

**UNESP - UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA
INSTITUTO DE QUÍMICA DE ARARAQUARA
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA GERAL E INORGÂNICA**

Thales Mascarelli

**Exfoliação em fase líquida de nanofolhas MoS₂ e WS₂ para a
preparação de aerogéis nanocompósitos com potenciais
aplicações ambientais**

**ARARAQUARA
2021**

THALES MASCARELLI

**Exfoliação em fase líquida de nanofolhas MoS₂ e WS₂ para a
preparação de aerogéis nanocompósitos com potenciais
aplicações ambientais**

Monografia apresentada ao Instituto de Química, da
Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita
Filho”, como parte dos requisitos para obtenção do
grau de Bacharel em Química.

Orientador: Prof. Dr. Sidney José Lima Ribeiro

Coorientador: Dr. Elias Paiva Ferreira Neto

**ARARAQUARA
2021**

FICHA CATALOGRÁFICA

M395e Mascarelli, Thales
Exfoliação em fase líquida de nanofolhas MoS₂ e WS₂
para a preparação de aerogéis nanocompósitos com
potencias
aplicações ambientais / Thales Mascarelli. –
Araraquara : [s.n.], 2021
51 f. : il.

Trabalho de conclusão (bacharelado) – Universidade
Estadual Paulista, Instituto de Química
Orientador: Sidney José Lima Ribeiro
Coorientador: Elias Paiva Ferreira Neto

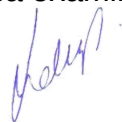
1. Nanotecnologia. 2. Processo sol-gel. 3. Catálise. 4.
Dióxido de titânio. 5. Adsorção. I. Título.

THALES MASCARELLI

**Exfoliação em fase líquida de nanofolhas MoS₂ e WS₂ para a
preparação de aerogéis nanocompósitos com potenciais
aplicações ambientais**

Monografia apresentada ao Instituto de Química, da
Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita
Filho”, como parte dos requisitos para obtenção do
grau de Bacharel em Química.

Banca examinadora



Prof. Dr. Sidney José Lima Ribeiro (Orientador)

Instituto de Química – UNESP, Araraquara



Prof. Dr. Sajjad Ullah

Institute of Chemical Sciences - University of Peshawar



Profa. Dra. Regina Célia Galvão Frem

Instituto de Química – UNESP, Araraquara

Araraquara

2021

*Dedico este trabalho ao meu Pai, que me
apresentou a química quando criança e despertou
em mim o sonho de um dia ser cientista.*

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente meus pais, Oriana e Robson, que me deram a coisa mais valiosa que temos, a vida! E que nunca mediram esforços, sempre me dando as melhores condições para que eu pudesse chegar até aqui.

Ao meu orientador Sidney, pela oportunidade, confiança e por todos os ensinamentos.

Ao meu orientador Elias, que tanto me ensinou sobre nanomateriais, aerogéis e tudo acerca de como realizar uma boa pesquisa científica, sempre com toda calma e clareza.

A minha irmã Julia, pela amizade e pelas inúmeras correções e dicas para realizar esse trabalho.

A Jo, que me deu todo suporte e segurança para tomar minhas decisões com sabedoria.

A todos os amigos que me acompanharam durante todos os processos, oferecendo o que se tem de mais nobre, a amizade!

As minhas amigas, Flávia, Gabriela, Mayara e Thais, por toda paciência e ajuda que me deram durante essa graduação, serei eternamente grato.

Aos meus amigos da república ATC, que foram minha segunda família ao longo desses anos, estando presente em todos os bons momentos que vivenciei.

Ao Instituto de Química - UNESP Araraquara, lugar onde sempre sonhei em estudar e hoje este sonho está realizado.

A todos do laboratório de materiais fotônicos, pela companhia, conselhos e conversas.

A todos os Professores que tive durante toda a vida, sem eles nada disso seria possível.

A todos os funcionários do IQ que contribuíram diretamente ou indiretamente para minha formação.

Aos tão importantes órgãos de fomento à pesquisa no Brasil, CNPq e FAPESP, pelo financiamento numa área tão importante e tão ameaçada nos dias de hoje.

