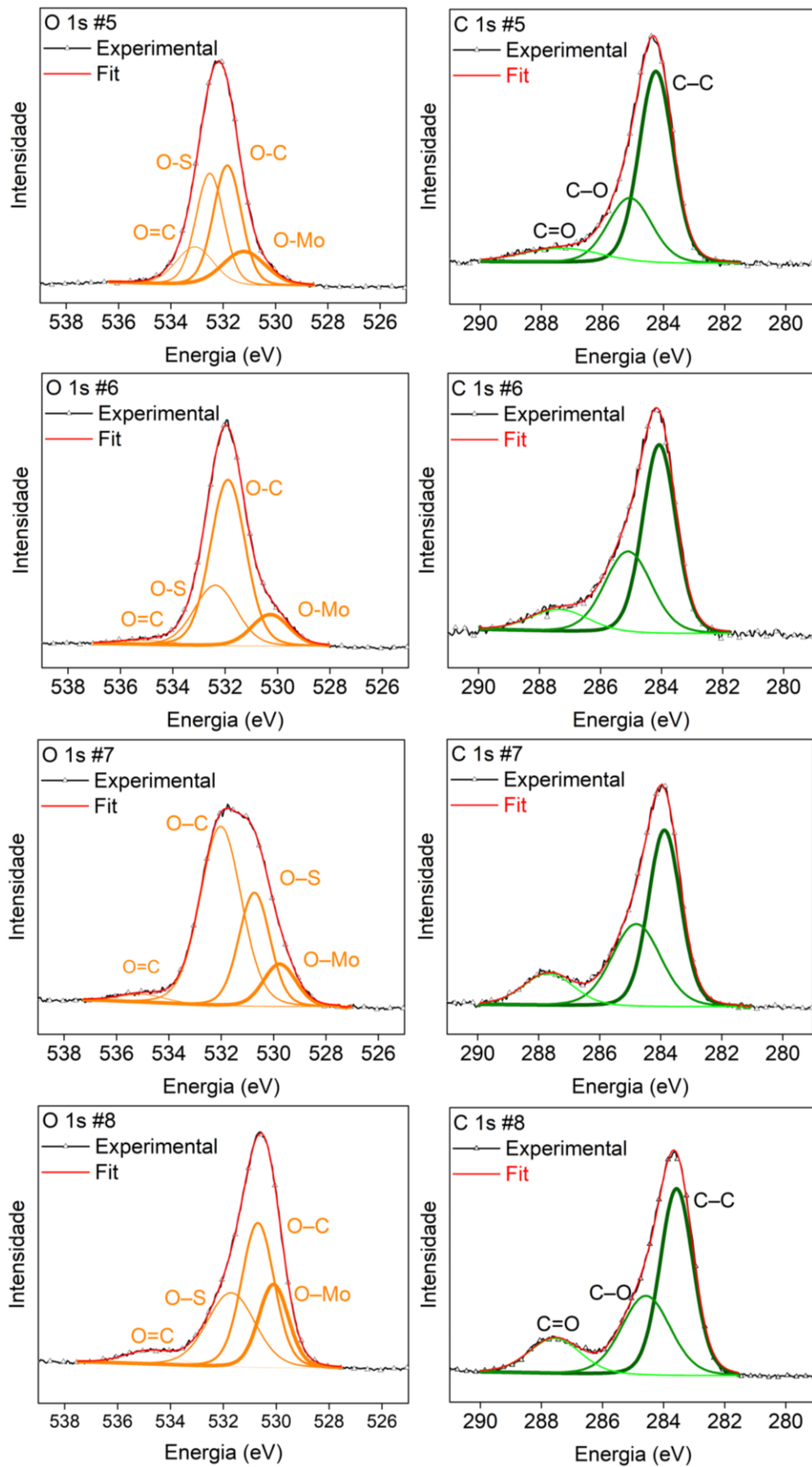


Figura 29. XPS das amostras de MoS₂ QDs sintetizadas pelo planejamento fatorial (QDs #5, #6, #7 e #8) para as regiões O 1s e C 1s em alta resolução.

Uma propriedade muito importante apresentada pelos QDs é o rendimento quântico (RQ, Φ), que é definido como o número de fótons emitidos em relação ao número de fótons absorvidos. Entre os compostos mais usados para medição do RQ está o sulfato de quinina.^[177] Esta molécula possui um $RQ_{padrão}$ determinado de 54% quando a molécula é dissolvida 0,1 M H₂SO₄. Com base neste valor pode-se usar a solução de sulfato de quinina como padrão e base de cálculo para o RQ dos MoS₂ QDs (RQ_{MoS_2}) pela seguinte equação:

$$RQ_{MoS_2} = RQ_{padrão} \times \frac{I_{MoS_2}}{I_{padrão}} \times \frac{A_{padrão}}{A_{MoS_2}} \times \frac{\eta_{MoS_2}}{\eta_{H_2O}}$$

Na equação para RQ_{MoS_2} ainda são utilizados dois parâmetros: a área do pico integrada (I); absorvância (A) da amostra de QDs de MoS₂ no comprimento de excitação e o índice de refração (η) para água/suspensão de MoS₂ de $\eta = 1,33$. No caso da solução do sulfato de quinina (Fig. 30), a absorvância obtida no gráfico ($A_{padrão}$) foi de 0,0346 e área integrada do pico de fluorescência ($I_{padrão}$) de 62186,9 no comprimento de onda de 330 nm (λ_{exc}). Este comprimento de onda de $\lambda_{exc} = 330$ nm foi observado como sendo o melhor para excitação dos QDs, como será mostrado a na sequência desta seção.

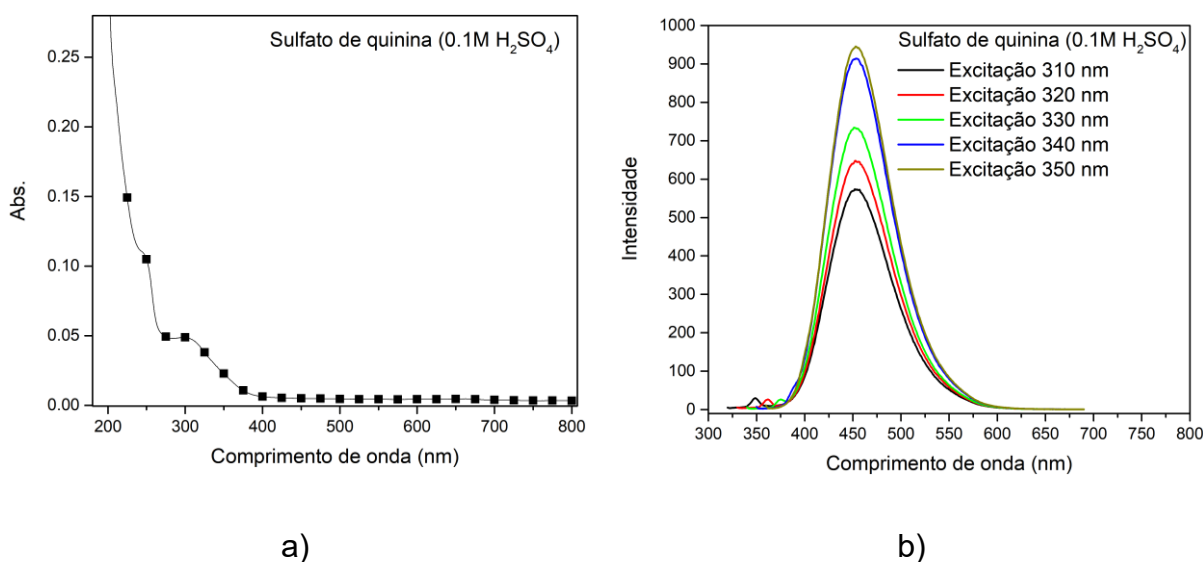


Figura 30. a) UV-Vis e b) PL para o sulfato de quinina.

Para o cálculo do RQ_{MoS_2} todas as amostras das sínteses hidrotermais (Tabela 1) de QDs de MoS₂ foram excitadas de 310 nm à 350 nm no Espectrofluorímetro e as respectivas absorvâncias foram coletadas no

Espectrômetro UV-Vis. A Tabela 4 traz os resultados dos cálculos de RQ_{MoS_2} . Os dados contidos na tabela trazem importantes informações a respeito das sínteses e das propriedades apresentadas por cada QDs de MoS_2 produzido:

- (i) as sínteses conduzidas em baixa temperatura de 140 °C – #1 à #4 – não produziram partículas (flakes/sheets) e nem mesmo QDs de MoS_2 independentemente do tempo de síntese e da razão molar Mo:S;
- (ii) as sínteses conduzidas no nível superior de 1020 minutos e temperatura superior 200 °C produziram QDs com maior RQ – por exemplo – síntese #7 (RQ=10,3%) e síntese #8 (RQ=13,1%);
- (iii) comparando a síntese #5 (RQ=7,2%) com a síntese #6 (RQ=7,0%) nota-se que a razão molar Mo:S tem pequena influência no RQ, o que não acontece quando comparamos a síntese #7 (RQ=10,3%) com a síntese #8 (RQ=13,1%).

Assim, pode-se concluir que a temperatura no nível superior (200 °C) exerce um papel fundamental sob a síntese de partículas e sobre o valor de RQ dos QDs de MoS_2 e também que a estequiometria 1:2,25 contribui para o RQ positivamente.

Os espectros UV-Vis do molibdato e da L-cisteína foram discutidos anteriormente na seção 4.3.1. Usando as informações contidas naqueles espectros, podemos visualizar que o molibdato de sódio apresenta dois picos de absorção em 207 nm e 230 nm, enquanto a L-cisteína apresenta um pico de absorção em 197 nm. Quando comparamos os espectros da solução antes da reação (Figura 15) com as soluções após a síntese hidrotermal (Figura 31) – #1, #2, #3 e #4 – nota-se que todas apresentam a banda em 230 nm semelhante a uma das bandas do molibdato de sódio e outra banda abaixo de 200 nm, bem como também apresentaram uma banda em aproximadamente 300 nm. Já as sínteses que produziram QDs de MoS_2 – #5, #6, #7 e #8 – possuem duas bandas localizadas em 205 nm e 230 nm, indicando maior diferenciação em termos de absorção na região do UV-Vis.

Tabela 4. Rendimento quântico dos produtos da síntese *bottom-up* obtidas pelo planejamento experimental fatorial.

Experimento	Razão molar Mo:S (mol:mol)	Tempo (minutos)	Temperatura (°C)	Area (λ_{exc})	Abs. (330 nm)	RQ (%)	Produto MoS ₂
#1	1,75	420	140	1299,9	0,0609	0,9	Não
#2	2,25	420	140	1219,7	0,0625	0,6	Não
#3	1,75	1020	140	1495,3	0,0784	0,6	Não
#4	2,25	1020	140	2217,1	0,0549	1,3	Não
#5	1,75	420	200	22844,5	0,01389	7,0	Sim
#6	2,25	420	200	35759,4	0,02246	7,2	Sim
#7	1,75	1020	200	75060,6	0,0309	10,3	Sim
#8	2,25	1020	200	60734,1	0,02048	13,1	Sim
#9	2,00	720	170	4088,4	0,0756	1,6	Não

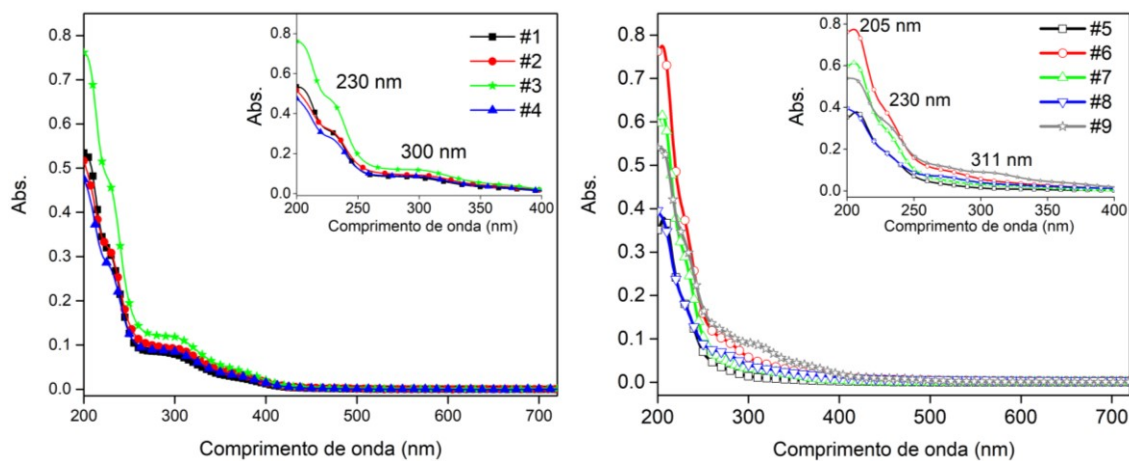


Figura 31. UV-Vis das soluções de MoS₂ QDs obtidas pelo planejamento experimental fatorial em solução aquosa.

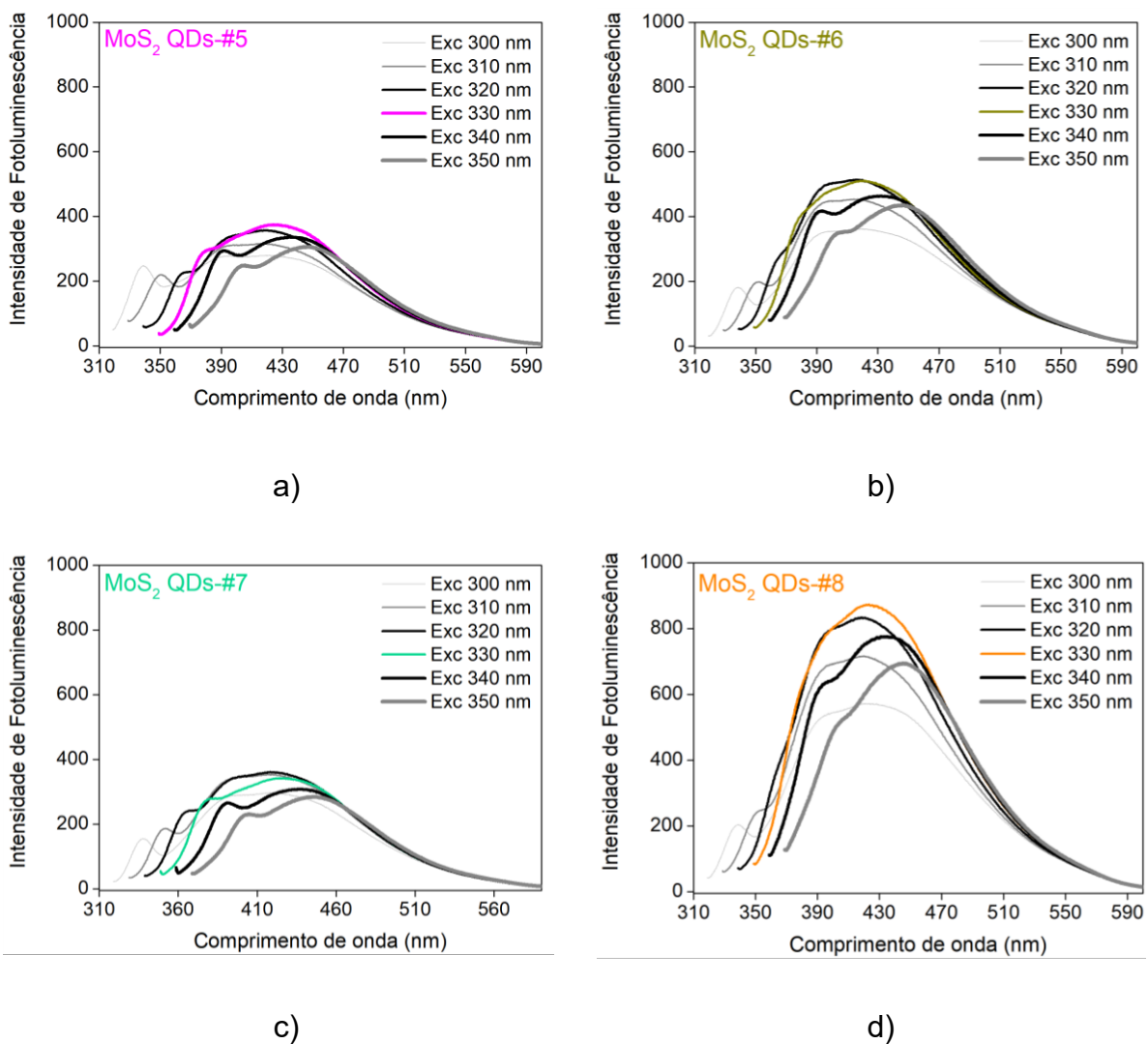


Figura 32. PL dos MoS₂ QDs sintetizados pelo planejamento experimental fatorial (QDs #5, #6, #7 e #8) em diferentes comprimentos de onda de excitação.

Com a finalidade de avaliar as propriedades ópticas dos MoS₂-QDs, foram realizados diferentes experimentos variando o comprimento de onda de excitação e o pH. A Figura 32 traz a influência do comprimento de onda de excitação (λ_{exc}) sobre os espectros de emissão dos MoS₂ QDs. Observamos que à medida que λ_{exc} vai aumentando de 300 nm a 330 nm, existe um aumento da intensidade de emissão, e que após 330 nm, de 340 nm a 360 nm, a intensidade de emissão diminui. Esse comportamento é recorrentemente reportado para QDs de MoS₂^[178] e diferentes estruturas (GO QDs). Neste contexto, QDs de MoS₂ dopados com nitrogênio (N-MoS₂ QDs) apresentaram um crescimento gradativo na intensidade de excitação de 280 nm até 380 nm, em que a máxima intensidade de emissão ocorreu com pico de emissão centrado em 443 nm.^[179] De maneira semelhante, QDs de MoS₂ produzidos por exfoliação via hidrotérmal assistida por etilenodiamina

resultaram em MoS₂-QDs também com dependência severa da excitação, tendo a máxima emissão obtida sob excitação em 340 nm.^[180]

Outra importante caracterização relacionada à propriedade óptica dos QDs é a influência do pH do meio (Fig. 33). Para isso, utilizamos NaCl e NaOH para ajustar o pH, na faixa de 1 a 12 (pH = 1, pH = 4, pH = 7, pH = 10 e pH = 12). Conforme mostra a imagem a seguir, pH's extremamente ácidos (pH = 1) e básicos (pH = 12) favoreceram um aumento na intensidade de emissão, enquanto que pH's mais próximos a neutralidade (pH = 7 e pH = 10) tiveram menor efeito sobre a intensidade de emissão. Além disso, outras três observações interessantes decorrentes desses gráficos se repetem para todos os QDs de MoS₂, são: (i) meio básico pH 12 apresentando o maior PL; (ii) meio ácido desloca ligeiramente o pico de emissão para o vermelho ($>\lambda_{em}$); (iii) meio básico desloca o pico de emissão para o azul ($<\lambda_{em}$).