“Deixem que o futuro diga a verdade e avalie cada um de acordo com o seu trabalho e realizações. O presente pertence a eles, mas o futuro pelo qual eu sempre trabalhei pertence a mim.”

Nikola Tesla

RESUMO

Nesse projeto, buscou-se desenvolver aerogéis com nanofolhas de dissulfetos de molibdênio e tungstênio, para assim, criar-se um material altamente poroso e reativo, uma vez que os dissulfetos em sua forma nanoestruturadas, adquirem propriedades não encontradas em sua forma bulk, como aumento da sua capacidade adsortiva e propriedades semicondutoras que podem ser exploradas em fotocatalise. Inicialmente buscou-se otimizar o processo de exfoliação em fase líquida assistido por ultrassom, para isso buscou-se na literatura solventes e surfactantes que tivessem boa interação com as nanofolhas e que as mantivessem em suspensões coloidais após o processo, impedindo assim, que elas voltassem a interagir entre si. Além disso, buscou-se os melhores parâmetros no banho ultrassônico, como potência e frequência, para que fornecesse energia suficiente para separar as folhas sem que as destruísse. Comparou-se posteriormente a absorbância das suspensões em 674nm com cada um dos solventes e surfactantes e concluiu-se que o melhor dos eram as soluções aquosas dos surfactantes P-123 e F-127, com ênfase no F-127 que foi adotado como melhor solvente para o processo de exfoliação e utilizado então para as seguintes exfoliações. Na segunda parte do processo, foi feito um sol com as nanofolhas, utilizando precursor alcóxido de titânio Tetrabutyl Ortotinato seguido de uma reação de gelificação utilizando óxido de propileno. Formado o gel, realizou-se a secagem supercrítica para finalmente se obter o aerogel. Para a caracterização do aerogel utilizou-se a espectroscopia Raman para confirmar a natureza cristalina dos aerogéis e confirmando a incorporação das nanofolhas nas redes nanoestruturadas dos precursores de titânio, confirmando assim, que de fato foi sintetizado o material que se buscava; utilizou-se também a espectroscopia de reflectância difusa para constatar que as folhas se mantiveram exfoliadas após o processo de síntese dos aerogéis.

Palavras-chave:

Nanofolhas, dissulfeto de molibdênio, dissulfeto de tungstênio, fotocatalise, adsorção, sol de titânio, aerogel.

ABSTRACT

In this project, we sought to develop aerogels with molybdenum and tungsten disulfide nanosheets, in order to create a highly porous and reactive material, since the disulfides in their nanostructured form acquire properties not found in their bulk form, such as increasing its adsorptive capacity and semiconductor properties that can be explored in photocatalysis. Initially, we sought to optimize the process of ultrasound-assisted-exfoliation in liquid phase, for this purpose we sought in the literature solvents and surfactants that had good interaction with the nanosheets and that kept them in colloidal suspensions after the process, thus preventing them from interacting again each other. In addition, we sought the best parameters in the ultrasonic bath, such as power and frequency, to provide enough energy to separate the leaves without destroying them. The UV-VIS spectra at 674nm for the MoS₂ solutions were subsequently compared for each of the solvents and surfactants and it was concluded that the best was the aqueous solutions of surfactants P-123 and F-127, with an emphasis on the F-127 that was adopted as the best solvent for the exfoliation process and then used for the following exfoliation procedures. In the second part of the process, a sol was made with the nanosheets, using titanium alkoxide precursor Tetrabutyl Orthotinate followed by a gelation reaction using propylene oxide. Once the gel was formed, supercritical drying was carried out to finally obtain the aerogel. For the characterization of the aerogel, Raman spectroscopy was used to confirm the crystalline nature of the aerogel and confirming the incorporation of the nanosheets in the nanostructured networks of the titania, thus confirming that in fact the material we were looking for, was synthesized; diffuse reflectance spectroscopy was also used to verify that the nanosheets remained exfoliated after the aerogel synthesis process.

Keywords:

Nanosheets, molybdenum disulfide, tungsten disulfide, photocatalysis, adsorption, titanium sol, aerogel

LISTA DE FIGURAS

Figura 1- Esquema de fotocatalise em um semicondutor.....	2
Figura 2 - a) Estrutura lamelar dos dissulfetos MoS ₂ e WS ₂ e posições atômicas das monocamadas das fases. b) 2H e c) 1T.....	4
Figura 3- Esquemas ilustrativos das aplicações ambientais do MoS ₂ e WS ₂ como fotocatalisadores e adsorventes avançados: A) Estrutura lamelar da fase cristalina semicondutora 2H do MoS ₂ (adaptada da referência (RADISAVLJEVIC et al., 2011); B) Processo de exfoliação da estrutura lamelar dos dissulfetos em nanofolhas; C) Uso de nanofolhas de MoS ₂ como fotocatalisadores ambientais (esquema ilustrativo de adsorção adaptado da referência (WANG; MI, 2017)).	5
Figura 4 - Métodos de secagem dos géis.....	10
Figura 5 - Diagrama de fases representando os estados que uma substância pode se encontrar. Ao ultrapassarmos a temperatura e pressão crítica de uma substância, obtemos a fase supercrítica.	10
Figura 6 - Fluxograma contendo parâmetros e etapas do processo de separação das nanofolhas do material não exfoliado.	16
Figura 7 - Esquema de síntese dos aerogéis desde o processo de exfoliação até a produção do aerogel.	17
Figura 8- Processo de autooxidação do NMP na presença de H ₂ O e O ₂ , durante esse processo são formados intermediários altamente reativos que, ao reagirem com as SML, promove a exfoliação por oxidação.	20
Figura 9 - Estrutura dos surfactantes f-127 e p-123.	22
Figura 10 - Fotografia digital da suspensão de MoS ₂ exfoliada em: 1- Isopropanol: H ₂ O, 2- NMP, 3- NMP: H ₂ O, 4- NMP: H ₂ O ₂ , 5- P123 em água e 6- F127 em água. .	23
Figura 11 - Absorbância em 674 nanômetros de cada uma das amostras com diferentes solventes	23
Figura 12 - Espectro eletrônico de absorbância do WS ₂ e MoS ₂	24
Figura 13 - Reação de abertura do anel de PO desencadeada em métodos de gelificação assistida por epóxido.....	26
Figura 14 - A) transição sol-gel assistida por epóxido de TiO ₂ /WS ₂ . B) gel úmido de WS ₂ antes do processo de secagem supercrítica. C) Aerogel supercrítico de WS ₂ após o processo de secagem supercrítica.	27

Figura 15 - Espectro Raman de Aerogéis de MoS ₂	28
Figura 16 – Espectro Raman de aerogéis de WS ₂	29
Figura 17 – DRS do aerogel de MoS ₂	30
Figura 18 – DRS do aerogel de WS ₂	31

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

2D - Bidimensional

3D - Tridimensional

SML – Sulfetos de metais lamelares

MoS₂ – Dissulfeto de molibdênio

WS₂ – Dissulfeto de tungstênio

PO - Óxido de propileno

TBOT - Tetrabutyl Ortotinato

NMP - *1-methyl-2-pyrrolidone*

H₂O₂ – Peróxido de hidrogênio.