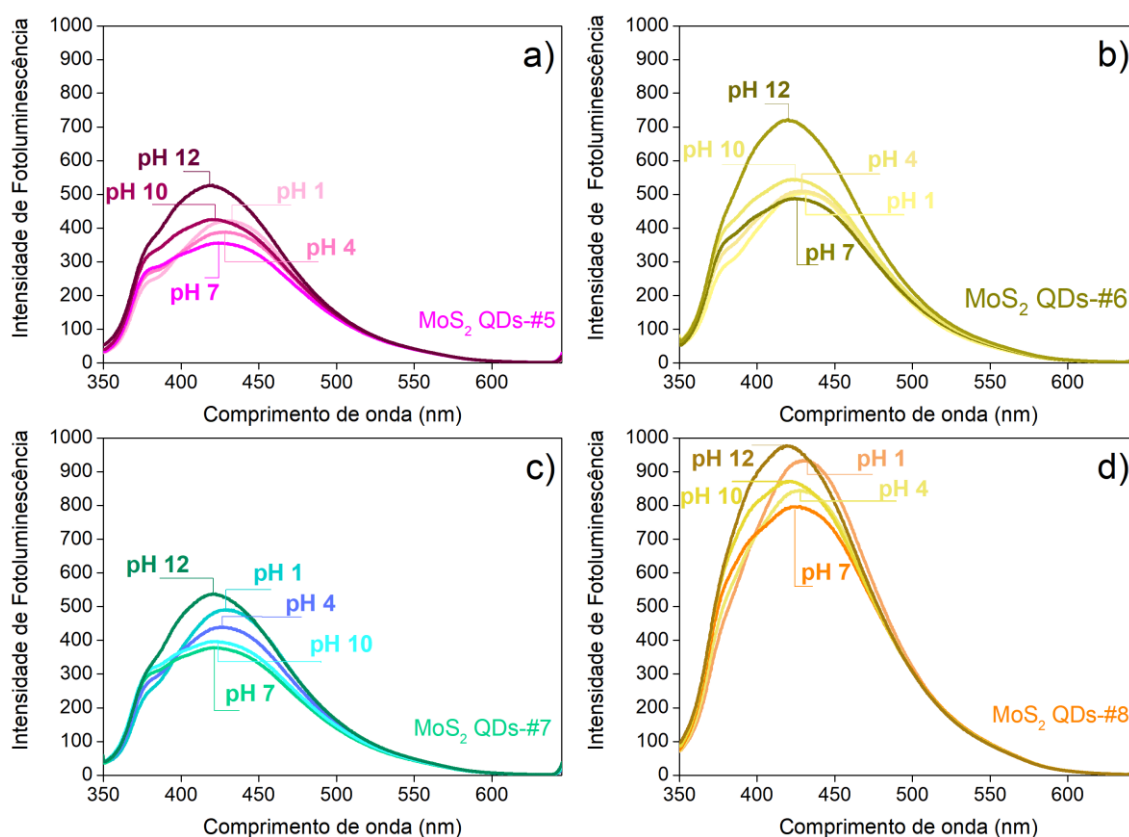


Figura 33. PL dos MoS₂ QDs sintetizados pelo planejamento experimental fatorial (QDs #5, #6, #7 e #8) em diferentes pH's.

O comportamento observado frente aos diferentes pH's revelou uma boa estabilidade dos QDs, indicando que eles têm potencial para serem usados

como sensores ópticos em diferentes ambientes ácidos/básicos. Possivelmente, esta estabilidade em meios com pH's ácidos e em meios pH's básicos é resultado de funcionalizações superficiais ($-\text{SO}_3$, SO_4^{2-} e $-\text{COOH}$). A interação de diferentes grupos funcionais presentes em MoS_2 -QDs com o meio alcalino através de espécies OH^- pode induzir uma doação de elétrons para as espécies de ácido sulfônico/sulfato ou ao centro metálico $\text{Mo(V)}/\text{Mo(VI)}$ e resultar em incremento de PL.^[163] Da mesma forma, Zhu e colaboradores^[181] estudaram a influência do pH na intensidade do PL e mostraram que um meio ácido/alcalino pode alterar a intensidade de PL do Mo:S sintetizados em diferentes estequiometrias e mudar o λ_{exc} para azul/vermelho. Segundo os autores, a melhor dispersão dos QDs de MoS_2 em meio alcalino evita aglomeração de QDs (influenciando o tamanho das partículas) e também pode levar à desprotonação de alguns grupos funcionais.^[181] QDs de MoSe_2 , outro membro da família de TMDs, também altera seu comportamento de PL sob diferentes meios ácido/alcalino, mas de maneira oposta aos nossos QDs MoS_2 , ou seja, o meio alcalino desloca o pico λ_{em} para maiores comprimentos de onda e aumenta largura total na metade do máximo.^[182]

5 – SÍNTESE DE NANOCOMPÓSITOS E APLICAÇÕES AMBIENTAIS DO DISULFETO DE MOLIBDÊNIO

Esta seção tem o intuito demonstrar as possíveis aplicações das nanoestruturas de MoS_2 produzidas neste trabalho. As formas de síntese e as morfologias do MoS_2 sintetizadas foram utilizadas para diferentes propósitos agroambientais como: modificação superficial de membranas para criação de micropadrões por *ablação a laser* (anexo I), remoção de poluentes (corante e metal pesado), modificação membranas filtrantes comerciais e sensores ambientais para detecção de metais (íons cobre (Cu^{2+})) e antibióticos (anexo II). Assim, buscaremos demonstrar a partir de agora como o MoS_2 pode ser controladamente sintetizado e trabalhado em associação a outros materiais para o preparo de novos nanocompósitos, bem como demonstrar a sua versatilidade em termos de aplicações. Alguns detalhes e propriedades físico-químicas destes nanomateriais a base de MoS_2 serão descritos ao longo desta seção.

5.1 – *Nanosheets* de MoS₂ obtidos por rota *bottom-up* e *top-down*: adsorção de corante e de metal

Com o propósito de comparar a influência da síntese do MoS₂ na performance adsorvente de poluentes, foram desenvolvidas plataformas de nanofibras modificadas com 3 tipos de MoS₂:

- i) *Bulk* (comercial, sem processamento);
- ii) TD – *top-down* (obtido a partir da síntese descrita na Seção 3.2): Separação granulométrica / moinho (90 min.) / ultrassom (150 min.) em potência de 220W e 450W.
- iii) BU – *bottom-up* (obtido a partir de síntese hidrotermal): 0.37 g de L-cisteína (121,16 g mol⁻¹) e 0,19 g de molibdato de sódio (205,92 g mol⁻¹) por 12 horas a 180 °C.

As caracterizações dos três tipos de MoS₂ demonstram várias diferenças entre as amostras, a começar pelas caracterizações de MET (Figura 34). A amostra MoS₂ *Bulk* apresenta uma morfologia cristalina em todas as regiões da partícula – do plano basal até as bordas – indicando muitas camadas visivelmente empacotadas, tal como foi previamente discutido na Seção 3.1, apresentando planos espaçados com $2,8 \pm 0,1$ Å referente aos planos (100) e (010).^[183] Ao ser processado e exfoliado, MoS₂ TD, nota-se que as bordas das partículas ganharam contornos mais arredondados e não pontiagudos, possivelmente devido à clivagem e colisões causadas pelo moinho de bola e o ultrassom. É também observada a presença de partículas menores entre as folhas maiores, devido ao fracionamento/quebra das folhas maiores. Nesta amostra ainda se nota a presença da distância planar de 2,8 Å. Na amostra MoS₂ BU a presença de domínios cristalinos nas folhas é diminuta ou não se repetem a longo alcance como nas amostras anteriores. Também se constata a presença de poucas folhas empacotadas, sugerindo um espaçamento maior e menos densamente aglomerado.

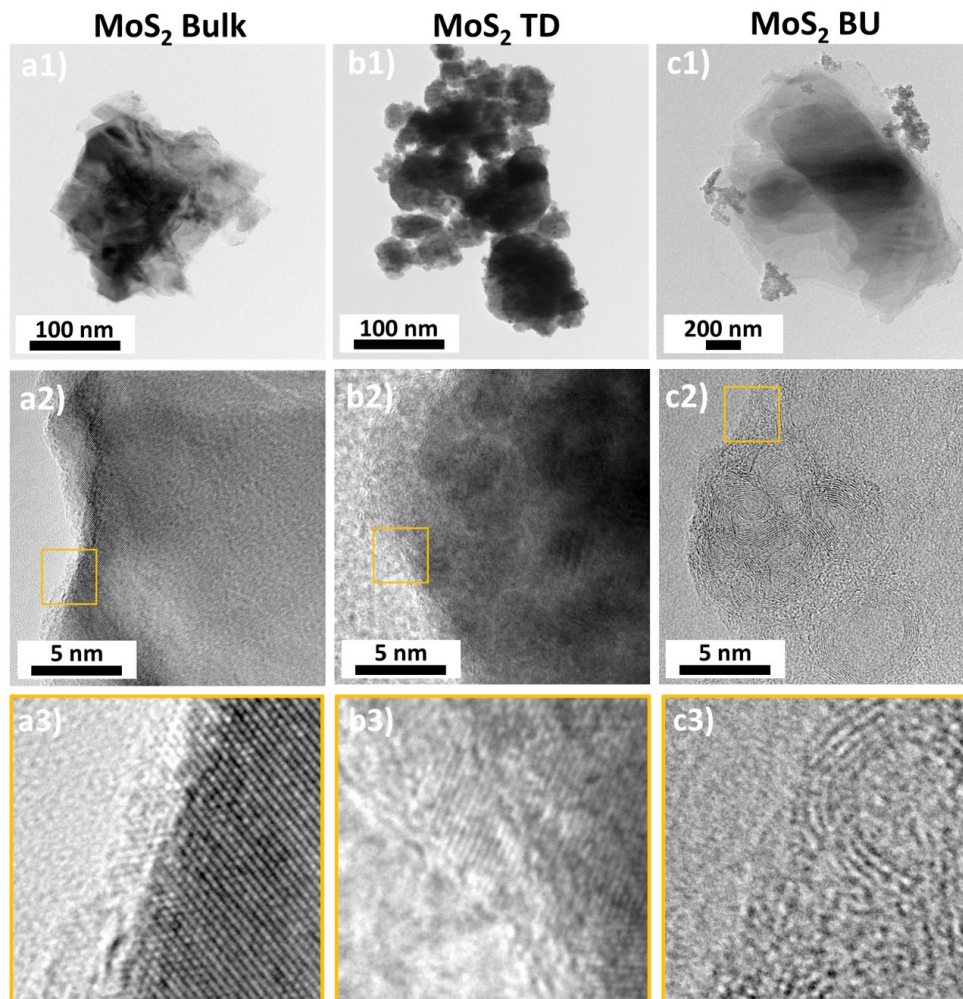


Figura 34. Imagens de MET para diferentes estruturas 2D a1-a3) MoS₂ Bulk, b1-b3) MoS₂ TD e c1-c3) MoS₂ BU.

As análises de DRX da Figura 35 confirmam os resultados observados nas imagens de MET. Como pode-se ver, a amostra MoS₂ *Bulk* e MoS₂ TD contém os planos referentes à fase 2H da molibdenita (AMSCD-9788) como nos gráficos da seção 4.1 e 4.2.6. A diferença entre as duas amostras se deve especialmente a uma diminuição na intensidade relativa do plano (002), o qual está relacionado com o menor número de partículas densamente empacotadas, e um alargamento da base deste e de outros picos, atribuídos à presença de partículas menores (Fig. 35). Nota-se que a distância interplanar de 2,8 Å é observável no gráfico de DRX em $2\theta = 32,62$. Por outro lado, a amostra MoS₂ BU não apresentou os mesmos picos observados em MoS₂ *Bulk* e MoS₂ TD, mas tem-se a indicação de um pico largo em $2\theta \approx 9,8^\circ$ que sugerem folhas menos cristalinas e menos compactadas, isto é, folhas mais distantes entre si. Mais detalhes podem ser revisados com a leitura da Seção 3.3.2.1.

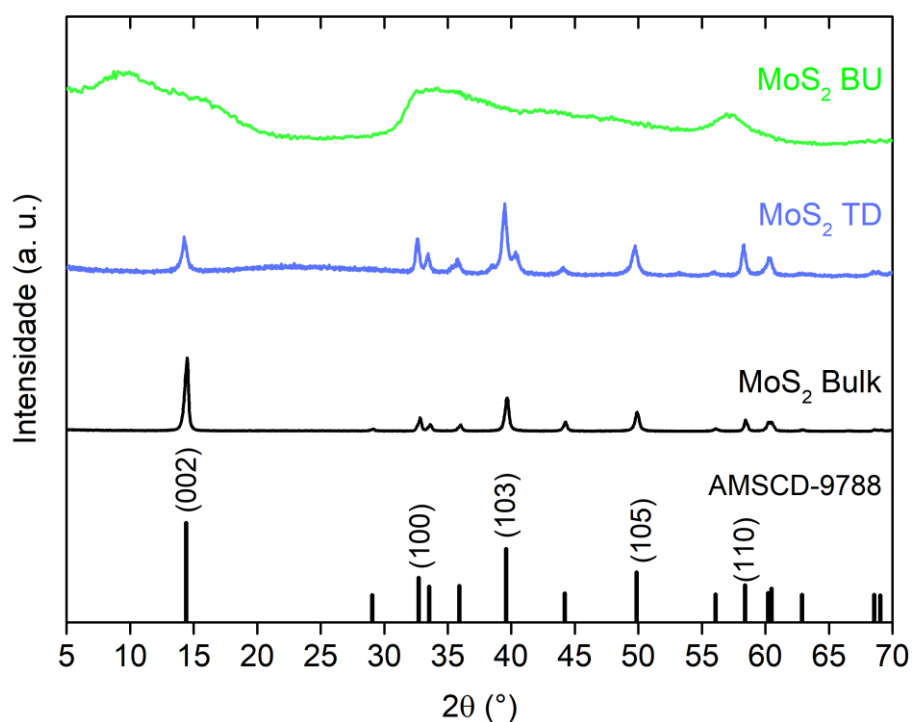


Figura 35. Gráficos de DRX das amostras de MoS₂ para adsorção de Azul de Metileno.

As plataformas para adsorção foram produzidas pela técnica de fabricação de nanofibras conhecida como fiação por sopro em solução (ou *Solution Blow Spinning* (SBS)). Das imagens de MEV mostradas na Figura 36, obteve-se o diâmetro das fibras de PLA, que atingiram o valor médio de 792 ± 372 nm, com uma morfologia lisa e livre de *beads*. Posteriormente, as mantas de PLA foram modificadas com uma solução 0,1% m/V de Zeína (PLA-z). A Zeína é uma proteína derivada do milho que é biocompatível e biodegradável.^{[117], [118]} A função da zeína é alterar a hidrofobicidade da membrana de PLA e auxiliar na imobilização do MoS₂. Como podemos observar na Fig. 39, a zeína não alterou significativamente a morfologia das fibras, pois deu origem a um filme fino e homogêneo ao longo da fibra. A modificação com zeína diminuiu o ângulo de contato das mantas, que passaram de $142,6 \pm 3,6$ ° para $132,9 \pm 3,8$ ° com nível de confiança de 95% (Figura 39).

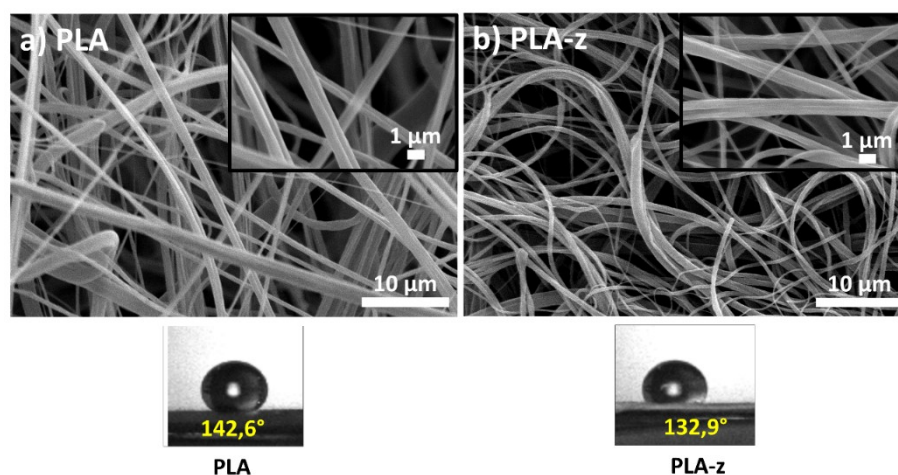


Figura 36. Imagens de MEV das membranas e imagens de fotografias digitais dos ângulos de contato das membranas de PLA e PLA-z para adsorção de Azul de Metileno. Adaptada com permissão da ref.^[184]. Copyrights (2021) American Chemical Society.

Depois que as fibras de PLA foram fabricadas por SBS e modificadas com zeína, elas foram modificadas na sua superfície por *Spray* com MoS₂, utilizando procedimento adaptado da técnica de SBS. Nesta etapa, alguns parâmetros do processo de spray tiveram que ser otimizados: (i) fase líquida da suspensão, ou seja, solventes que favorecessem a evaporação rápida durante a deposição; (ii) distância de deposição–vazão–pressão, direcionamento da deposição das partículas e controle de desperdícios de material; (iv) tempo de deposição e (v) concentração da suspensão. Após diversos estudos preliminares, determinou-se que as três formas de MoS₂ (*Bulk*, TD e BU) seriam dispersas em etanol/água 20/80 v/v na concentração de 3,75 mg.mL⁻¹ sendo esta solução aspergida sobre as mantas de PLA-z sob vazão de 6,5 mL.h⁻¹, em pressão de 2 bar, distância de 30 cm e pelo tempo de 3h30min. A área de manta recoberta nestas condições correspondeu a 25 cm de comprimento por 4 cm de largura. Conforme mostra a Figura 37, a aspersão de folhas de MoS₂ garantiu uma boa distribuição das partículas apenas na superfície das fibras sub-micrométricas, evitando que o MoS₂ voltasse a se aglomerar por conta da força de van der Waals, garantindo uma maior exposição da superfície das folhas de MoS₂.