scCO₂ - Dióxido de carbono supercrítico

UV-VIS- Espectroscopia UV-VIS

Raman- Espectroscopia Raman

DRS- Espectroscopia de refletância difusa

ETE- estação de tratamento de esgoto

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	1
1.1 Nanomateriais fotocatalíticos e adsorptivos para aplicações ambientais.....	1
1.2 Nanomateriais baseados em MoS ₂ e WS ₂	3
1.3 Obtenção de nanofolhas de MoS ₂ e WS ₂ por processos de exfoliação.....	8
1.4 Aerogéis nanocompósitos de dissulfetos de metais de transição	9
2. OBJETIVOS.....	12
2.1 Objetivo geral	12
2.2 Objetivos específicos	12
3. PARTE EXPERIMENTAL	13
3.1 Reagentes.....	13
3.1.1 Processo de exfoliação.....	13
3.1.2 Processo de síntese do gel.....	13
3.1.3 Processo de secagem do gel.....	13
3.2 Técnicas de caracterização	13
3.2.1 Espectroscopia eletrônica UV-Vis (UV-Vis)	13
3.2.2 Espectroscopia Raman.....	13
3.2.4 Espectroscopia de reflectância difusa (DRS/UV-VIS).....	14
3.4 Metodologia	15
3.4.1 Otimização do processo de exfoliação do MoS ₂ e WS ₂	15
3.4.2 Separação do material exfoliado por centrifugação	15
3.4.3 Síntese dos géis de TiO ₂ /WS ₂ e TiO ₂ /MoS ₂	16
3.4.4 Secagem dos géis	17
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	18
4.1 Otimização do processo de exfoliação.....	18
4.1.1.1 Isopropanol (IPA) e água (H ₂ O) como solvente para o processo de exfoliação.....	18
4.1.1.2 NMP como solvente para o processo de exfoliação	19
4.1.1.3 Mistura de NMP:H ₂ O como solvente para o processo de exfoliação.....	19

4.1.1.4 Mistura de NMP:H ₂ O ₂ como solvente para o processo de exfoliação	20
4.1.1.5 Surfactantes em água como solvente para o processo de exfoliação	21
4.1.2 Comparação dos rendimentos de exfoliação obtidos em cada um dos solventes.....	22
4.2 Caracterização das nanofolhas.....	24
4.3 Síntese de aerogéis nanoestruturados por redes de titânio	25
4.3.1 Sol-gel assistido por epóxido	25
4.3.2 Caracterização dos Aerogéis de MoS ₂ e WS ₂ por espectroscopia Raman	27
4.3.3 Caracterização dos Aerogéis de MoS ₂ e WS ₂ por DRS	30
5. CONCLUSÃO	32
PERSPECTIVAS.....	33
REFERÊNCIAS.....	34

1. INTRODUÇÃO

1.1 Nanomateriais fotocatalíticos e adsortivos para aplicações ambientais.

Um dos grandes problemas ambientais que enfrentamos atualmente é a poluição, principalmente em águas. Poluição é definido como a degradação das características físicas ou químicas do ecossistema, por meio da remoção ou adição de substâncias. A poluição aquática é uma das mais danosas ao meio ambiente, pois uma vez que se altera suas propriedades físicas ou químicas, todo o meio biológico presente é prejudicado, desde a inviabilidade para consumo, até a extinção da vida aquática. Sendo assim, a fomenta por achar novos métodos para redução de poluentes é um assunto em evidência e de suma importância.(AGUIAR; NOVAES; GUARINO, 2002).

Os principais poluentes que se encontram em corpos aquáticos hoje são os compostos orgânicos que aumentam a demanda bioquímica de oxigênio (DBO) – parâmetro comumente utilizado para dimensionar poluição em efluente e que determina a quantidade necessária de oxigênio para que haja decomposição da matéria orgânica em matéria inorgânica por microrganismos aeróbicos. Estima-se que, hoje no Brasil, apenas 42,6% do esgoto é coletado e tratado e, apenas 39% do material orgânico é removido da água antes de ser devolvido aos corpos de água (“Atlas Esgotos”, ANA).