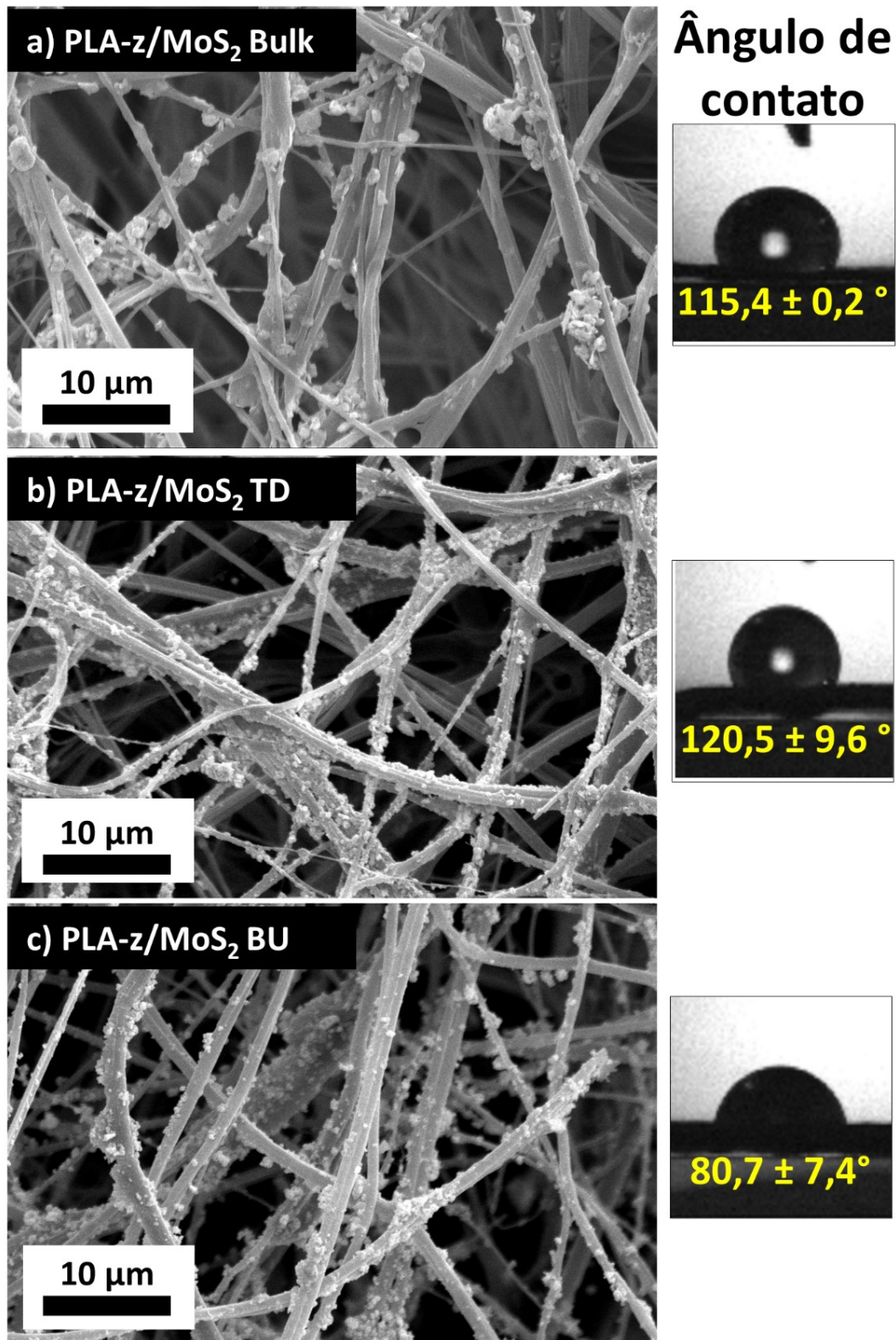


Figura 37. Imagens de MEV das membranas e ângulo de contato de MoS₂. a) PLA-z/MoS₂ Bulk, b) PLA-z/MoS₂ TD e c) PLA-z/MoS₂ BU para adsorção de Azul de Metileno. Adaptada com permissão da ref.^[184]. Copyrights (2021) American Chemical Society.

A mudança na morfologia das mantas poliméricas também foi visual, passando de uma cor branca (PLA e PLA-z) para uma coloração acinzentada em

decorrência da deposição das partículas de MoS₂ (Fig. 38). Além disso, as mantas mantiveram sua natureza leve e flexível, com os dois lados da manta funcionalizados de maneira similar. Entre as vantagens da utilização da técnica de Spray para modificação das nanofibras estão: (i) deposição superficial do MoS₂ sobre as fibras, (ii) fácil controle sobre a quantidade de MoS₂ imobilizado através do aumento do tempo de deposição ou do aumento da concentração da solução MoS₂ a ser aspergida, (iii) diminuição da aglomeração do MoS₂ pelo fato do mesmo estar ancorado sobre a superfície do PLA-z, o que permite um aumento da área superficial, e (iv) possibilidade de funcionalização dos dois lados da membrana ou de apenas um lado, podendo ser usada para o desenvolvimento de membranas assimétricas.

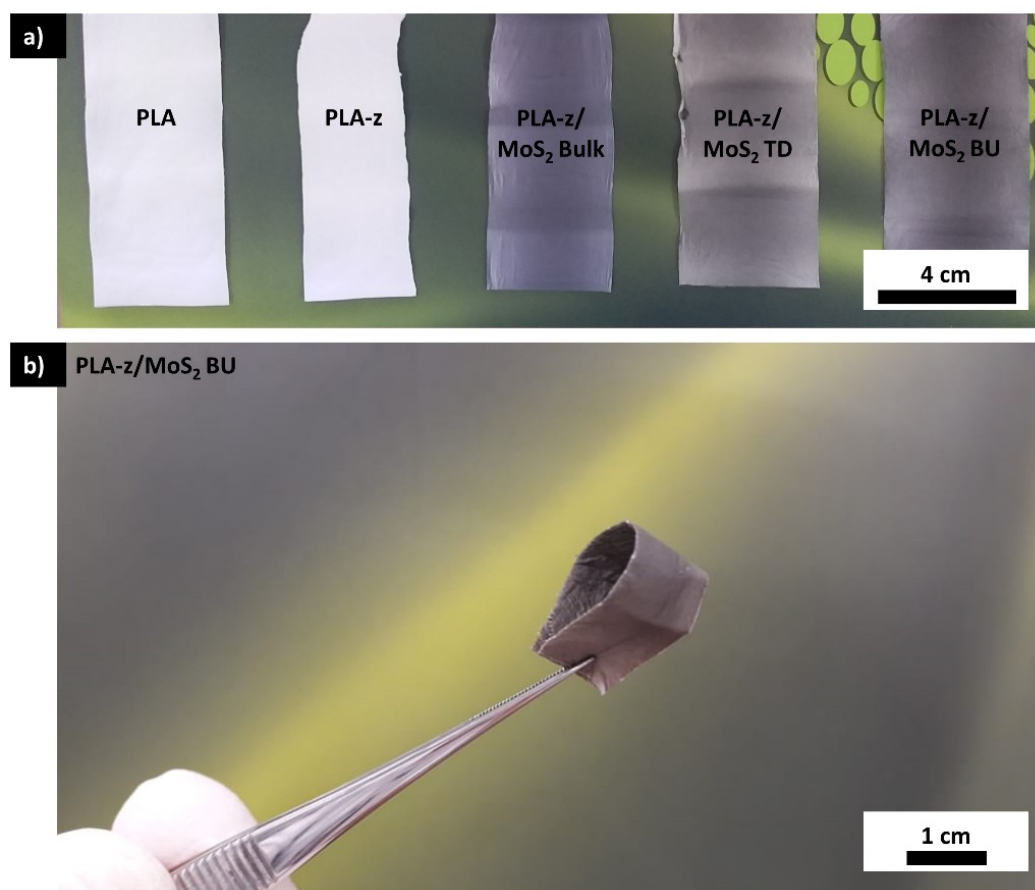


Figura 38. Fotografias digitais das membranas sub-micrométricas fabricadas por SBS para adsorção de Azul de Metileno e b) destaque para a flexibilidade e homogeneidade da funcionalização da superfície das fibras na mostra PLA-z/MoS₂ BU.

Em termos de adsorção do corante azul de metileno (5 mg.mL⁻¹) cada uma dessas membranas poliméricas apresentou diferentes eficiências de adsorção

(%): PLA 19,7%; PLA-z 34,5%; PLA-z/MoS₂ *Bulk* 27,3%; PLA-z/MoS₂ TD 39,8%; PLA-z/MoS₂ BU 98,2%. Entre as membranas com MoS₂, aquela que apresentou a melhor performance foi aquela contendo MoS₂ BU (98,2%). Esse resultado é consequência de diferentes fatores que governam o processo de adsorção, incluindo: i) ângulo de contato que facilita a interação do adsorvente com o adsorvato e aumenta a velocidade de adsorção. Entre as amostras, o menor ângulo de contato foi da manta PLA-z/MoS₂ BU; ii) carga negativa do MoS₂, a qual, no caso da amostra MoS₂ BU, apresentou valor de -31 ± 1 mV e favoreceu a interação eletrostática com o corante catiônico azul de metileno; iii) a amostra MoS₂ BU tem um maior espaçamento entre camadas (menor empacotamento), conforme demonstrado por DRX, o que facilita o acesso do corante aos sítios de adsorção devido ao aumento da área superficial; iv) exposição dos planos basais e maior facilidade para acesso dos sítios ativos, levando ao favorecimento de interações π - π entre o corante e o MoS₂.

O mecanismo de adsorção que melhor descreveu nossos dados experimentais para o processo de adsorção do azul de metileno pela manta PLA-z/MoS₂ BU foi o de Freundlich, que é caracterizada pela presença de sítios heterogêneos de adsorção.^{[80], [81], [185]} A capacidade máxima de adsorção experimental ($Q_{eq, exp.}$) chegou a 111,2 mg de corante por grama de MoS₂ BU imobilizado sobre a fibra.^[184] Até o momento da publicação do trabalho, nós demonstramos que o nosso MoS₂ associado às nanofibras de PLA-z apresentou capacidades maiores que outros materiais 2D para adsorção associados a nanofibras: Dupla Camada de Hidróxido (LDH) 48,80 mg.g⁻¹ para verde de malaquita^[186], h-BN 61,80 mg.g⁻¹ para verde de malaquita^[187], ZIF-8 105,26 mg.g⁻¹ para azul de metileno.^[188]

Tratando agora de outro trabalho de adsorção desenvolvido em colaboração com o grupo de pesquisa usando o MoS₂ sintetizado neste trabalho, foi também demonstrado que o MoS₂ TD apresentou potencial para a remoção do íon pesado Chumbo (Pb(II)).^[189] Em resumo, neste trabalho foram sintetizadas fibras compósitas de PVP ($M_w = 1\ 300\ 000$) contendo Tetraetilortosilicato (TEOS) e butóxido de titânio (IV) (TNBT) por eletrofiação, as quais foram posteriormente calcinadas para obtenção de fibras inorgânicas de SiO₂/TiO₂.^[189] Depois de obtidas as fibras inorgânicas, elas foram modificadas na superfície com MoS₂ através de imersão das fibras em uma solução de MoS₂ TD. Posteriormente, já para o ensaio

de adsorção de Pb (II), 3 mg de fibras SiO₂/TiO₂@MoS₂ foram imersas em 50 mL de soluções de chumbo de concentrações entre 10 e 200 ppm. A capacidade máxima de Pb (II) adsorvida neste trabalho foi de 740,7 mg.g⁻¹, com um mecanismo que pode ser explicado pela complexação do íon PB(II) pelo enxofre do MoS₂.^{[175], [190]}

5.2 – *Nanosheets* de MoS₂ obtidas por rota *bottom-up*: modificação de membranas comerciais para filtração

Com os recentes trabalhos descritos envolvendo remediação de poluentes (corantes e íons metálicos) com o MoS₂ sintetizado, foi também avaliado o potencial do MoS₂ na modificação de membranas comerciais. Este trabalho foi realizado em parceria com o Dr. Haiqing Lin durante estágio no exterior no *Department of Chemical and Biological Engineering (School of Engineering and Applied Sciences)* na *State University of New York* pelo período de 06 meses sob financiamento do projeto PrINT (88887.569937/2020-00).

Membranas de Polissulfona (PSF – Solecta, Inc., Oceanside, CA) com tamanho de poro de 13 ± 7 nm foram modificadas com dissulfeto de molibdênio MoS₂ #8 sintetizado pela rota hidrotermal (Ver Seção 3.3). Para tal modificação, o MoS₂ #8 foi exfoliado por ultrassom por 1 hora em DMF na concentração de 500 mg.mL⁻¹, sendo posteriormente diluído para 50 e 25 mg.mL⁻¹ (10 mL). Depois do preparo as membranas foram funcionalizadas utilizando um aparato de filtração a vácuo, no qual a suspensão de MoS₂ #8 foi filtrada através da membrana de PSF, originando duas membranas denominadas como PSF/MoS₂-25 e PSF/MoS₂-50.

As imagens de MEV e AFM para as membranas de PSF, PSF/MoS₂-25 e PSF/MoS₂-50 estão mostradas na Figura 39. A membrana de PSF apresenta uma superfície homogênea, com poros que variam entre 13 ± 7 nm. Na membrana PSF/MoS₂-25, observamos que a superfície foi parcialmente recoberta com folhas de MoS₂ #8, mas que grande parte dos poros continuam abertos e não bloqueados. Na membrana PSF/MoS₂-50, a quantidade de MoS₂ recobriu a maior parte da superfície, mas de maneira análoga aos depósitos de PSF/MoS₂-25, não bloquearam completamente os poros. As análises de AFM indicaram uma mudança qualitativa na rugosidade média (R_a) das superfícies, passando de R_a = 8,30 nm na membrana de PSF, para R_a = 20,79 nm na PSF/MoS₂-25 e R_a = 37,16 nm na PSF/MoS₂-50. A altura dos depósitos de folhas do MoS₂ #8 nas duas amostras, variou entre 100-150 nm de espessura. De acordo com nossos cálculos, a massa de MoS₂ #8 imobilizada por centímetro quadrado em cada um dos casos foi de 15

$\mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-2}$ e $30 \mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-2}$, o que explica essa alteração significativa na rugosidade. Além disso, a modificação da superfície induziu a significativas mudanças no ângulo de contato das amostras, que passou de $76,3\pm 0,3^\circ$ (PSF), para $90,3\pm 3,2^\circ$ e $112,6\pm 1,2^\circ$ nas amostras contendo $15 \mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-2}$ e $30 \mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-2}$ de MoS_2 #8, respectivamente. Esse fenômeno hidrofóbico do MoS_2 já foi reportado, podendo ser visível dependendo do volume da gota^[191] e ocorre especialmente quando o MoS_2 se encontra esfoliado e depositado em fina camada.^[192]

Quando as membranas foram avaliadas em função da remoção de corantes distintos, a saber: Direct Red (DR), Congo Red (CR), Azul de Metila (Methyl-B) e Azul de Metileno (AM), foi observada uma forte tendência de aumento na rejeição dos três primeiros com o aumento da quantidade de MoS_2 #8 depositado sobre a membrana de PSF. Assim, conforme mostra o gráfico de barras da Figura 40, a % de rejeição atingiu 99% para o corante Direct Red, com aumento da rejeição para os três primeiros corantes listados. Estes corantes são negativamente carregados enquanto o AM é positivamente carregado. Portanto, o mecanismo de rejeição possivelmente envolve repulsão eletrostática entre os corantes e o MoS_2 #8 ($\zeta = -28.8 \pm 1.6 \text{ mV}$) e é controlado pelo Efeito Donnan.^{[193], [194]}

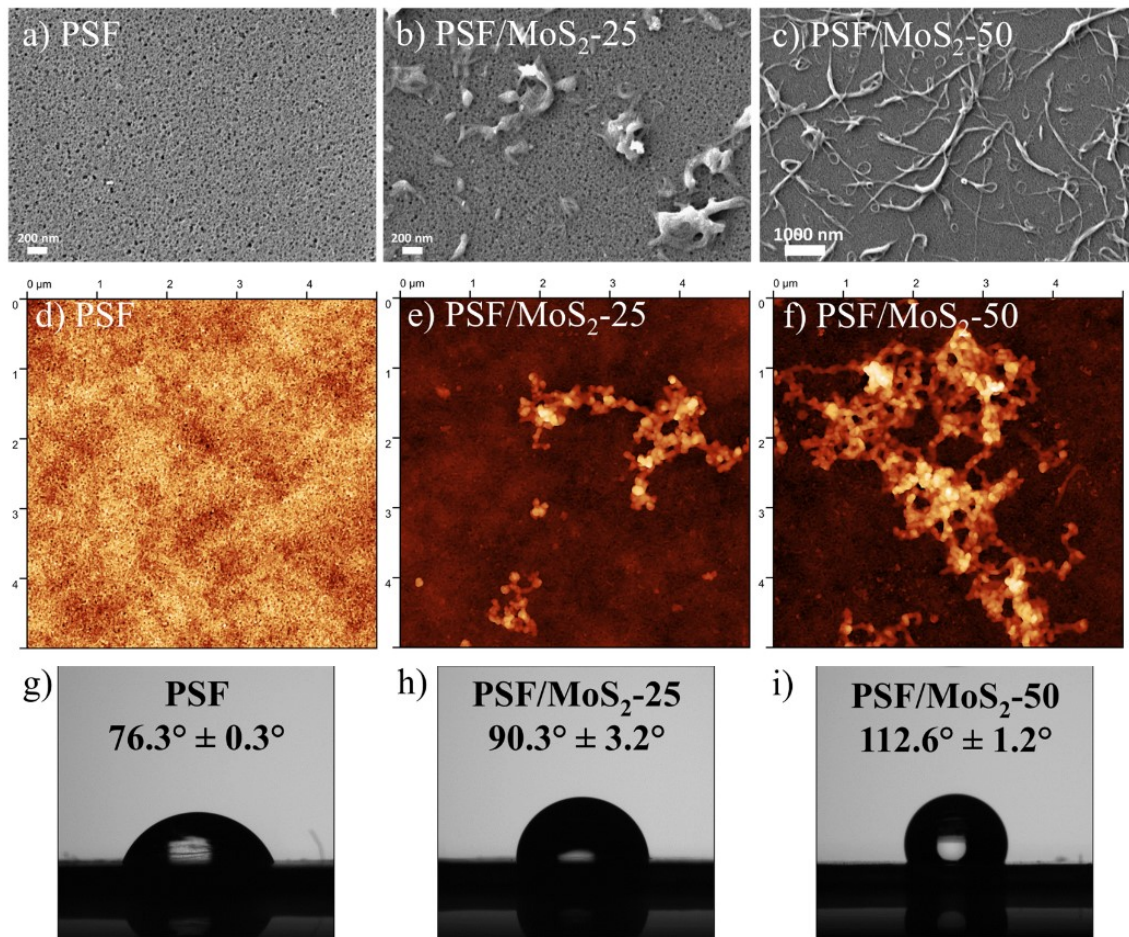


Figura 39. Amostra de PSF modifica com MoS₂ a-c) MEV, d-f) AFM e g-i) ângulo de contato.