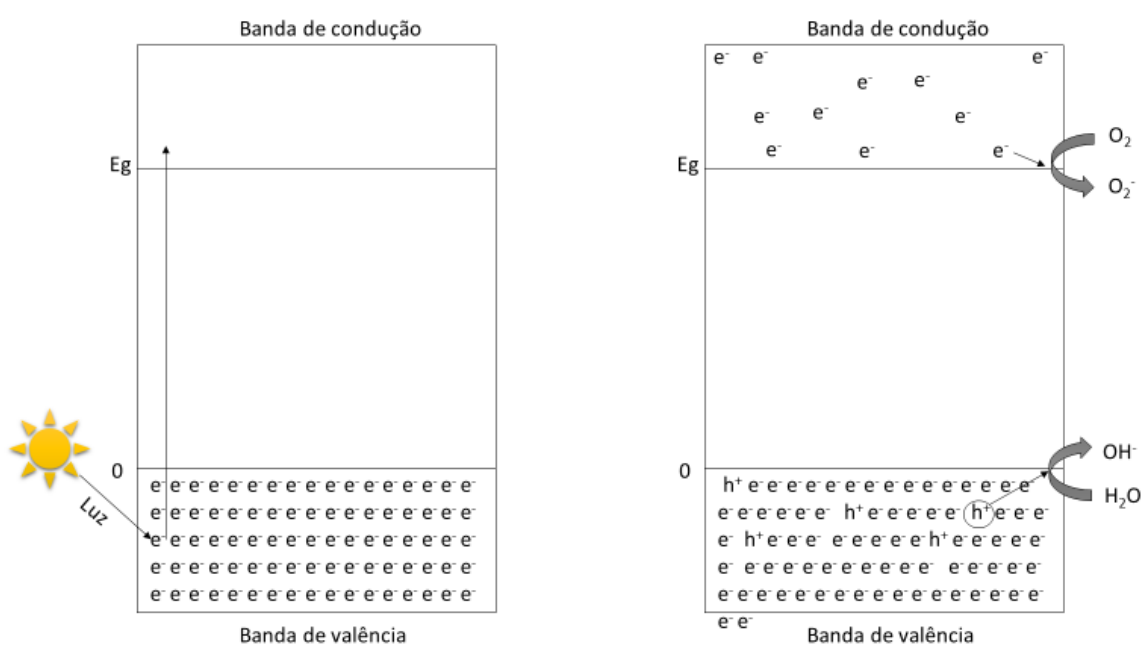
Outro tipo de poluente encontrado em corpos aquáticos são os resíduos gerados por indústrias e mineradoras, os metais pesados - que são substâncias altamente tóxicas e que seu tratamento não é compatível com os métodos biológicos de tratamento de esgoto nas estações de tratamento de esgoto (ETE), sendo assim, não é possível que se descarte esse tipo de resíduo para o tratamento conjunto ao de esgoto doméstico. (AGUIAR; NOVAES; GUARINO, 2002).

Logo, encontrar uma alternativa de tratamento de resíduos que pudesse ser utilizada tanto no tratamento de compostos orgânicos, quanto de metais pesados, seria altamente vantajoso, ainda mais se essa alternativa utilizasse de fontes de energia limpa como a luz, sendo, portanto, a fotocatalise uma ótima alternativa.

A fotocatalise ocorre em materiais semicondutores quando há excitação de elétrons da banda de valência para a de condução. Isso acontece devido à absorção

de fótons de energia adequada, gerando pares elétrons-buraco (e^-h^+) portadores de carga que podem migrar para a superfície do material e promover reações redox nos compostos adsorvidos (*Figura 1*) (OHTANI, 2008). Estes processos podem mudar os estados de oxidações de espécies inorgânicas tóxicas (Ex.: Cr(VI) e As(III)) em espécies menos tóxicas e de mais fácil remoção de efluentes e corpos aquáticos (Ex.: Cr(III) e As(V)) (CHOWDHURY; ELKAMEL; RAY, 2015). A fotocatálise pode gerar, ainda, radicais altamente reativos a partir da água e O_2 (Ex.: radicais hidroxila e superóxido), que contribuirão para a oxidação de compostos orgânicos (BYRNE; SUBRAMANIAN; PILLAI, 2017). Observa-se, portanto, que a fotocatálise é um processo muito interessante para tratamento de águas, sendo que uma grande vantagem desse processo é a possibilidade de utilização da luz solar como fonte de energia.

Figura 1- Esquema de fotocatálise em um semicondutor.



Fonte: elaborado pelo autor

Alguns nanomateriais possuem propriedades semicondutora e, em alguns casos, utilizam-se de luz visível como fonte de excitação do elétron da camada de valência para a de condução. Sendo assim, podem ser utilizados como

fotocatalisadores verdes para tratamento de águas que possam conter compostos orgânicos ou metais pesados.