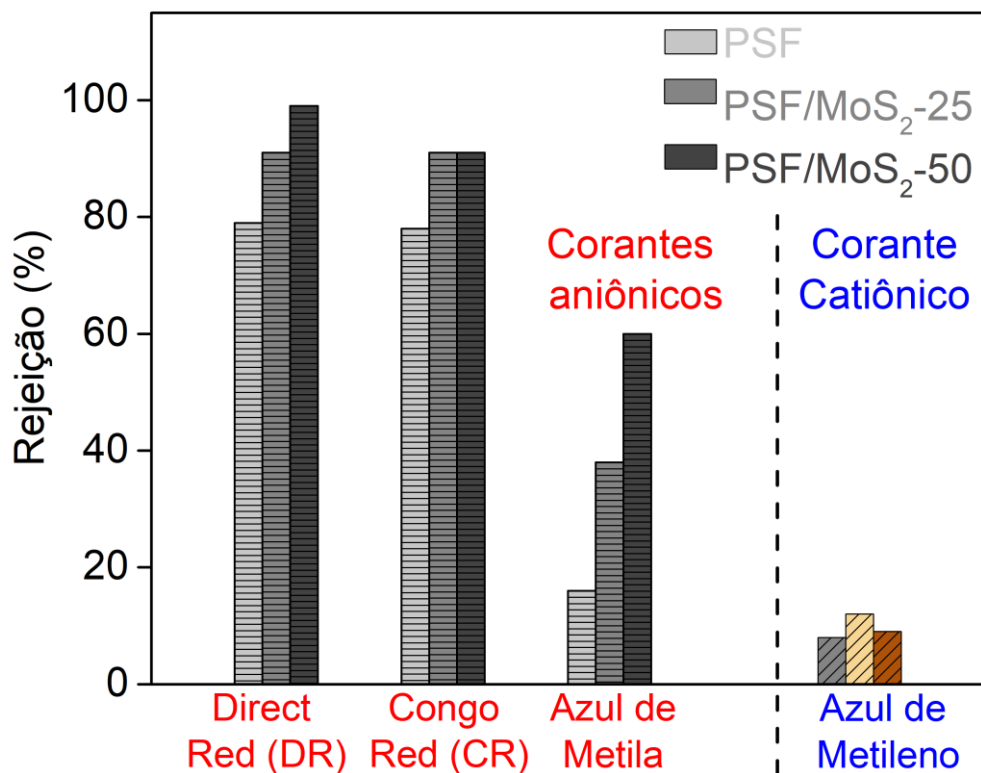


Figura 40. Gráfico de barras referente à porcentagem de rejeição (%) de corantes usando membranas de PSF modificadas com MoS₂.

5.3 – Quantum-dots de MoS₂ obtidos por rota *bottom-up*: detecção do íon Cobre (Cu²⁺)

Outra aplicação explorada no projeto foi a síntese de partículas com morfologia de QDs para sensoriamento de metais, descritos nas Seções 3.4, 3.5 e 4.3.2.2. Algumas características dos QDs explorados para detecção de metais estão resumidos na Tabela 5:

Tabela 5. Tamanho e eficiência quântica (QY) dos MoS₂-QDs.

Quantum dots (QDs)	Tamanho	QY
MoS ₂ QDs-#5	8,3 ± 5,2 nm	7,2%
MoS ₂ QDs-#6	5,8 ± 3,0 nm	7,0%
MoS ₂ QDs-#7	7,6 ± 3,1 nm	10,3%
MoS ₂ QDs-#8	7,3 ± 2,4 nm	13,1%

Os metais avaliados para detecção utilizando o sinal de fotoluminescência dos QDs foram Cu²⁺, Pb²⁺, Ni²⁺, Co²⁺, Hg²⁺, Cd²⁺, K⁺, Mg²⁺, Na⁺, Li⁺ e Al³⁺ nas concentrações de 300 µM, enquanto que os QDs foram diluídos na

concentração de $0,013 \text{ mg.mL}^{-1}$ (Figura 41). Conforme pode ser visualizado no gráfico de barras, o metal Cu^{2+} foi o que teve a maior diminuição da intensidade de emissão. Outros metais divalentes como Co^{2+} , Ni^{2+} e Pb^{2+} também apresentaram diminuição na intensidade de emissão. Adicionalmente, Hg^{2+} , Mg^{2+} e Cd^{2+} não apresentaram diminuição na intensidade de emissão, assim como metais monovalentes (K^+ , Na^+ , Li^+).

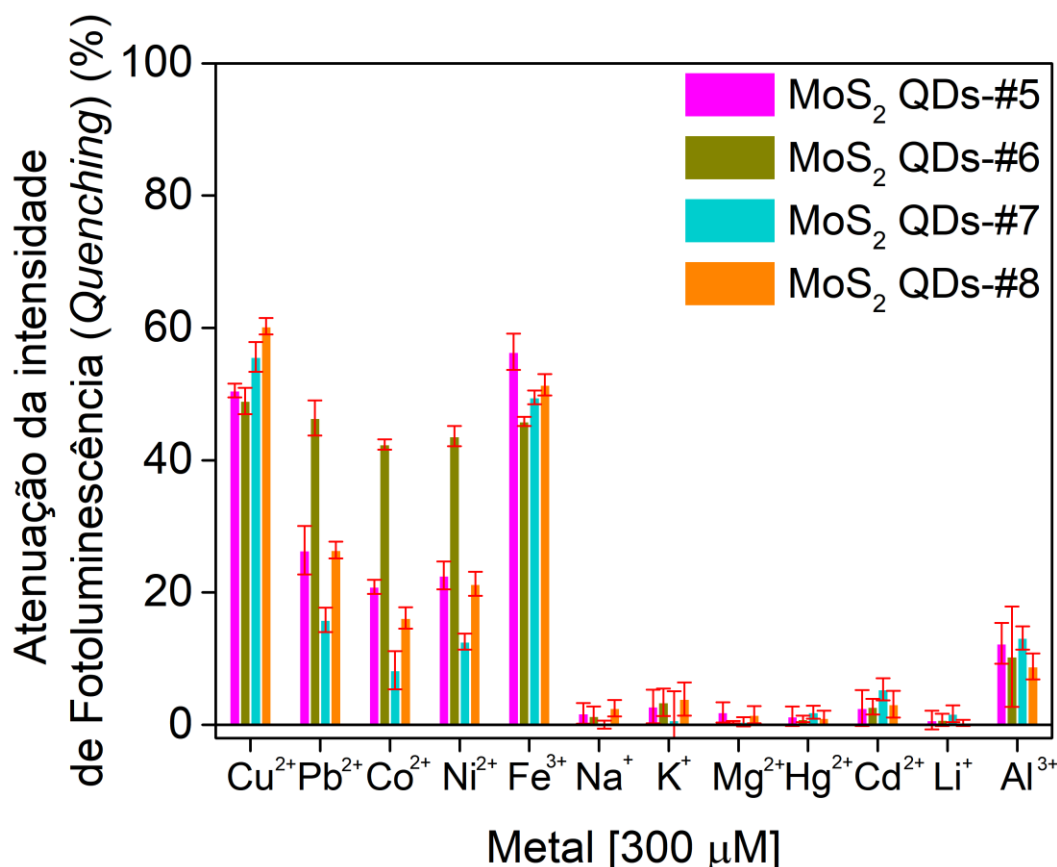


Figura 41. Gráfico de barras para o *Quenching* da PL em função da presença de diferentes metais (todos a 300 µM).

Comparando agora as sínteses, podemos observar que os QDs #5, QDs #7 e QDs #8 praticamente atenuaram sua emissão de maneira semelhante. A amostra QDs #6 se difere das demais, uma vez que apresentou uma diminuição na emissão para Pb^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} comparável à diminuição que ocorreu na presença de Cu^{2+} . Ao verificarmos as caracterizações de XPS e FTIR, verificamos que a amostra QDs #6 é a síntese que apresentou uma combinação de funcionalizações de grupos sulfato ($\text{SO}_4^-/\text{SO}_3\text{H}/\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$) e oxigênio ($\text{C}=\text{O}/\text{MoO}_3/\text{MoSyOx}$) com átomos de enxofre ($\text{S}^{6+}/\text{S}^{4+}/\text{S}^{2-}$) e de molibdênio com diferentes estados de oxidação ($\text{Mo}^{6+}/\text{Mo}^{4+}$). Apesar dos outros QDs também apresentarem essas funcionalizações, as contribuições dos grupos na síntese QDs #6 pode ter levado a uma mais estável

complexação dos metais Pb^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} comparado às demais sínteses, deixando este QDs menos seletivo.

Os QDs sintetizados demonstraram capacidade para atuarem como sensores opto-químicos via atenuação do sinal de fotoluminescência frente ao Cobre. A Figura 42 mostra a dependência do sinal de fotoluminescência com a concentração do Cu^{2+} em solução, no qual nota-se uma atenuação do sinal a medida que a concentração do metal aumentava.

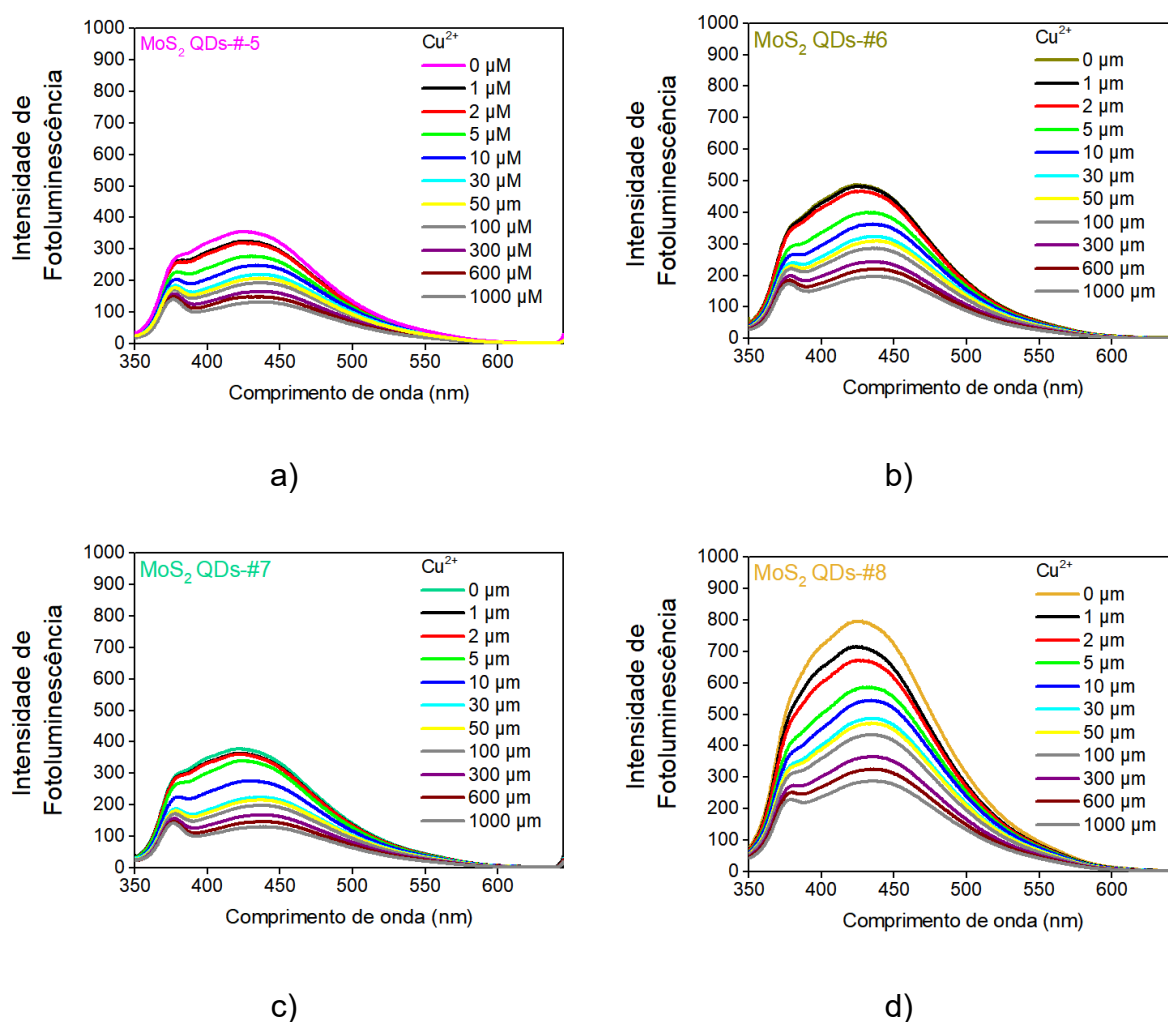


Figura 42. Espectros de fluorescência dos QDs de MoS₂ em função do aumento da concentração de íons cobre (II). MoS₂ QDs a) #5, b) #6, c) #7 e d) #8.

Como podemos observar na Figura 43, os quatro QDs de MoS₂ apresentaram uma boa linearidade na faixa de concentrações analisadas para o Cobre (1 μM até 1000 μM). Os valores de R² estão localizados na Tabela 6. A partir destas curvas foi possível determinar o limite de detecção (3σ/inclinação), sendo eles: 0,18 μM para MoS₂ QDs-5; 0,38 μM para MoS₂ QDs-6; 0,07 μM para MoS₂

QDs-7; e 0,32 μM para MoS₂ QDs-8. Pode-se verificar que o MoS₂ QDs-6 teve o menor limite de detecção justamente pois apresentou a menor seletividade.

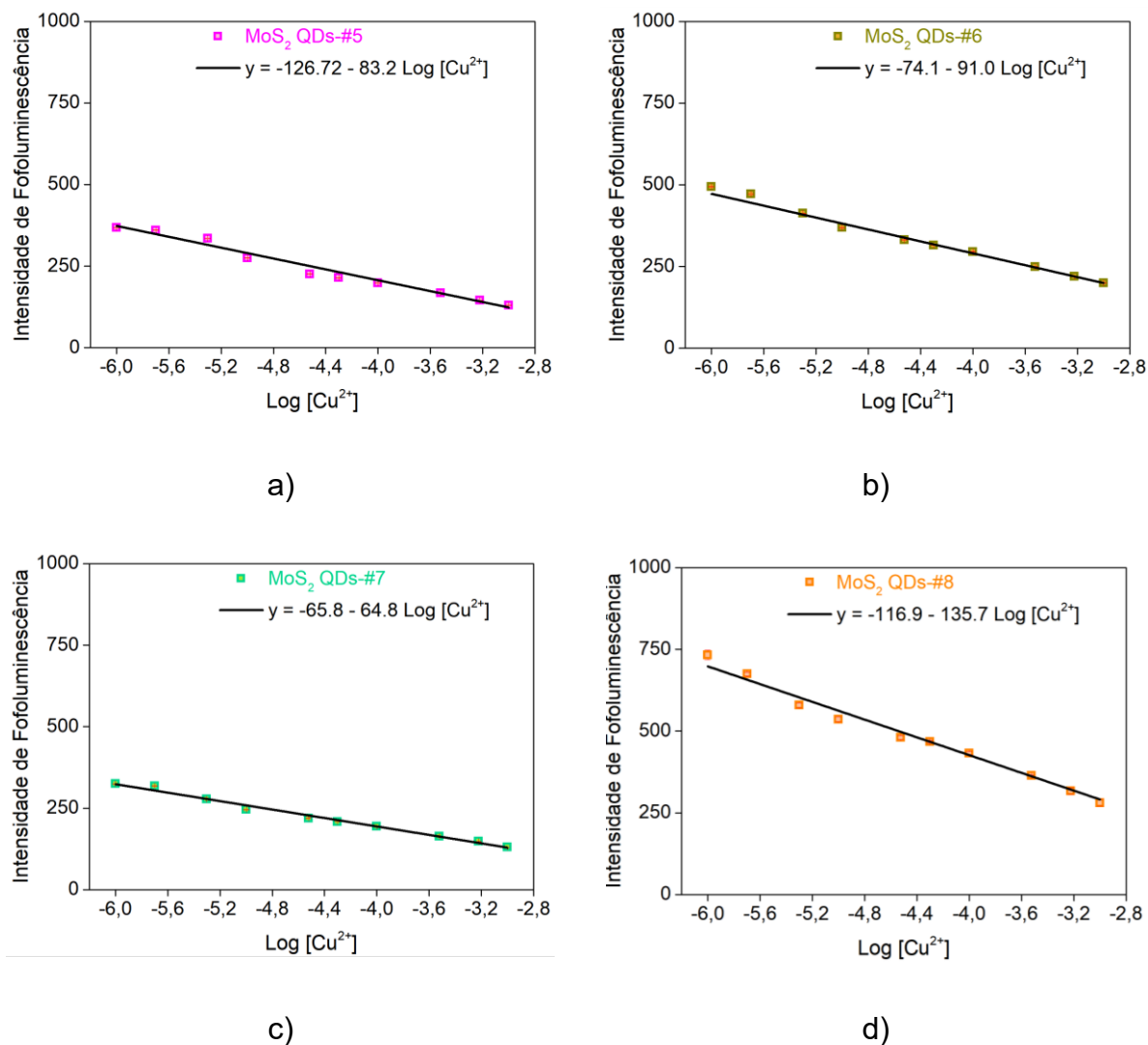


Figura 43. Curvas de intensidade de fluorescência em função da concentração de Cu²⁺ para diferentes sínteses de MoS₂ QDs a) #5, b) #6, c) #7 e d) #8.

Tabela 6. Limite de detecção e R² dos modelos lineares para detecção de Cu²⁺ por MoS₂ QDs.

Quantum dots (QDs)	LOD	R ²
MoS ₂ QDs-#5	0.18 μM	0.98
MoS ₂ QDs-#6	0.38 μM	0.99
MoS ₂ QDs-#7	0.07 μM	0.99
MoS ₂ QDs-#8	0.32 μM	0.99

A interação dos íons Cu^{2+} por QDs MoS_2 já foi explorada por Mohammad-andashti e coautores^[195] os quais desenvolveram um sensor indireto de cortisol com base nessa interação. Nesse trabalho os autores demonstraram que a presença de Cu^{2+} tem capacidade de inibir parte da fotoluminescência dos QDs, entretanto, quando o cortisol é adicionado os íons Cu^{2+} deixam de interagir preferencialmente o MoS_2 , reestabelecendo a intensidade de fotoluminescência.^[195] Em outro trabalho, QDs de MoS_2 sintetizados com L-cisteína e molibdato de sódio por 26h com rendimento quântico de 46,89% e com 2,25 nm de diâmetro forneceram um limite de detecção de Cu^{2+} de 0,098 μM .^[196] Outros QDs de MoS_2 apresentam capacidade de detecção de íons como Ag^+ ^[197] e Pb^{2+} ^[198] e demonstram dependência com o tipo de funcionalizações superficiais e mecanismo de interação (transferência de elétrons da banda de condução para orbitais não ocupados do metal).

5.4 – *Nanosheets* de MoS_2 obtidas por rota *bottom-up* do planejamento: adsorção de corantes catiônicos Azul de Metileno e Rodamina-B

A fim de confirmar o potencial das partículas de MoS_2 sintetizadas pelo planejamento fatorial *bottom-up*, foram realizados estudos de adsorção de dois corantes: Azul de metileno (AM) e Rodamina-B (RB), os quais são dois corantes de carga positiva. Para esse experimento, 4 mL de solução dos corantes MB e RB nas concentrações de 15, 50, 100 e 200 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ em contato com ≈ 2 mg de MoS_2 #5, #6, #7, e #8. Depois de apenas uma hora foi possível observar uma quase completa descolorização das soluções, com a porcentagem de rejeição dos corantes encontradas na Tabela 7.

Como já foi anteriormente discutido para o processo de adsorção do AM na seção 4.4.1, o mecanismo de interação entre MoS_2 -AM pode ser previsto pelas interações eletrostáticas e por interações π - π ,^{[81], [185]} que não serão discutidas novamente aqui. Esperava-se um similar comportamento de adsorção com a Rodamina B, por se tratar de outro corante catiônico, porém, o que podemos notar é que os valores médios adsorvidos para o AM são maiores que para a RB para quase todas as concentrações e sínteses (Tabela 7). Isso pode ser justificado devido ao fato da massa molar do RB ser maior ($\text{C}_{28}\text{H}_{31}\text{ClN}_2\text{O}_3$; 479,02 g/mol) que do AM ($\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{N}_3\text{SCl}$; 319,85 g/mol), o que pode ter afetado de transferência de massa para os sítios ativos de adsorção mais bloqueados pelo empacotamento das folhas.^[199]

Adicionalmente, a RB apresenta um grupo ácido que se desprotona facilmente em $\text{pH} > 1$ em solução^[200], e apesar de ser um corante catiônico, isso pode acarretar numa maior repulsão com o MoS_2 negativamente carregado, especialmente à medida que a concentração de RB foi aumentando, chegando a apenas 67–87% de adsorção para 200 mg.L^{-1} .

Tabela 7. Capacidade de adsorção de corantes catiônicos para os *nanoflakes* de MoS_2 sintetizados pelo planejamento experimental fatorial.

Azul de Metileno				
Concentração	MoS_2 #5	MoS_2 #6	MoS_2 #7	MoS_2 #8
15 mg.L^{-1}	93%	93%	93%	96%
50 mg.L^{-1}	95%	99%	95%	98%
100 mg.L^{-1}	98%	99%	98%	98%
200 mg.L^{-1}	98%	97%	97%	95%
Rodamina-B				
Concentração	MoS_2 #5	MoS_2 #6	MoS_2 #7	MoS_2 #8
15 mg.L^{-1}	94%	97%	94%	98%
50 mg.L^{-1}	98%	98%	99%	97%
100 mg.L^{-1}	83%	82%	77%	80%
200 mg.L^{-1}	78%	87%	71%	67%

6 – CONCLUSÃO

Pela presente tese, foi possível demonstrar a diversidade de estruturas do MoS₂ que podem ser sintetizadas, variando de morfologias 0D até 2D, e também sua versatilidade para combinação com outros materiais e a obtenção de compósitos. As abordagens de sínteses *top-down* e *bottom-up*, conjuntamente com as caracterizações físico-químicas das morfologias do MoS₂, permitiram a observação e a constatação de alterações do tamanho, cristalinidade e funcionalidades das folhas 2D. Algumas características destes materiais podem ser destacadas:

- Capacidade das estruturas do MoS₂ em serem sintetizadas por diferentes rotas;
- Propriedades e funcionalizações do MoS₂ que facilitam a combinação com outros materiais e assim, conseqüentemente, a síntese de nanocompósitos;
- Relação entre processamento e morfologia do MoS₂;
- Demonstração de mudanças na cinética e isoterma de adsorção de corantes e íons decorrentes da morfologia;
- Evidências de alta capacidade de adsorção de corante 111,20 mg.g⁻¹ de azul de metileno e 740,7 mg.g⁻¹ de Pb(II);
- Capacidade para alteração hidrofobicidade de membranas filtrantes comerciais de PSF.
- Aumento na performance de membranas comerciais de PSF, com ejeição de corantes aniônicos passando de 79% (PSF) para até 99% (PSF/MoS₂).
- QDs de MoS₂ foram sintetizados com tamanhos médios <12 nm e apresentaram valores de rendimento quântico que variavam de 7,0 a 13,1%;
- QDs de MoS₂ apresentam capacidade de detecção de metais pesados, especialmente o Cobre, com limites de detecção na faixa micro-molar e faixa linear logarítmica de 1 µM – 1000 µM.

Dentro dos resultados explicitados ao longo da tese, as plataformas sintetizadas demonstraram potencial para a remoção e detecção de poluentes, abrindo possibilidade para o desenvolvimento de novos sistemas multifuncionais e capacidade para exercer múltiplas frentes na mitigação de poluentes. Dentre as possibilidades, existem o desenvolvimento de membranas filtrantes com folhas do MoS₂ com alta permeabilidade de água, alta rejeição de poluentes, com propriedade antibacterianas e com capacidade anti-incrustantes. Já os QDs são plataformas nanoestruturas extremamente promissoras para o desenvolvimento de sensores de analitos líquidos e voláteis. A propriedade fotoluminescente desses QDs permite seu emprego em plataformas ópticas para detecção, sensoriamento e quantificação de moléculas, íons e até microrganismos (bactérias, fungos, vírus).

Por fim, o estudo das estruturas de MoS₂ que resultaram em produtos com diferentes tamanhos, funcionalidades e propriedades pôde ser combinado em diferentes plataformas compósitas diversas, bem como gerou trabalhos científicos de colaboração internacional e nacional.

7 – PRODUÇÃO CIENTÍFICA REFERENTE AO PERÍODO DO DOUTORADO

Patente depositada:

CHAGAS, P. A. M. ; SANTOS, D. M. ; **SCHNEIDER, RODRIGO** ; CORREA, D. S. . Membranas assimétricas compostas por camadas de nanofibras visando à proteção de insumos farmacêuticos ativos e cosméticos fotossensíveis e aplicação como curativo. 2020, Brasil. Patente: Privilégio de Inovação. Número do registro: BR1020200208934, título: "*Membranas assimétricas compostas por camadas de nanofibras visando à proteção de insumos farmacêuticos ativos e cosméticos fotossensíveis e aplicação como curativo*", Instituição de registro: INPI - Instituto Nacional da Propriedade Industrial. Depósito: 09/09/2020.

Artigo publicado (primeiro autor):

SCHNEIDER, RODRIGO; FACURE, MURILO H. M. ; ALVARENGA, AUGUSTO D. ; CHAGAS, PAULO A. M. ; DOS SANTOS, DANILO M. ; CORREA, DANIEL S. . Dye Adsorption Capacity of MoS Nanoflakes Immobilized on Poly(lactic acid) Fibrous Membranes. **ACS Applied Nano Materials**, v. 4, p. 4881-4894, 2021.

Review publicado (primeiro autor)

SCHNEIDER, RODRIGO; FACURE, MURILO H. M. ; CHAGAS, PAULO A. M. ; ANDRE, RAFAELA S. ; DOS SANTOS, DANILO M. ; CORREA, DANIEL S. . *Tailoring the Surface Properties of Micro/Nanofibers Using 0D, 1D, 2D, and 3D Nanostructures: A Review on Post-Modification Methods*. **Advanced Materials Interfaces**, v. 8, p. 2100430, 2021.

Artigo submetido/em preparação (primeiro autor):

SCHNEIDER, RODRIGO, TANDEL, AMEYA M. ; DENG, ERDA ; CORREA, DANIEL S. ; HAIQING, LIN. *Hydrophobic Membranes Using Acoustically Exfoliated MoS₂ Nanoflakes for Dye Removal*. Em preparação.

SCHNEIDER, RODRIGO ; FACURE, M.H.M. ; TEODORO, KELCILENE B.R. ; MERCANTE, LUIZA A.; DANIEL S. CORREA. *Syntheses of Partially Oxidized MoS₂ Quantum Dots by Hydrothermal and Photoluminescence Heavy Metal Detection*. Em preparação.

Outros Artigos:

1. FACURE, M.H.M.; **SCHNEIDER, R.** ; MERCANTE, L.A. ; CORREA, D.S. . *Rational hydrothermal synthesis of graphene quantum dots with optimized luminescent properties for sensing applications*. **Materials Today Chemistry**, v. 23, p. 100755, 2022.

2. ALVARENGA, AUGUSTO D. ; DA S. ANDRE, RAFAELA ; TEODORO, KELCILENE B.R. ; **SCHNEIDER, RODRIGO** ; MERCANTE, LUIZA ; CORREA, DANIEL S. . *Nanofibrous filtering membranes modified with sucrose-derived carbonaceous materials for adsorption in batch and fixed bed.* **CHEMICAL ENGINEERING JOURNAL**, v. 451, p. 138557, 2022.
3. CHAGAS, PAULO A.M. ; **SCHNEIDER, RODRIGO** ; DOS SANTOS, DANILO M. ; OTUKA, ADRIANO J.G. ; MENDONÇA, CLEBER R. ; CORREA, DANIEL S. . *Bilayered electrospun membranes composed of poly(lactic-acid)/natural rubber: A strategy against curcumin photodegradation for wound dressing application.* **REACTIVE & FUNCTIONAL POLYMERS**, v. 163, p. 104889, 2021.
4. FACURE, MURILO H. M. ; **SCHNEIDER, RODRIGO** ; LIMA, JESSICA B. S. ; MERCANTE, LUIZA A. ; CORREA, DANIEL S. *Graphene Quantum Dots-Based Nanocomposites Applied in Electrochemical Sensors: A Recent Survey.* **Electrochem**, v. 2, p. 490-519, 2021
5. BALLESTEROS, CAMILO A S ; MERCANTE, LUIZA ; ALVARENGA, AUGUSTO ; MOREIRA FACURE, MURILO HENRIQUE ; **SCHNEIDER, RODRIGO** ; CORREA, DANIEL . *Recent trends in nanozymes design: from materials and structures to environmental applications.* **Materials Chemistry Frontiers**, v. X, p. 1, 2021.
6. FACURE, MURILO HENRIQUE M. ; **SCHNEIDER, RODRIGO** ; DOS SANTOS, DANILO M. ; CORREA, DANIEL S. . *Impedimetric electronic tongue based on molybdenum disulfide and graphene oxide for monitoring antibiotics in liquid media.* **TALANTA**, v. 217, p. 121039, 2020.
7. MERCANTE, LUIZA A. ; ANDRE, RAFAELA S. ; **SCHNEIDER, RODRIGO** ; MATTOSO, LUIZ H. C. ; CORREA, DANIEL S. ; *Free-standing SiO₂/TiO₂-MoS₂ composite nanofibrous membranes as nanoadsorbents for efficient Pb(ii) removal.* **NEW JOURNAL OF CHEMISTRY**, v. 44, p. 13030-13035, 2020.
8. FACURE, MURILO H. M. ; **SCHNEIDER, RODRIGO** ; MERCANTE, LUIZA A. ; CORREA, DANIEL S. . *A review on graphene quantum dots and their nanocomposites: from laboratory synthesis towards agricultural and environmental applications.* **Environmental Science-Nano**, v. X, p. 1, 2020.
9. PAULA, KELLY ; MERCANTE, LUIZA ; **SCHNEIDER, RODRIGO** ; CORREA, DANIEL ; MENDONÇA, CLEBER . *Micropatterning MoS₂/Polyamide Electrospun Nanofibrous Membranes Using Femtosecond Laser Pulses.* **Photonics**, v. 6, p. 3, 2019.

Capítulos de livro:

TEODORO, K. B. R. ; SANTOS, D. M. ; BALLESTEROS, C. A. S. ; CHAGAS, P. A. M. ; COSTA, V. P. V. ; **SCHNEIDER, R.** ; CORREA, D. S. . *Multifunctional Wound Dressings Based on Electrospun Nanofibers*. In: Vaseashta, A.; Bölgen, N.. (Org.). *Electrospun Nanofibers*. 1ed.: Springer International Publishing, 2022, v. , p. 297-329.

ANDRE, RAFAELA S. ; FACURE, MURILO H.M. ; **SCHNEIDER, RODRIGO** ; MIGLIORINI, FERNANDA L. ; DOS SANTOS, DANILO M. ; MERCANTE, LUIZA A. ; CORREA, DANIEL S. . *Chemical Sensors Based on Nanofibers Produced by Electrospinning and Solution Blow Spinning*. Reference Module in Biomedical Sciences. 1ed.: Elsevier, 2021, v. , p. 1-

Martins, Danilo ; Scagion, Vanessa P. ; **SCHNEIDER, RODRIGO** ; Lemos, Ana Carolina C. ; Oliveira, Juliano ; Correa, Daniel S. . *Biodegradable Polymer Nanofibers Applied in Slow Release Systems for Agri-Food Applications*. *Polymers for Agri-Food Applications*. 1ed.: Springer International Publishing, 2019, v. , p. 291-316.

Apresentações em Congresso:

GRAPHENE 2022. Aachen, Alemanha

SCHNEIDER, RODRIGO ; FACURE, MURILO H. M. ; CORREA, DANIEL S. ; Few-layered and multi-layered MoS₂ produced by hydrothermal route under influence of different reaction times and Mo:S ratios. 2022.

XVII Brazil MRS Meeting 2018. Natal, Brasil

SCHNEIDER, R.; MERCANTE, L. A. ; ANDRE, R. S. ; CHRISTINELLI, W. A. ; TERRA, I. A. A. ; CORREA, D. S. . Immobilization of exfoliated dichalcogenide in nanofibers: investigation of morphology and optical properties. 2018. (Apresentação de Trabalho/Congresso).

8 – REFERÊNCIAS

- [1] J. C. DAVIES & W. WILSON, “EPA AND NANOTECHNOLOGY: OVERSIGHT for THE 21st CENTURY Project on Emerging Nanotechnologies,” 2007. [Online]. Available: www.nanotechproject.org
- [2] P. H. M. HOET; I. BRÜSKE-HOHLFELD; & O. V. SALATA, “Nanoparticles - Known and unknown health risks,” *Journal of Nanobiotechnology*, 2. Dec. 08, 2004.
- [3] M. P. PASCHOALINO; G. P. S. MARCONE; & W. F. JARDIM, “Os nanomateriais e a questão ambiental,” *Quim Nova*, 33 (2), pp. 421, 2010.
- [4] E. A. J. BLEEKER ET AL., “Considerations on the EU definition of a nanomaterial: Science to support policy making,” *Regulatory Toxicology and Pharmacology*, 65 (1), pp. 119, 2013.
- [5] R. C. SANFELICE; A. PAVINATTO; & D. S. CORRÊA, “Introdução à Nanotecnologia,” in *Nanotecnologia Aplicada a Polímeros*, São Paulo: Editora Blucher, 2022, pp. 27.
- [6] E. CHAMPA-BUJAICO; P. GARCÍA-DÍAZ; & A. M. DÍEZ-PASCUAL, “Machine Learning for Property Prediction and Optimization of Polymeric Nanocomposites: A State-of-the-Art,” *Int J Mol Sci*, 23 (18), p. 10712, 2022.
- [7] E. O. CHUKWUOCHA; M. C. ONYEAJU; & T. S. T. HARRY, “Theoretical Studies on the Effect of Confinement on Quantum Dots Using the Brus Equation,” *World Journal of Condensed Matter Physics*, 02 (02), pp. 96, 2012.
- [8] D. LOSS, “Quantum phenomena in *Nanotechnology*,” *Nanotechnology*, 20 (43), pp. 430205, 2009.
- [9] S. GRIFFIN ET AL., “Natural Nanoparticles: A Particular Matter Inspired by Nature,” *Antioxidants*, 7 (1), p. 3, 2017.
- [10] K. K. CHENAB; B. SOHRABI; A. JAFARI; & S. RAMAKRISHNA, “Water treatment: functional nanomaterials and applications from adsorption to photodegradation,” *Materials Today Chemistry*, 16. Elsevier Ltd, Jun. 01, 2020.
- [11] S. SINGH; D. KAPOOR; S. KHASNABIS; J. SINGH; & P. C. RAMAMURTHY, *Mechanism and kinetics of adsorption and removal of heavy metals from wastewater using nanomaterials*, 19 (3). Springer International Publishing, 2021.
- [12] C. YANG; Y. WANG; Z. WU; Z. ZHANG; N. HU; & C. PENG, “Three-Dimensional MoS₂/Reduced Graphene Oxide Nanosheets/Graphene Quantum Dots Hybrids for High-Performance Room-Temperature NO₂ Gas Sensors,” *Nanomaterials*, 12 (6), p. 901, 2022.
- [13] C. L. ZHANG ET AL., “MoS₂ nanoplates assembled on electrospun polyacrylonitrile-metal organic framework-derived carbon fibers for lithium storage,” *Nano Energy*, 61 (March), pp. 104, 2019.
- [14] Z. WANG & B. MI, “Environmental Applications of 2D Molybdenum Disulfide (MoS₂) Nanosheets,” *Environ Sci Technol*, 51 (15), pp. 8229, 2017.
- [15] X. GENG ET AL., “Two-Dimensional Water-Coupled Metallic MoS₂ with Nanochannels for Ultrafast Supercapacitors,” *Nano Lett*, 2017.
- [16] A. S. KRISHNA KUMAR; S. J. JIANG; & J. K. WARCHOL, “Synthesis and Characterization of Two-Dimensional Transition Metal Dichalcogenide

- Magnetic MoS₂@Fe₃O₄ Nanoparticles for Adsorption of Cr(VI)/Cr(III)," ACS Omega, 2 (9), pp. 6187, 2017.
- [17] M. IKRAM;M. I. KHAN;A. RAZA;M. IMRAN;A. UL-HAMID;& S. ALI, "Outstanding performance of silver-decorated MoS₂ nanopetals used as nanocatalyst for synthetic dye degradation," Physica E Low Dimens Syst Nanostruct, 124, 2020.
- [18] S. WANG ET AL., "Biocompatible PEGylated MoS₂ nanosheets: Controllable bottom-up synthesis and highly efficient photothermal regression of tumor," Biomaterials, 39, pp. 206, 2015.
- [19] R. SCHNEIDER;M. H. M. FACURE;P. A. M. CHAGAS;R. S. ANDRE;D. M. DOS SANTOS;& D. S. CORREA, "Tailoring the Surface Properties of Micro/Nanofibers Using 0D, 1D, 2D, and 3D Nanostructures: A Review on Post-Modification Methods," Adv Mater Interfaces, 8 (13), p. 2100430, 2021.
- [20] R. S. ANDRE;L. A. MERCANTE;M. H. M. FACURE;A. PAVINATTO;& D. S. CORREA, "Electrospun composite nanofibers as sensors for food analysis," in *Electrospun Polymers and Composites*, Y. Dong, A. Baji, and S. Ramakrishna, Eds. Elsevier, 2021, pp. 261.
- [21] L. A. MERCANTE;R. S. ANDRE;L. H. C. C. MATTOSO;& D. S. CORREA, "Electrospun Ceramic Nanofibers and Hybrid-Nanofiber Composites for Gas Sensing," ACS Appl Nano Mater, 2 (7), pp. 4026, 2019.
- [22] Y. LEE;S. CHANG;S. CHEN;S. CHEN;& H. CHEN, "Optical Inspection of 2D Materials: From Mechanical Exfoliation to Wafer-Scale Growth and Beyond," Advanced Science, 9 (1), p. 2102128, 2022.
- [23] D. AKINWANDE ET AL., "A review on mechanics and mechanical properties of 2D materials—Graphene and beyond," *Extreme Mechanics Letters*, 13. Elsevier Ltd, pp. 42, May 01, 2017.
- [24] H. JIANG;L. ZHENG;Z. LIU;& X. WANG, "Two-dimensional materials: From mechanical properties to flexible mechanical sensors," *InfoMat*, 2 (6). Blackwell Publishing Ltd, pp. 1077, Nov. 01, 2020.
- [25] A. FALIN ET AL., "Mechanical properties of atomically thin boron nitride and the role of interlayer interactions," Nat Commun, 8 (1), p. 15815, 2017.
- [26] A. CASTELLANOS-GOMEZ;M. POOT;G. A. STEELE;H. S. VAN DER ZANT;N. AGRAÏT;& G. RUBIO-BOLLINGER, "Mechanical properties of freely suspended semiconducting graphene-like layers based on MoS₂," Nanoscale Res Lett, 7 (1), p. 233, 2012.
- [27] X. ZHOU;H. SUN;& X. BAI, "Two-Dimensional Transition Metal Dichalcogenides: Synthesis, Biomedical Applications and Biosafety Evaluation," Front Bioeng Biotechnol, 8 (April), pp. 1, 2020.
- [28] J. LI ET AL., "Layer-Dependent Band Gaps of Platinum Dichalcogenides," ACS Nano, 15 (8), pp. 13249, 2021.
- [29] R. W. BRANDER, "A review of the merits of direct and indirect gap semiconductors for electroluminescence devices," Review of Physics in Technology, 3 (3), pp. 145, 1972.
- [30] A. SPLENDIANI ET AL., "Emerging photoluminescence in monolayer MoS₂," Nano Lett, 10 (4), pp. 1271, 2010.