1.2 Nanomateriais baseados em MoS₂ e WS₂.

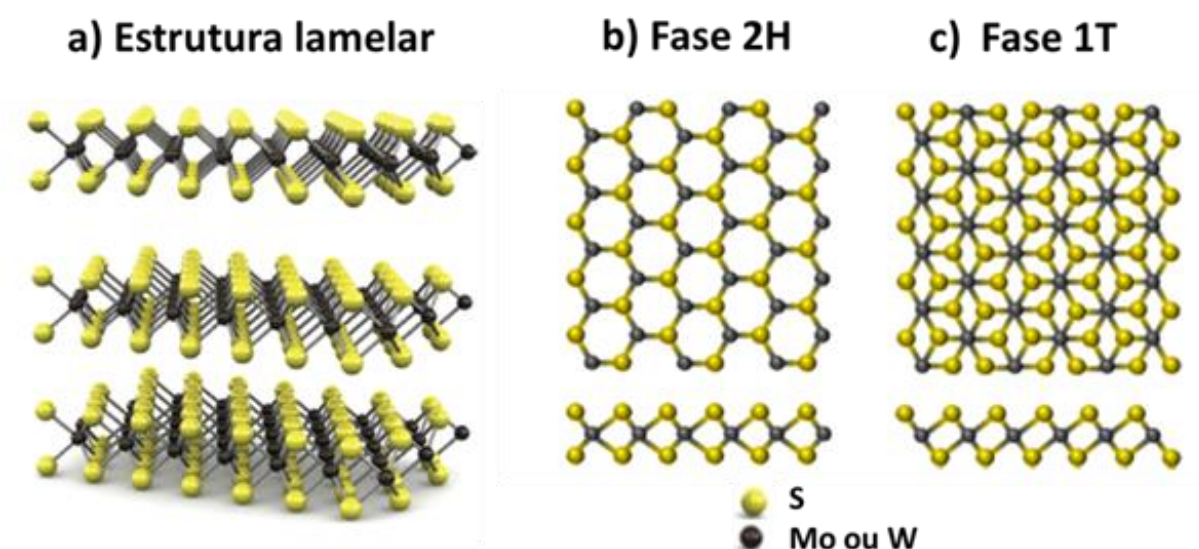
O interesse em estudos fundamentais e aplicados acerca de nanomateriais vem aumentando significativamente nos últimos anos. A descoberta do grafeno estável e bidimensional em 2004 pelos físicos André Geim e Konstantin Novoselov, impulsionou a procura de novos materiais 2D, isso porque estes materiais possuem propriedades físico-químicas, térmicas, ópticas e eletrônicas ótimas, como por exemplo, sua alta área superficial, altas capacidades adsorptiva, propriedades elétricas e (foto)catalíticas. (SANTHOSH et al., 2016; TESH; SCOTT, 2014)

A razão pela qual os nanomateriais possuem tais características que os diferem dos outros materiais está justamente em seu tamanho de 10^{-9} (nano) metro. Ao reduzir o tamanho de partículas à escala nanométrica, o número de átomos disponíveis na superfície aumenta consideravelmente e, conseqüentemente, há maiores interações entre o meio e o material, resultando em maior disponibilidade reacional e melhor disponibilidade catalíticas (GRAYFER; KOZLOVA; FEDOROV, 2017) . Além disso, a transformação em nanomateriais gera mudanças estruturais e, do ponto de vista eletrônico há o efeito de confinamento quântico – efeito este em que as dimensões do material são comparáveis com o comprimento de onda dos portadores de carga, tornando-se quantizado. Isso faz com que os níveis de energia se tornem discretos, tal qual ocorre num átomo isolado e, conseqüentemente, isso acarreta numa mudança de características, tais como propriedades óticas, condutoras, efeitos de fluorescência, entre outros. (RODUNER, 2006)