- [31] Y. SUN;D. WANG;& Z. SHUAI, "Indirect-to-Direct Band Gap Crossover in Few-Layer Transition Metal Dichalcogenides: A Theoretical Prediction," *The Journal of Physical Chemistry C*, 120 (38), pp. 21866, 2016.
- [32] Y. YU;S. Y. HUANG;Y. LI;S. N. STEINMANN;W. YANG;& L. CAO, "Layer-dependent electrocatalysis of MoS₂ for hydrogen evolution," *Nano Lett*, 14 (2), pp. 553, 2014.
- [33] Z. GHOLAMVAND;D. MCATEER;A. HARVEY;C. BACKES;& J. N. COLEMAN, "Electrochemical Applications of Two-Dimensional Nanosheets: The Effect of Nanosheet Length and Thickness," *Chemistry of Materials*, 28 (8), pp. 2641, 2016.
- [34] F. JIANG ET AL., "Size-Tunable Natural Mineral-Molybdenite for Lithium-Ion Batteries Toward: Enhanced Storage Capacity and Quicken Ions Transferring," *Front Chem*, 6 (AUG), pp. 1, 2018.
- [35] N. SAVJANI;E. A. LEWIS;R. A. D. PATTRICK;S. J. HAIGH;& P. O'BRIEN, "MoS₂ nanosheet production by the direct exfoliation of molybdenite minerals from several type-localities," *RSC Adv.*, 4 (67), pp. 35609, 2014.
- [36] R. FRIENDA;Y. NIU;P. GANT;M. MUÑOZ;& A. CASTELLANOS-GOMEZ, "Naturally occurring van der Waals materials," *NPJ 2D Mater Appl*, 4 (1), p. 38, 2020.
- [37] S. RAGHAVAN & L. L. HSU, "Factors affecting the flotation recovery of molybdenite from porphyry copper ores," *Int J Miner Process*, 12 (1–3), pp. 145, 1984.
- [38] J. STRACHAN;A. F. MASTERS;& T. MASCHMEYER, "3R-MoS₂ in Review: History, Status, and Outlook," *ACS Appl Energy Mater*, 4 (8), pp. 7405, 2021.
- [39] W. ZHAO ET AL., "Metastable MoS₂: Crystal Structure, Electronic Band Structure, Synthetic Approach and Intriguing Physical Properties," *Chemistry - A European Journal*, 24 (60), pp. 15942, 2018.
- [40] U. MAITRA;U. GUPTA;M. DE;R. DATTA;A. GOVINDARAJ;& C. N. R. RAO, "Highly Effective Visible-Light-Induced H₂ Generation by Single-Layer 1T-MoS₂ and a Nanocomposite of Few-Layer 2H-MoS₂ with Heavily Nitrogenated Graphene," *Angewandte Chemie International Edition*, 52 (49), pp. 13057, 2013.
- [41] M. LI;J. SHI;L. LIU;P. YU;N. XI;& Y. WANG, "Experimental study and modeling of atomic-scale friction in zigzag and armchair lattice orientations of MoS₂," *Sci Technol Adv Mater*, 17 (1), pp. 189, 2016.
- [42] H. LI ET AL., "From bulk to monolayer MoS₂: Evolution of Raman scattering," *Adv Funct Mater*, 22 (7), pp. 1385, 2012.
- [43] R. F. FRINDT, "Single crystals of MoS₂ several molecular layers thick," *J Appl Phys*, 37 (4), pp. 1928, 1966.
- [44] A. AMBROSI;Z. SOFER;& M. PUMERA, "2H → 1T phase transition and hydrogen evolution activity of MoS₂, MoSe₂, WS₂ and WSe₂ strongly depends on the MX₂ composition," *Chemical Communications*, 51 (40), pp. 8450, 2015.
- [45] S. DAS;G. SWAIN;& K. PARIDA, "One step towards the 1T/2H-MoS₂ mixed phase: a journey from synthesis to application," *Mater Chem Front*, 5 (5), pp. 2143, 2021.
- [46] J. JOE ET AL., "Mixed-Phase (2H and 1T) MoS₂ Catalyst for a Highly Efficient and Stable Si Photocathode," *Catalysts*, 8 (12), p. 580, 2018.

- [47] K. S. NOVOSELOV ET AL., "Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films," *Science* (1979), 306 (5696), pp. 666 LP, 2004.
- [48] X. CHEN ET AL., "CVD-grown monolayer MoS₂ in bioabsorbable electronics and biosensors," *Nat Commun*, 9 (1), p. 1690, 2018.
- [49] X.-L. LI; J.-P. GE; & Y.-D. LI, "Atmospheric Pressure Chemical Vapor Deposition: An Alternative Route to Large-Scale MoS₂ and WS₂ Inorganic Fullerene-like Nanostructures and Nanoflowers," *Chemistry - A European Journal*, 10 (23), pp. 6163, 2004.
- [50] C. MURATORE; A. A. VOEVODIN; & N. R. GLAVIN, "Physical vapor deposition of 2D Van der Waals materials: a review," *Thin Solid Films*, 688. Elsevier B.V., Oct. 31, 2019.
- [51] L. YE; H. XU; D. ZHANG; & S. CHEN, "Synthesis of bilayer MoS₂ nanosheets by a facile hydrothermal method and their methyl orange adsorption capacity," *Mater Res Bull*, 55, pp. 221, 2014.
- [52] M. ZHAO ET AL., "Solvothermal synthesis of oxygen-incorporated MoS₂-x nanosheets with abundant undercoordinated Mo for efficient hydrogen evolution," *Int J Hydrogen Energy*, 45 (38), pp. 19133, 2020.
- [53] M. KOSTECKI & E. JEZIEWSKA, "Influence of Milling Media on Mechanically Exfoliated MoS₂," *Nanomaterials and Nanotechnology*, 4, pp. 32, 2014.
- [54] X. CAI; Y. LUO; B. LIU; & H.-M. CHENG, "Preparation of 2D material dispersions and their applications," *Chem Soc Rev*, 47 (16), pp. 6224, 2018.
- [55] W. QIAO ET AL., "Effects of ultrasonic cavitation intensity on the efficient liquid-exfoliation of MoS₂ nanosheets," *RSC Adv*, 4 (92), pp. 50981, 2014.
- [56] S. ZHUO; M. SHAO; & S.-T. LEE, "Upconversion and Downconversion Fluorescent Graphene Quantum Dots: Ultrasonic Preparation and Photocatalysis," *ACS Nano*, 6 (2), pp. 1059, 2012.
- [57] B. LI ET AL., "Preparation of Monolayer MoS₂ Quantum Dots using Temporally Shaped Femtosecond Laser Ablation of Bulk MoS₂ Targets in Water," *Sci Rep*, 7 (1), pp. 11182, 2017.
- [58] J. GUO; J. JIANG; Z. ZHENG; & B. YANG, "Enhanced performance of multilayer MoS₂ transistor employing a polymer capping layer," *Org Electron*, 40, pp. 75, 2017.
- [59] N. KUMAR ET AL., "Probing on crystallographic structural and surface morphology of hydrothermally synthesized MoS₂ nanoflowers consisting of nanosheets," *Applied Surface Science Advances*, 6, 2021.
- [60] C. B. MA; Y. DU; B. DU; H. WANG; & E. WANG, "Investigation of an eco-friendly aerogel as a substrate for the immobilization of MoS₂ nanoflowers for removal of mercury species from aqueous solutions," *J Colloid Interface Sci*, 525, pp. 251, 2018.
- [61] R. WEI ET AL., "A facile method to prepare MoS₂ with nanoflower-like morphology," *Mater Chem Phys*, 108 (2–3), pp. 188, 2008.
- [62] G. NAGARAJU; C. N. THARAMANI; G. T. CHANDRAPPA; & J. LIVAGE, "Hydrothermal synthesis of amorphous MoS₂ nanofiber bundles via acidification of ammonium heptamolybdate tetrahydrate," *Nanoscale Res Lett*, 2 (9), pp. 461, 2007.

- [63] H. LIN;X. CHEN;H. LI;M. YANG;& Y. QI, "Hydrothermal synthesis and characterization of MoS₂ nanorods," *Mater Lett*, 64 (15), pp. 1748, 2010.
- [64] X. WANG ET AL., "MoS₂ QDs-Based sensor for measurement of fluazinam with triple signal output," *Anal Chim Acta*, 1108, pp. 152, 2020.
- [65] L. YANG;J. GE;D. MA;J. TANG;H. WANG;& Z. LI, "MoS₂ quantum dots as fluorescent probe for methotrexate detection," *Spectrochim Acta A Mol Biomol Spectrosc*, 279, 2022.
- [66] C. SWEET;A. PRAMANIK;S. JONES;& P. C. RAY, "Two-Photon Fluorescent Molybdenum Disulfide Dots for Targeted Prostate Cancer Imaging in the Biological II Window," *ACS Omega*, 2 (5), pp. 1826, 2017.
- [67] H. N. TRAN;S.-J. YOU;A. HOSSEINI-BANDEGHARAEI;& H.-P. CHAO, "Mistakes and inconsistencies regarding adsorption of contaminants from aqueous solutions: A critical review," *Water Res*, 120, pp. 88, 2017.
- [68] X. XUE;R. CHENG;L. SHI;Z. MA;& X. ZHENG, "Nanomaterials for water pollution monitoring and remediation," *Environ Chem Lett*, 15 (1), pp. 23, 2017.
- [69] J. WANG & X. GUO, "Adsorption kinetic models: Physical meanings, applications, and solving methods," *J Hazard Mater*, 390, p. 122156, 2020.
- [70] M. BENJELLOUN;Y. MIYAH;G. AKDEMIR EVRENDILEK;F. ZERROUQ;& S. LAIRINI, "Recent Advances in Adsorption Kinetic Models: Their Application to Dye Types," *Arabian Journal of Chemistry*, 14 (4), p. 103031, 2021.
- [71] J. A. NASER;Z. W. AHMED;& E. H. ALI, "Nanomaterials usage as adsorbents for the pollutants removal from wastewater; a review," *Mater Today Proc*, 42, pp. 2590, 2021.
- [72] Y. FANG;Q. HUANG;P. LIU;J. SHI;& G. XU, "Easy-separative MoS₂-glue sponges with high-efficient dye adsorption and excellent reusability for convenient water treatment," *Colloids Surf A Physicochem Eng Asp*, 540 (January), pp. 112, 2018.
- [73] A. T. MASSEY;R. GUSAIN;S. KUMARI;& O. P. KHATRI, "Hierarchical Microspheres of MoS₂ Nanosheets: Efficient and Regenerative Adsorbent for Removal of Water-Soluble Dyes," *Ind Eng Chem Res*, 55 (26), pp. 7124, 2016.
- [74] Y. CHAO ET AL., "Application of graphene-like layered molybdenum disulfide and its excellent adsorption behavior for doxycycline antibiotic," *Chemical Engineering Journal*, 243, pp. 60, 2014.
- [75] C. XIE;L. XU;R. GANG;L. ZHANG;Q. YE;& Z. XU, "Enhanced Tetracycline Adsorption of MoS₂ via Defect Introduction Under Microwave Irradiation," *Langmuir*, 38 (38), pp. 11683, 2022.
- [76] Z. WANG ET AL., "Superselective Removal of Lead from Water by Two-Dimensional MoS₂ Nanosheets and Layer-Stacked Membranes," *Environ Sci Technol*, 54 (19), pp. 12602, 2020.
- [77] M. SREERAMAREDDYGARI;J. MANNEKOTE SHIVANNA;M. SOMASUNDRUM;K. SOONTARAPA;& W. SURAREUNGCHAI, "Polythiocyanuric acid-functionalized MoS₂ nanosheet-based high flux membranes for removal of toxic heavy metal ions and congo red," *Chemical Engineering Journal*, 425, 2021.

- [78] M. MOHAMMADI & M. BAHADORESTANI, "Can MoS₂ membrane be used for removal of mineral pollutants from water? First-principle study," *Materials Science and Engineering: B*, 278, p. 115642, 2022.
- [79] D. WANG ET AL., "Quasi-Single-Layer MoS₂ on MoS₂/TiO₂ Nanoparticles for Anthracene Hydrogenation," *ACS Appl Nano Mater*, 2 (8), pp. 5096, 2019.
- [80] Z. WANG;Q. TU;S. ZHENG;J. J. URBAN;S. LI;& B. MI, "Understanding the Aqueous Stability and Filtration Capability of MoS₂ Membranes," *Nano Lett*, 17 (12), pp. 7289, 2017.
- [81] Z. ZENG ET AL., "Research on the sustainable efficacy of g-MoS₂ decorated biochar nanocomposites for removing tetracycline hydrochloride from antibiotic-polluted aqueous solution," *Science of the Total Environment*, 648, pp. 206, 2019.
- [82] Q. YANG ET AL., "Ultrathin graphene-based membrane with precise molecular sieving and ultrafast solvent permeation," *Nat Mater*, 16 (12), pp. 1198, 2017.
- [83] L. HUANG;S. HUANG;S. R. VENNA;& H. LIN, "Rightsizing Nanochannels in Reduced Graphene Oxide Membranes by Solvating for Dye Desalination," *Environ Sci Technol*, 2018.
- [84] T. TRAN;X. CHEN;S. DOSHI;C. M. STAFFORD;& H. LIN, "Grafting polysiloxane onto ultrafiltration membranes to optimize surface energy and mitigate fouling," *Soft Matter*, 16 (21), pp. 5044, 2020.
- [85] M. REZAKAZEMI;A. ARABI SHAMSABADI;H. LIN;P. LUIS;S. RAMAKRISHNA;& T. M. AMINABHAVI, "Sustainable MXenes-based membranes for highly energy-efficient separations," *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 143, p. 110878, 2021.
- [86] S. SARKAR;A. K. SENGUPTA;& P. PRAKASH, "The Donnan membrane principle: Opportunities for sustainable engineered processes and materials," *Environmental Science and Technology*, 44 (4). pp. 1161, 2010.
- [87] S. QIU;H. ZHANG;D. NIE;W. WANG;& G. NIE, "Designing a 3D-MoS₂ nanocomposite based on the Donnan membrane effect for superselective Pb(II) removal from water," *Chemical Engineering Journal*, 452, 2023.
- [88] S. ROOBAKHSH;Z. ROSTAMI;& S. AZIZIAN, "Can MoS₂ nanosheets be used as adsorbent for water treatment ?," *Sep Purif Technol*, 200 (February), pp. 23, 2018.
- [89] X. YANG ET AL., "Antibacterial activity of two-dimensional MoS₂ sheets," *Nanoscale*, 6 (17), pp. 10126, 2014.
- [90] L. CHEN;Y. CHUANG;C.-W. CHEN;& C.-D. DONG, "Facile synthesis of MoS₂/ZnO quantum dots for enhanced visible-light photocatalytic performance and antibacterial applications," *Nano-Structures & Nano-Objects*, 30, p. 100873, 2022.
- [91] I. ALAM;L. M. GUINEY;M. C. HERSAM;& I. CHOWDHURY, "Antifouling properties of two-dimensional molybdenum disulfide and graphene oxide," *Environ Sci Nano*, 5 (7), pp. 1628, 2018.
- [92] M. N. LI ET AL., "Forward osmosis membranes modified with laminar MoS₂ nanosheet to improve desalination performance and antifouling properties," *Desalination*, 436, pp. 107, 2018.

- [93] K. BADGAR;N. ABDALLA;H. EL-RAMADY;& J. PROKISCH, "Sustainable Applications of Nanofibers in Agriculture and Water Treatment: A Review," *Sustainability*, 14 (1), p. 464, 2022.
- [94] H. LIU ET AL., "A Review on Basalt Fiber Composites and Their Applications in Clean Energy Sector and Power Grids," *Polymers (Basel)*, 14 (12), p. 2376, 2022.
- [95] L. A. MERCANTE;V. P. SCAGION;F. L. MIGLIORINI;L. H. C. MATTOSO;& D. S. CORREA, "Electrospinning-based (bio)sensors for food and agricultural applications: A review," *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 91, pp. 91, 2017.
- [96] D. H. RENEKER & A. L. YARIN, "Electrospinning jets and polymer nanofibers," *Polymer (Guildf)*, 49 (10), pp. 2387, 2008.
- [97] D. S. CORREA;L. A. MERCANTE;R. SCHNEIDER;M. H. M. FACURE;& D. A. LOCILENTO, "Composite Nanofibers for Removing Water Pollutants: Fabrication Techniques," in *Handbook of Ecomaterials*, 1, L. M. T. Martínez, O. V. Kharissova, and B. I. Kharisov, Eds. Cham: Springer International Publishing, 2018, pp. 1.
- [98] X. SHI ET AL., "Electrospinning of Nanofibers and Their Applications for Energy Devices," *J Nanomater*, 2015, pp. 1, 2015.
- [99] J. HONG;M. YEO;G. H. YANG;& G. KIM, "Cell-electrospinning and its application for tissue engineering," *International Journal of Molecular Sciences*, 20 (24). MDPI AG, Dec. 02, 2019.
- [100] J. GU;H. GU;Q. ZHANG;Y. ZHAO;N. LI;& J. XIONG, "Sandwich-structured composite fibrous membranes with tunable porous structure for waterproof, breathable, and oil-water separation applications," *J Colloid Interface Sci*, 514, pp. 386, 2018.
- [101] J. ZHANG ET AL., "Electrospun flexible nanofibrous membranes for oil/water separation," *J Mater Chem A Mater*, 7 (35), pp. 20075, 2019.
- [102] L. A. MERCANTE ET AL., "Solution blow spun PMMA nanofibers wrapped with reduced graphene oxide as efficient dye adsorbent," *New Journal of Chemistry*, 41, pp. 9087, 2017.
- [103] S. J. KIM;B. M. HONG;& W. H. PARK, "The effects of chitin/chitosan nanowhiskers on the thermal, mechanical and dye adsorption properties of electrospun PVA nanofibrous membranes," *Cellulose*, 27 (10), pp. 5771, 2020.
- [104] L. MIAO;G. LIU;& J. WANG, "Ag-nanoparticle-bearing Poly(vinylidene fluoride) nanofiber mats as janus filters for catalysis and separation," *ACS Appl Mater Interfaces*, 11 (7), pp. 7397, 2019.
- [105] Y. DAI;W. LIU;E. FORMO;Y. SUN;& Y. XIA, "Ceramic nanofibers fabricated by electrospinning and their applications in catalysis, environmental science, and energy technology," *Polymers for Advanced Technologies*, 22 (3). pp. 326, 2011.
- [106] E. S. MEDEIROS;G. M. GLENN;A. P. KLAMCZYNSKI;W. J. ORTS;& L. H. C. MATTOSO, "Solution blow spinning: A new method to produce micro- and nanofibers from polymer solutions," *J Appl Polym Sci*, 113 (4), pp. 2322, 2009.
- [107] C. JIA;L. LI;J. SONG;Z. LI;& H. WU, "Mass Production of Ultrafine Fibers by a Versatile Solution Blow Spinning Method," *Acc Mater Res*, 2 (6), pp. 432, 2021.