A busca por novos nanomateriais trouxe os dissulfetos de metais de transição, ou sulfetos de metais lamelares (SML), como opção para agregar à esta área, como por exemplo, os dissulfetos de molibdênio e tungstênio (MoS₂ e WS₂). A *Figura 2* apresenta as estruturas cristalinas 2H e 1T do MoS₂ e WS₂. As estruturas destes dissulfetos lamelares são constituídas de monocamadas formadas por fortes ligações covalentes metal-sulfeto e empilhadas por fracas interações de Van-der Waals intercamadas. A fase 2H é a termodinamicamente estável de ocorrência natural na forma dos minerais molibdenita e tungstenita. Ela apresenta comportamento

semicondutor, sendo desejável para aplicações em fotocatalise, fônica e sensores (LV et al., 2015)(WANG; MI, 2017). Já a fase metaestável 1T, tem comportamento metálico, ideal para aplicações em eletroquímica (HE et al., 2013)

Figura 2 - a) Estrutura lamelar dos dissulfetos MoS₂ e WS₂ e posições atômicas das monocamadas das fases. b) 2H e c) 1T



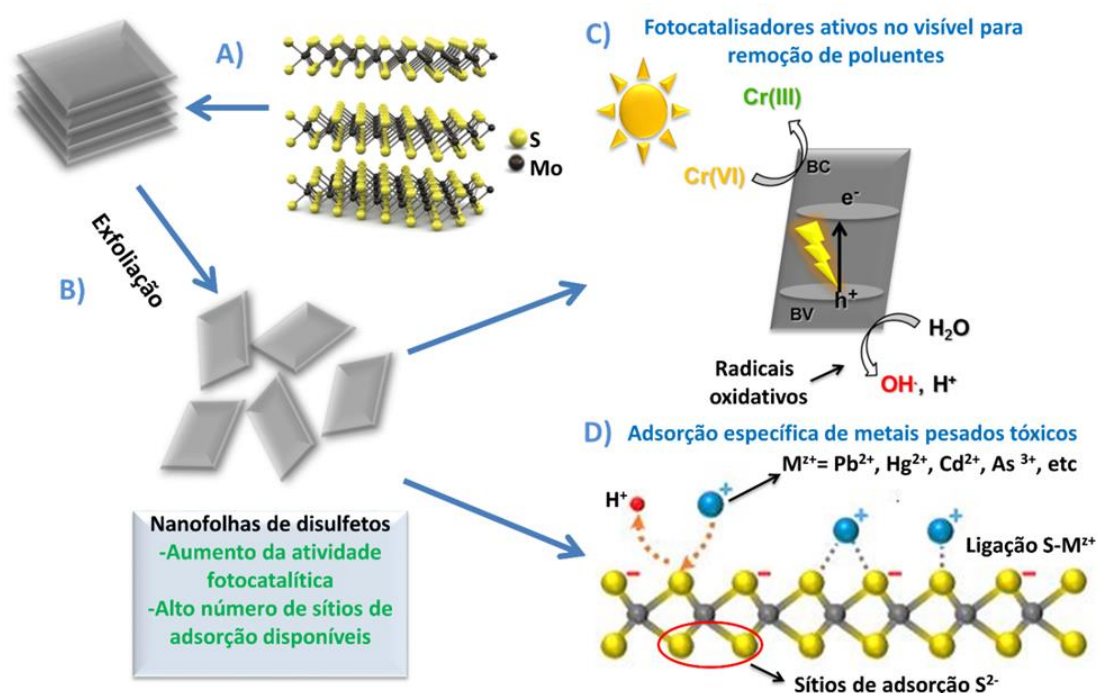
Fonte: figuras adaptadas das referências (WANG; MI, 2017) e (EDA et al., [s.d.])

Nestes compostos, o íon metálico está rodeado de seis átomos de enxofre. Seu ambiente de coordenação é do tipo trigonal prismático - o que diferencia de outros compostos de metais de transição em que a estrutura mais comum é a octaédrica. (Shriver e Atkins, 2010) Segundo a teoria do campo ligante, a estrutura trigonal prismática possui um nível a_1 mais baixo e dois orbitais e' e e'' de energia mais alta, duplamente degenerado. Para a banda de menor energia, apenas dois elétrons por átomo são necessários para preenchê-la. Desta forma, o MoS₂ com dois elétrons disponíveis preenchem o nível mais baixo, tornando-o um semicondutor de *band gap* grande. (Shriver e Atkins, 2010)

Estes compostos, ao serem exfoliados, apresentam nanofolhas 2D com capacidade adsorptivas e fotocatalíticas no visível, com interessante potencial para aplicações ambientais - tais como degradação foto-oxidativa de compostos orgânicos e remoção foto-assistida de metais pesados em efluentes industriais via adsorção e/ou

reações foto-redox (WANG; MI, 2017). A Figura 3 ilustra as principais aplicações ambientais de dissulfetos lamelares exfoliados.