- [108] Y. GAO ET AL., "A portable solution blow spinning device for minimally invasive surgery hemostasis," *Chemical Engineering Journal*, 387, 2020.
- [109] J. O. C. DE FRANÇA;D. DA SILVA VALADARES;M. F. PAIVA;S. C. L. DIAS;& J. A. DIAS, "Polymers Based on PLA from Synthesis Using D,L-Lactic Acid (or Racemic Lactide) and Some Biomedical Applications: A Short Review," *Polymers*, 14 (12). MDPI, Jun. 01, 2022.
- [110] OLIVEIRA;G. S. BRICHI;J. M. MARCONCINI;L. H. C. MATTOSO;G. M. GLENN;& E. S. MEDEIROS, "Effect of Solvent on the Physical and Morphological Properties of Poly(Lactic Acid) Nanofibers Obtained by Solution Blow Spinning," *J Eng Fiber Fabr*, 9 (4), p. 155892501400900, 2014.
- [111] B. WANG;J. YAO;H. WANG;& M. WANG, "Construction of a ternary system: a strategy for the rapid formation of porous poly(lactic acid) fibers," *RSC Adv*, 12 (11), pp. 6476, 2022.
- [112] X. DAI;Y. CAO;X. SHI;& X. WANG, "The PLA/ZIF-8 Nanocomposite Membranes: The Diameter and Surface Roughness Adjustment by ZIF-8 Nanoparticles, High Wettability, Improved Mechanical Property, and Efficient Oil/Water Separation," *Adv Mater Interfaces*, 3 (24), pp. 1, 2016.
- [113] B. YE ET AL., "Solution-blow spun PLA/SiO₂ nanofiber membranes toward high efficiency oil/water separation," *J Appl Polym Sci*, 137 (37), 2020.
- [114] A. TONCHEVA ET AL., "Antibacterial PLA/PEG electrospun fibers: Comparative study between grafting and blending PEG," *Eur Polym J*, 75, pp. 223, 2016.
- [115] F. IMANI;R. KARIMI-SOFLOU;I. SHABANI;& A. KARKHANEH, "PLA electrospun nanofibers modified with polypyrrole-grafted gelatin as bioactive electroconductive scaffold," *Polymer (Guildf)*, 218, p. 123487, 2021.
- [116] R. PALIWAL & S. PALAKURTHI, "Zein in controlled drug delivery and tissue engineering," *Journal of Controlled Release*, 189, pp. 108, 2014.
- [117] M. WANG ET AL., "Electrospun Janus zein–PVP nanofibers provide a two-stage controlled release of poorly water-soluble drugs," *Mater Des*, 196, p. 109075, 2020.
- [118] M. KHATRI ET AL., "Zein nanofibers via deep eutectic solvent electrospinning: tunable morphology with super hydrophilic properties," *Sci Rep*, 10 (1), p. 15307, 2020.
- [119] S. ULLAH ET AL., "Silver sulfadiazine loaded zein nanofiber mats as a novel wound dressing," *RSC Adv*, 9 (1), pp. 268, 2019.
- [120] C. KIMNA;S. TAMBURACI;& F. TIHMINGLOGLU, "Novel zein-based multilayer wound dressing membranes with controlled release of gentamicin," *J Biomed Mater Res B Appl Biomater*, 107 (6), pp. 2057, 2019.
- [121] D. TENG;T. ZHAO;Y. XU;X. ZHANG;& Y. ZENG, "The zein-based fiber membrane with switchable superwettability for on-demand oil/water separation," *Sep Purif Technol*, 263 (January), 2021.
- [122] U. A. QURESHI;Z. KHATRI;F. AHMED;M. KHATRI;& I. S. KIM, "Electrospun Zein Nanofiber as a Green and Recyclable Adsorbent for the Removal of Reactive Black 5 from the Aqueous Phase," *ACS Sustain Chem Eng*, 5 (5), pp. 4340, 2017.

- [123] L. DENG;Y. LI;F. FENG;& H. ZHANG, "Study on wettability, mechanical property and biocompatibility of electrospun gelatin/zein nanofibers cross-linked by glucose," *Food Hydrocoll*, 87, pp. 1, 2019.
- [124] S. OTT;N. WOLFF;F. RASHVAND;V. J. RAO;J. ZAUMSEIL;& C. BACKES, "Impact of the MoS₂ Starting Material on the Dispersion Quality and Quantity after Liquid Phase Exfoliation," *Chemistry of Materials*, 31 (20), pp. 8424, 2019.
- [125] H. DONG;D. CHEN;K. WANG;& R. ZHANG, "High-Yield Preparation and Electrochemical Properties of Few-Layer MoS₂ Nanosheets by Exfoliating Natural Molybdenite Powders Directly via a Coupled Ultrasonication-Milling Process," *Nanoscale Res Lett*, 11 (1), 2016.
- [126] D. GANTA;S. SINHA;& R. T. HAASCH, "2-D Material Molybdenum Disulfide Analyzed by XPS," *Surface Science Spectra*, 21 (1), pp. 19, 2014.
- [127] Y. LI ET AL., "Selective Preparation of 1T- and 2H-Phase MoS₂ Nanosheets with Abundant Monolayer Structure and Their Applications in Energy Storage Devices," *ACS Appl Energy Mater*, 3 (1), pp. 998, 2020.
- [128] L. JIANG ET AL., "Optimizing hybridization of 1T and 2H phases in MoS₂ monolayers to improve capacitances of supercapacitors," *Mater Res Lett*, 3 (4), pp. 177, 2015.
- [129] Z. LIANG;Y. XUE;Y. GUO;G. ZHANG;H. CUI;& J. TIAN, "Rationalizing and controlling the phase transformation of semi-metallic 1T'-phase and semi-conductive 2H-phase MoS₂ as cocatalysts for photocatalytic hydrogen evolution," *Chemical Engineering Journal*, 396 (May), 2020.
- [130] Z. AHMADZADEH & M. RANJBAR, "Plasmonic MoO_{3-x} nanosheets by anodic oxidation of molybdenum for colorimetric sensing of hydrogen peroxide," *Anal Chim Acta*, 1198, 2022.
- [131] Y. JIANG;J. WANG;J. WU;& Y. ZHANG, "Preparation of high-performance natural rubber/carbon black/molybdenum disulfide composite by using the premixture of epoxidized natural rubber and cysteine-modified molybdenum disulfide," *Polymer Bulletin*, 78 (3), pp. 1213, 2021.
- [132] W. FENG ET AL., "Flower-like PEGylated MoS₂ nanoflakes for near-infrared photothermal cancer therapy," *Sci Rep*, 5, pp. 1, 2015.
- [133] K. CHANG ET AL., "Targeted Synthesis of 2H- and 1T-Phase MoS₂ Monolayers for Catalytic Hydrogen Evolution," *Advanced Materials*, 28 (45), pp. 10033, 2016.
- [134] Y. D. LIU ET AL., "Preparation, characterization and photoelectrochemical property of ultrathin MoS₂ nanosheets via hydrothermal intercalation and exfoliation route," *J Alloys Compd*, 571, pp. 37, 2013.
- [135] M. A. IBRAHEM ET AL., "High quantity and quality few-layers transition metal disulfide nanosheets from wet-milling exfoliation," *RSC Adv*, 3 (32), p. 13193, 2013.
- [136] O. O. MIRONENKO ET AL., "Catalytic steam cracking of heavy crude oil with molybdenum and nickel nanodispersed catalysts," *Catal Ind*, 9 (3), pp. 221, 2017.

- [137] S. P. LONKAR;V. V. PILLAI;& S. M. ALHASSAN, "Scalable solid-state synthesis of MoS₂–NiS₂/graphene nanohybrids as bifunctional electrocatalysts for enhanced overall water splitting," *Mater Adv*, 1 (4), pp. 794, 2020.
- [138] A. T. GÜNTNER;M. RIGHETTONI;& S. E. PRATSINIS, "Selective sensing of NH₃ by Si-doped α -MoO₃ for breath analysis," *Sens Actuators B Chem*, 223, pp. 266, 2016.
- [139] J. MARTINCOVÁ;M. OTYEPKA;& P. LAZAR, "Is Single Layer MoS₂ Stable in the Air?," *Chemistry - A European Journal*, 23 (53), pp. 13233, 2017.
- [140] Z. CHEN;D. CUMMINS;B. N. REINECKE;E. CLARK;M. K. SUNKARA;& T. F. JARAMILLO, "Core-shell MoO₃-MoS₂ nanowires for hydrogen evolution: A functional design for electrocatalytic materials," *Nano Lett*, 11 (10), pp. 4168, 2011.
- [141] S. L. ZHANG;H. H. CHOI;H. Y. YUE;& W. C. YANG, "Controlled exfoliation of molybdenum disulfide for developing thin film humidity sensor," *Current Applied Physics*, 14 (3), pp. 264, 2014.
- [142] H. DONG ET AL., "Fluorescent MoS₂ Quantum Dots: Ultrasonic Preparation, Up-Conversion and Down-Conversion Bioimaging, and Photodynamic Therapy," *ACS Appl Mater Interfaces*, 8 (5), pp. 3107, 2016.
- [143] J. HAN ET AL., "Determination and Correlation of the Solubility of L-Cysteine in Several Pure and Binary Solvent Systems," *J Chem Eng Data*, 65 (5), pp. 2649, 2020.
- [144] J. BUEKERS;J. MERTENS;& E. SMOLDERS, "Toxicity of the molybdate anion in soil is partially explained by effects of the accompanying cation or by soil pH," *Environ Toxicol Chem*, 29 (6), pp. 1274, 2010.
- [145] J. F. MARTIN & J. T. SPENCE, "The oxidation of cysteine and glutathione by molybdenum(VI)," *Journal of Physical Chemistry*, 74 (15), pp. 2863, 1970.
- [146] T. J. HUANG & G. P. HAIGHT, "Paramagnetic monomeric molybdenum(V)-cysteine complex as a model for molybdenum-enzyme interaction," *J Am Chem Soc*, 92 (8), pp. 2336, 1970.
- [147] K. CHANG & W. CHEN, "L-Cysteine-Assisted Synthesis of Layered MoS₂/Graphene Composites with Excellent Electrochemical Performances for Lithium Ion Batteries," *ACS Nano*, 5 (6), pp. 4720, 2011.
- [148] S. KODUVAYUR GANESHAN;V. SELAMNENI;& P. SAHATIYA, "Water dissolvable MoS₂ quantum dots/PVA film as an active material for destructible memristors," *New Journal of Chemistry*, 44 (28), pp. 11941, 2020.
- [149] X.-L. LI & Y.-D. LI, "MoS₂ Nanostructures: Synthesis and Electrochemical Mg²⁺ Intercalation," *J Phys Chem B*, 108 (37), pp. 13893, 2004.
- [150] Y. TIAN ET AL., "Synthesis of amorphous MoS₂ nanospheres by hydrothermal reaction," *Mater Lett*, 2006.
- [151] Y. LU;Y. FANG;X. XIAO;S. QI;& C. HUAN, "Petal-like molybdenum disulfide loaded nanofibers membrane with superhydrophilic property for dye adsorption," *Colloids and Surfaces A*, 553 (March), pp. 210, 2018.
- [152] Z. LIU;Z. GAO;Y. LIU;M. XIA;R. WANG;& N. LI, "Heterogeneous Nanostructure Based on 1T-Phase MoS₂ for Enhanced Electrocatalytic Hydrogen Evolution," *ACS Appl Mater Interfaces*, 9 (30), pp. 25291, 2017.

- [153] X. Q. QIAO;F. C. HU;F. Y. TIAN;D. F. HOU;& D. S. LI, "Equilibrium and kinetic studies on MB adsorption by ultrathin 2D MoS₂ nanosheets," RSC Adv, 6 (14), pp. 11631, 2016.
- [154] X. MAN;L. YU;J. SUN;& S. LI, "The synthesis and the photocatalytic degradation property of the nano-MoS₂," Functional Materials Letters, 09 (05), pp. 1, 2016.
- [155] Y. FANG;Q. HUANG;P. LIU;J. SHI;& G. XU, "A facile dip-coating method for the preparation of separable MoS₂ sponges and their high-efficient adsorption behaviors of Rhodamine B," Inorg Chem Front, 5 (4), pp. 827, 2018.
- [156] C. LEE;H. YAN;L. E. BRUS;T. F. HEINZ;J. HONE;& S. RYU, "Anomalous lattice vibrations of single- and few-layer MoS₂," ACS Nano, 4 (5), pp. 2695, 2010.
- [157] H. GANESHA ET AL., "2-Dimensional layered molybdenum disulfide nanosheets and CTAB-assisted molybdenum disulfide nanoflower for high performance supercapacitor application," Nanoscale Adv, 4 (2), pp. 521, 2022.
- [158] Y. FANG;Q. HUANG;P. LIU;J. SHI;& G. XU, "A facile dip-coating method for the preparation of separable MoS₂ sponges and their high-efficient adsorption behaviors of Rhodamine B," Inorg Chem Front, 5 (4), pp. 827, 2018.
- [159] V. K. SINGH;P. JAIN;S. PANDA;B. K. KUILA;S. PITCHAIMUTHU;& S. DAS, "Sulfonic acid/sulfur trioxide (SO₃H/SO₃) functionalized two-dimensional MoS₂ nanosheets for high-performance photocatalysis of organic pollutants," New Journal of Chemistry, 46 (28), pp. 13636, 2022.
- [160] M. E. M. ALI;R. MOHAMMED;S. M. ABDEL-MONIEM;M. A. EL-LIETHY;& H. S. IBRAHIM, "Green MoS₂ nanosheets as a promising material for decontamination of hexavalent chromium, pharmaceuticals, and microbial pathogen disinfection: spectroscopic study," Journal of Nanoparticle Research, 24 (10), 2022.
- [161] M. L. DESAI;S. JHA;H. BASU;S. SAHA;R. K. SINGHAL;& S. K. KAILASA, "Simple hydrothermal approach for synthesis of fluorescent molybdenum disulfide quantum dots: Sensing of Cr³⁺ ion and cellular imaging," Materials Science and Engineering: C, 111, p. 110778, 2020.
- [162] H. MISHRA ET AL., "pH Dependent Optical Switching and Fluorescence Modulation of Molybdenum Sulfide Quantum Dots," Adv Opt Mater, 5 (9), 2017.
- [163] P. BAZYLEWSKI;S. VAN MIDDELKOOP;R. DIVIGALPITIYA;& G. FANCHINI, "Few-layer molybdenum disulfide nanosheets functionalized with L-cysteine for selective capture of Cd²⁺ ions," FlatChem, 11, pp. 15, 2018.
- [164] N. M. D. BROWN;N. CUI;& A. MCKINLEY, "An XPS study of the surface modification of natural MoS₂ following treatment in an RF-oxygen plasma," Appl Surf Sci, 134 (1–4), pp. 11, 1998.
- [165] Y. DONG ET AL., "Supersaturated bridge-sulfur and vanadium co-doped MoS₂ nanosheet arrays with enhanced sodium storage capability," Nano Res, 14 (1), pp. 74, 2021.
- [166] P. AFANASIEV & C. LORENTZ, "Oxidation of Nanodispersed MoS₂ in Ambient Air: The Products and the Mechanistic Steps," Journal of Physical Chemistry C, 123 (12), pp. 7486, 2019.
- [167] C. BACKES ET AL., "Edge and confinement effects allow in situ measurement of size and thickness of liquid-exfoliated nanosheets," Nat Commun, 5 (1), p. 4576, 2014.

- [168] H. FTOUHI ET AL., "Low temperature synthesis of MoS₂ and MoO₃:MoS₂ hybrid thin films via the use of an original hybrid sulfidation technique," *Surfaces and Interfaces*, 32, p. 102120, 2022.
- [169] X. ZHU;J. XIANG;J. LI;C. FENG;P. LIU;& B. XIANG, "Tunable photoluminescence of MoS₂ quantum dots passivated by different functional groups," *J Colloid Interface Sci*, 511, pp. 209, 2018.
- [170] R. LEI ET AL., "Free layer-dependent piezoelectricity of oxygen-doped MoS₂ for the enhanced piezocatalytic hydrogen evolution from pure water," *Appl Surf Sci*, 576, p. 151851, 2022.
- [171] D. TANG ET AL., "Fabrication and mechanism exploration of oxygen-incorporated 1T-MoS₂ with high adsorption performance on methylene blue," *Chemical Engineering Journal*, 428, p. 130954, 2022.
- [172] W. ZHAN ET AL., "Controllable incorporation of oxygen in MoS₂ for efficient adsorption of Hg²⁺ in aqueous solutions," *J Hazard Mater*, 384, p. 121382, 2020.
- [173] M. SAJADI;M. RANJBAR;& R. RASULI, "Two-step synthesis of Ag-decorated MoO₃ nanotubes, and the effect of hydrogen doping," *Appl Surf Sci*, 527, p. 146675, 2020.
- [174] N. KUMAR;E. FOSSO-KANKEU;& S. S. RAY, "Achieving Controllable MoS₂ Nanostructures with Increased Interlayer Spacing for Efficient Removal of Pb(II) from Aquatic Systems," *ACS Appl Mater Interfaces*, 11 (21), pp. 19141, 2019.
- [175] N. FAHIMI-KASHANI;A. RASHTI;M. R. HORMOZI-NEZHAD;& V. MAHDAVI, "MoS₂ quantum-dots as a label-free fluorescent nanoprobe for the highly selective detection of methyl parathion pesticide," *Analytical Methods*, 9 (4), pp. 716, 2017.
- [176] M. H. M. FACURE;R. SCHNEIDER;L. A. MERCANTE;& D. S. CORREA, "Rational hydrothermal synthesis of graphene quantum dots with optimized luminescent properties for sensing applications," *Mater Today Chem*, 23, 2022.
- [177] K. ZHOU;Y. ZHANG;Z. XIA;& W. WEI, "As-prepared MoS₂ quantum dot as a facile fluorescent probe for long-term tracing of live cells," *Nanotechnology*, 27 (27), p. 275101, 2016.
- [178] F. Y. WU ET AL., "Nitrogen-doped MoS₂ quantum dots: Facile synthesis and application for the assay of hematin in human blood," *Materials Science and Engineering C*, 112, 2020.
- [179] L. RUAN ET AL., "Ethylenediamine-assisted hydrothermal method to fabricate MoS₂ quantum dots in aqueous solution as a fluorescent probe for Fe³⁺ ion detection," *Appl Surf Sci*, 528, 2020.
- [180] H. ZHU ET AL., "Defect-Rich Molybdenum Sulfide Quantum Dots for Amplified Photoluminescence and Photonics-Driven Reactive Oxygen Species Generation," *Advanced Materials*, 34 (31), 2022.
- [181] B. KO;J. AHN;& S. H. SONG, "pH-Dependent Photophysical Properties of Metallic Phase MoSe₂ Quantum Dots," *Materials*, 15 (14), p. 4945, 2022.
- [182] L. YANG ET AL., "Lattice strain effects on the optical properties of MoS₂ nanosheets," *Sci Rep*, 4 (1), p. 5649, 2015.

- [183] R. SCHNEIDER;M. H. M. FACURE;A. D. ALVARENGA;P. A. M. CHAGAS;D. M. DOS SANTOS;& D. S. CORREA, "Dye Adsorption Capacity of MoS₂ Nanoflakes Immobilized on Poly(lactic acid) Fibrous Membranes," ACS Appl Nano Mater, 4 (5), pp. 4881, 2021.
- [184] T. YANG;R. YANG;H. CHEN;F. NAN;T. GE;& K. JIAO, "Electrocatalytic activity of molybdenum disulfide nanosheets enhanced by self-doped polyaniline for highly sensitive and synergistic determination of adenine and guanine," ACS Appl Mater Interfaces, 7 (4), pp. 2867, 2015.
- [185] R. K. MAHMOUD;A. A. KOTP;A. G. EL-DEEN;A. A. FARGHALI;& F. I. ABO EL-ELA, "Novel and Effective Zn-Al-GA LDH Anchored on Nanofibers for High-Performance Heavy Metal Removal and Organic Decontamination: Bioremediation Approach," Water Air Soil Pollut, 231 (7), p. 363, 2020.
- [186] C. YIN ET AL., "Multifunctional boron nitride nanosheet/polymer composite nanofiber membranes," Polymer (Guildf), 162 (December 2018), pp. 100, 2019.
- [187] Y. ZHAN;X. GUAN;E. REN;S. LIN;& J. LAN, "Fabrication of zeolitic imidazolate framework-8 functional polyacrylonitrile nanofibrous mats for dye removal," Journal of Polymer Research, 26 (6), 2019.
- [188] L. A. MERCANTE;R. S. ANDRE;R. SCHNEIDER;L. H. C. MATTOSO;& D. S. CORREA, "Free-standing SiO₂/TiO₂ -MoS₂ composite nanofibrous membranes as nanoadsorbents for efficient Pb(ii) removal," New Journal of Chemistry, 44 (30), pp. 13030, 2020.
- [189] J. LUO ET AL., "Phase-Mediated Heavy Metal Adsorption from Aqueous Solutions Using Two-Dimensional Layered MoS₂," ACS Appl Mater Interfaces, 11 (42), pp. 38789, 2019.
- [190] V. SRESHT;A. GOVIND RAJAN;E. BORDES;M. S. STRANO;A. A. H. PÁDUA;& D. BLANKSCHTEIN, "Quantitative Modeling of MoS₂-Solvent Interfaces: Predicting Contact Angles and Exfoliation Performance using Molecular Dynamics," Journal of Physical Chemistry C, 121 (16), pp. 9022, 2017.
- [191] H. ZHUO DING;F. XIE;Z. YIN WANG;W. HUANG;X. HUA MA;& Z. LIANG XU, "2D nanosheets optimized electro-spray-assisted interfacial polymerization polyamide membrane with excellent separation performance," J Memb Sci, 647, 2022.
- [192] A. DASHTBOZORG;E. SALJOUGH;S. M. MOUSAVI;& S. KIANI, "High-performance and robust polysulfone nanocomposite membrane containing 2D functionalized MXene nanosheets for the nanofiltration of salt and dye solutions," Desalination, 527, 2022.
- [193] F. GHOLAMI;· A ASADI;& · A A ZINATIZADEH, "Efficient heavy metals and salts rejection using a novel modified polysulfone nanofiltration membrane," Appl Water Sci, 12, p. 146, 2022.
- [194] P. MOHAMMAD-ANDASHTI;Z. RAMEZANI;V. ZARE-SHAHABADI;& P. TORABI, "Rapid and green synthesis of highly luminescent MoS₂ quantum dots via microwave exfoliation of MoS₂ powder and its application as a fluorescence probe for cortisol detection in human saliva," Colloids Surf A Physicochem Eng Asp, 647, 2022.

- [195] X. LI ET AL., "Facile and controllable synthesis of molybdenum disulfide quantum dots for highly sensitive and selective sensing of copper ions," *Chinese Physics B*, 27 (5), p. 056104, 2018.
- [196] K. MAO;Z. WU;Y. CHEN;X. ZHOU;A. SHEN;& J. HU, "A novel biosensor based on single-layer MoS₂ nanosheets for detection of Ag⁺," *Talanta*, 132, pp. 658, 2015.
- [197] P. SHARMA & M. S. MEHATA, "Rapid sensing of lead metal ions in an aqueous medium by MoS₂ quantum dots fluorescence turn-off," *Mater Res Bull*, 131, p. 110978, 2020.
- [198] A. A. H. HAKAMI;S. M. WABAI DUR;M. ALI KHAN;Z. ABDULLAH ALOTHMAN;MOHD. RAFATULLAH;& M. R. SIDDIQUI, "Development of Ultra-Performance Liquid Chromatography–Mass Spectrometry Method for Simultaneous Determination of Three Cationic Dyes in Environmental Samples," *Molecules*, 25 (19), p. 4564, 2020.
- [199] S. JAIPAL;P. NAIK;S. CHAKRABORTY;S. BANERJEE;& D. PAUL, "Exploring the concentration-dependent transport and the loss of rhodamine B, tartrazine, methylene blue, and amaranth dyes in common paperfluidic substrates," *Results in Surfaces and Interfaces*, 6, p. 100034, 2022.

Anexo 1

Publicação contendo MoS₂ desenvolvido durante o projeto: [Micropatterning MoS₂/Polyamide Electrospun Nanofibrous Membranes Using Femtosecond Laser Pulses](https://doi.org/10.1016/j.talanta.2020.121039) (DOI: 10.1016/j.talanta.2020.121039)

Nanofolhas de MoS₂ obtidos por rota Top-down: micropadronização superficial de nanofibras induzida por laser (doi: 10.3390/photronics6010003)

No trabalho de micropadronização desenvolvido em parceria com o grupo do Prof. Dr. Cleber R. Mendonça do IFSC-USP o nanocompósito proposto envolvia a nanofibras poliméricas de poliamida (PA-6) produzidas por eletrospiação e o MoS₂. A manta de nanofibras de PA-6 com diâmetro de 75 ± 10 nm foi funcionalizada com MoS₂ produzido a partir da esfoliação do material comercial Bulk MoS₂ em ultrassom na concentração de 1 mg.mL^{-1} pelo tempo de 150 minutos. A morfologia na Figuras 33 (a) e (b) revelam aparência da superfície das fibras de PA-6 antes e após a imobilização com MoS₂, respectivamente, na qual se observa uma homogênea distribuição das partículas de MoS₂ na manta de PA-6. Podemos observar que após o tratamento com laser das fibras puras e modificadas não causou grandes prejuízos a periodicidade e a resolução das micropadronizações.

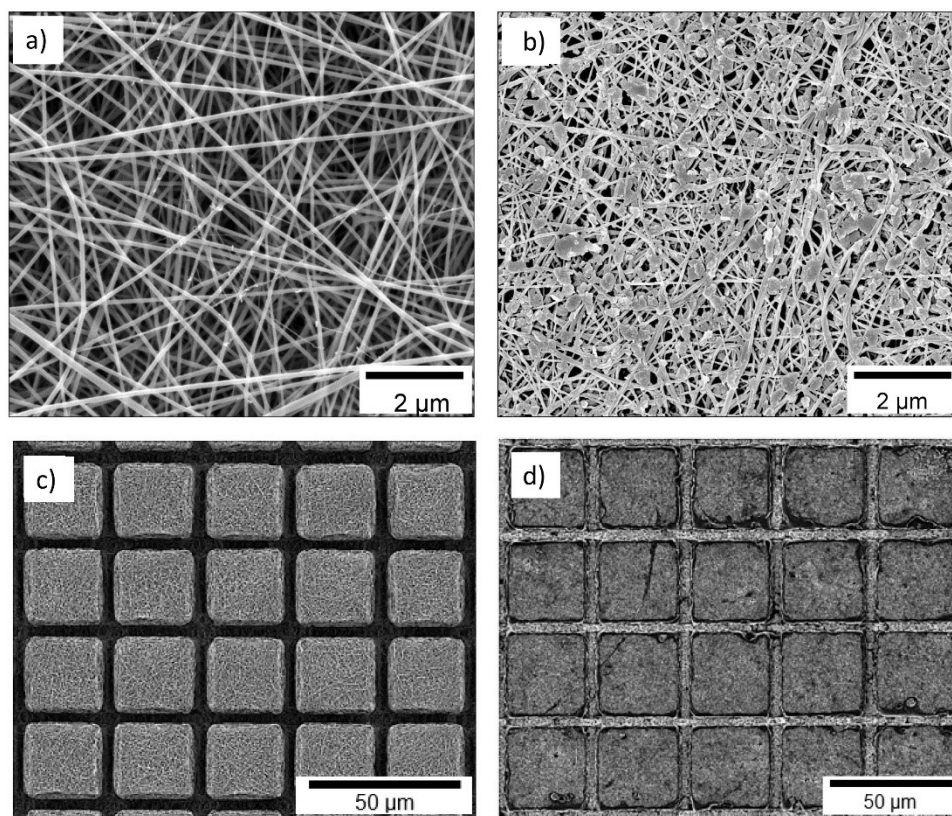


Figura Anexo 1. Imagens de MEV das membranas de PA-6 modificadas com MoS₂. a) Nanofibras de PA-6, b) Nanofibras de PA-6 modificadas superficialmente com MoS₂, c) Micropadronização a laser das membranas de PA-6 e d) Micropadronização a laser das membranas de PA6-MoS₂. Reproduzido com permissão da ref.(DOI: 10.3390/photronics6010003). Copyrights (2019) MDPI.

Anexo 2

Publicação contendo MoS₂ desenvolvido durante o projeto: Impedimetric electronic tongue based on molybdenum disulfide and graphene oxide for monitoring antibiotics in liquid media (DOI: 10.1016/j.talanta.2020.121039).

Nanosheets de MoS₂ obtidos por rota Top-down: detecção de antibióticos

A combinação do MoS₂ com outros materiais 2D para síntese de nanocompósitos, como é o caso do óxido de grafeno (GO) e óxido de grafeno reduzido (rGO), é muito efetiva devido a geometria planar das duas estruturas, e especialmente para aplicações envolvendo propriedades eletroquímica/elétricas, pelo favorecimento da formação de uma junção p-n. Com o propósito de estudar essa combinação entre materiais 2D, buscou-se combinar o MoS₂ com GO para modificação da superfície de eletrodos interdigitados que foram então empregados para detecção de antibióticos diversos (cloreto de tetraciclina (TCH), estreptomicina (STR), Cloxacillina benzatina (CLO) and eritromicina (ERY)). O GO utilizado neste trabalho foi sintetizado pelo método de Hummer's em outros trabalhos do grupo previamente. O MoS₂ empregado neste trabalho foi sintetizado por rota Top-down (como nos procedimentos descritos nas Seção 3.2.1 à Seção 3.2.4) e consistiu na: i) Separação granulométrica das partículas de MoS₂ Bulk; ii) Exfoliação em moinho de bolas Retsch por 1h30min e iii) ultrassom por 2h30min; Exfoliação em ultrassom de ponteira por 150 min.

Dentre os parâmetros que foram avaliados durante a modificação dos eletrodos estavam a concentração de GO, MoS₂ e MoS₂/GO. Com isso, cinco (05) eletrodos interdigitados (IDE) foram modificados com as seguintes concentrações 0,5 mg.mL⁻¹ MoS₂, 0,5 mg.mL⁻¹ GO, 1:3 MoS₂/GO 0,25 mg.mL⁻¹:0,75 mg.mL⁻¹, 1:1 MoS₂/GO 0,5 mg.mL⁻¹:0,50 mg.mL⁻¹, e 3:1 MoS₂/GO 0,75 mg.mL⁻¹:0,25 mg.mL⁻¹.149

As caracterizações físico químicas demonstraram que a combinação dos dois materiais 2D modificou de maneira efetiva os eletrodos, como foi constatado pelas medidas elétricas dos eletrodos sem a presença de antibióticos (Fig. Anexo 2). Conforme se observa, as medidas elétricas indicam que os materiais 2D tem uma tendência a aumentar a capacitância do eletrodo, excluindo-se deste comportamento o eletrodo modificado com GO que apresentou menor capacitância numa faixa de 10 hz à praticamente 70 kHz. Esse comportamento para o eletrodo de GO ocorre devido à alta condutividade desse material 2D. Nos eletrodos que contém MoS₂ foi observado um aumento da capacitância, pois as partículas de MoS₂ podem vir a se incorporar entre as folhas de GO prevenindo sua aproximação e favorecer a dupla camada capacitiva.

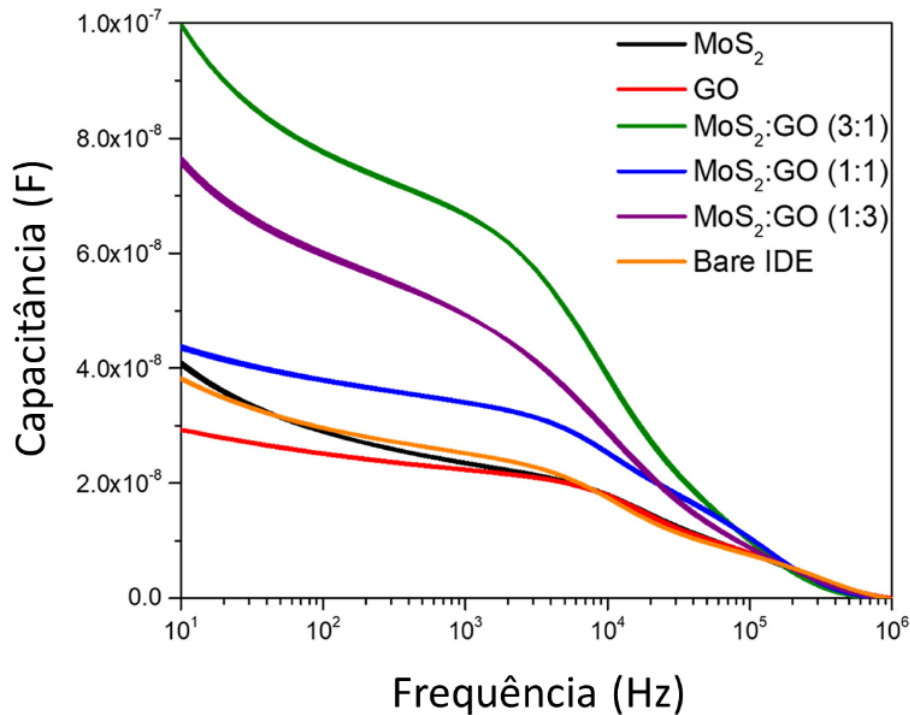


Figura Anexo 2.1 Gráfico de capacitância dos eletrodos com MoS₂ e GO para detecção de antibióticos. Reproduzido com permissão da ref.149. Copyrights (2020) Elsevier.

Quando os eletrodos foram empregados para detecção dos antibióticos Tetraciclina, Estreptomicina, Cloxacilina e Eritromicina, se verificou que ocorriam mudanças no espectro de impedância em três diferentes concentrações dos antibióticos: 5 nM, 1 nM e 0,5 nM. A estratégia usada para distinção dos antibióticos foi o tratamento estatístico dos dados de impedância elétrica pela Análise de Componentes Principais (do inglês, *Principal Component Analysis* (PCA)). Os eixos PC1 e PC2 correspondem a porcentagem de variância dos dados em cada uma das duas dimensões.

A capacidade do arranjo de eletrodos desenvolvidos a base de MoS₂/GO de diferenciar os antibióticos em diferentes concentrações é resultado das interações entre os grupos funcionais dos antibióticos com os dois materiais 2D, como, por exemplo, a influência de interações π - π e área superficial desses materiais.

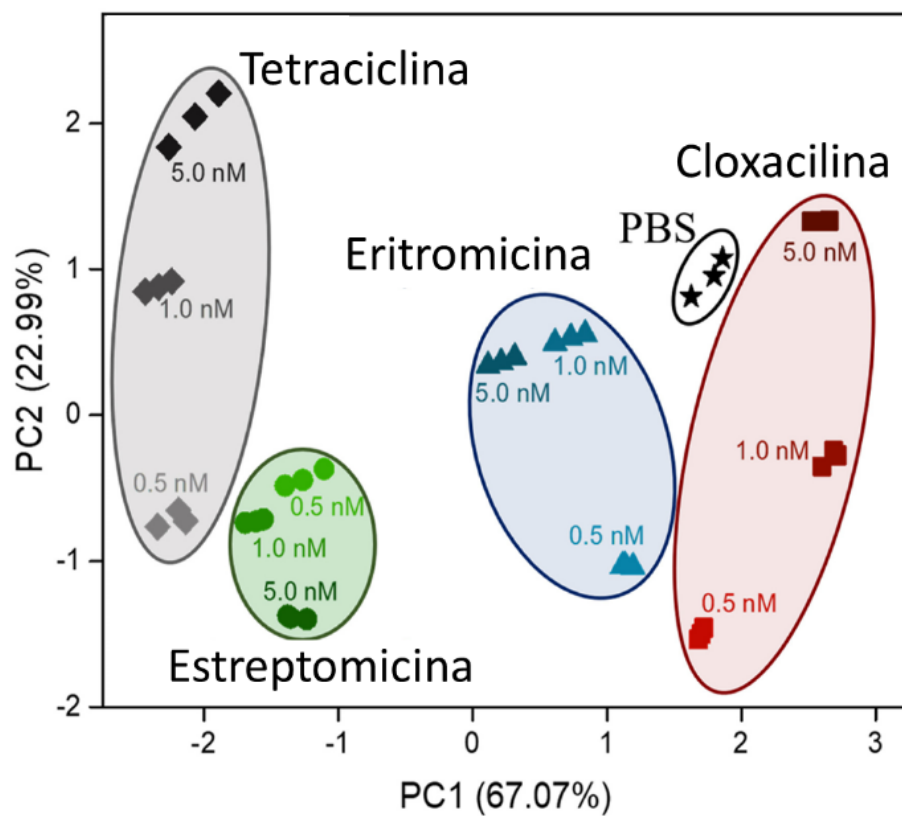


Figura Anexo 2.2 Gráfico de PCA dos eletrodos com MoS₂ e GO para detecção de antibióticos. Reproduzido com permissão da ref. Copyrights (2020) Elsevier.