Figura 3- Esquemas ilustrativos das aplicações ambientais do MoS_2 e WS_2 como fotocatalisadores e adsorventes avançados: A) Estrutura lamelar da fase cristalina semicondutora 2H do MoS_2 (adaptada da referência (RADISAVLJEVIC et al., 2011); B) Processo de exfoliação da estrutura lamelar dos dissulfetos em nanofolhas; C) Uso de nanofolhas de MoS_2 como fotocatalisadores ambientais (esquema ilustrativo de adsorção adaptado da referência (WANG; MI, 2017)).



No processo de exfoliação, utilizam-se os dissulfetos na forma bulk, juntamente com um solvente com parâmetros de solvência adequados para garantir boa dispersão das folhas que, ao receberem tratamento ultrassônico, rompem as interações de Van-der Waals presentes nas intercamadas, separando as nanofolhas. Com isso, aumenta-se a exposição de sítios sulfetos presentes na superfície das camadas que atuam como bases moles de Lewis, otimizando a adsorção específica de metais pesado tóxicos, tais como Hg^{2+} , Pb^{2+} , Cd^{2+} , - sendo estes grandes e polarizados, classificados como ácidos moles de Lewis (JIA et al., 2017; LI et al., 2016).

Do ponto de vista da estrutura eletrônica, o processo de exfoliação faz com que haja um confinamento quântico dentro das camadas metal-sulfeto, resultando na mudança de *band gap* das fases 2H do MoS₂ e WS₂, respectivamente, de 1,2 eV e 1,3 eV na forma bulk para 1,9 eV e 2,1 eV para as monocamadas (KUC; ZIBOUCHE; HEINE, 2011). Este aumento no *band gap* da fase semicondutora 2H faz com que as estruturas 2D do MoS₂ e WS₂ passem a apresentar propriedades fotocatalíticas não observadas na fase bulk, que podem ser exploradas para aplicações ambientais.

Além disso, há mudanças de *band gap* de transição indireta na forma *bulk* para direta na versão exfoliada (KUC; ZIBOUCHE; HEINE, 2011). Os termos *gap* direto e indireto estão relacionados com a forma que o elétron se excita da banda de valência para a banda de condução. No *gap* direto, temos que o vetor de onda do nível mais energético da banda de valência coincide com o *gap* de menor energia da banda de condução – Assim, basta que um fóton excite o elétron para a banda de condução se assim permitido. Já no *gap* indireto, não há essa coincidência de vetores de onda, sendo assim, a excitação do elétron para a banda de condução exige que se tenha maior energia fornecida pelos fótons em relação à transição direta. (BACCARO; GUTZ, 2018).

Neste contexto, observa-se que as nanofolhas de MoS₂ e WS₂ são novos nanomateriais emergentes com grande potencial para aplicação em purificação de água combinando excelentes propriedades eletrônicas, fotocatalíticas e de superfície que tornam possível a remoção simultânea e sinérgica de poluentes orgânicos e metais pesados. Entretanto, tais materiais sofrem grandes desvantagens inerentes a sua natureza nanométrica e bidimensional que ainda limitam sua aplicabilidade como adsorventes e fotocatalisadores (WANG; MI, 2017).

Nanoestruturas particuladas apresentam forte tendência à aglomeração, ocasionando perda de área superficial ativa que, por sua vez, resulta em queda do desempenho catalítico e da capacidade de adsorção dos nanomateriais (AGUIAR; NOVAES; GUARINO, 2002; SANTHOSH et al., 2016; TESH; SCOTT, 2014). Este problema é ainda mais pronunciado no caso do MoS₂ e WS₂, visto que, como exposto anteriormente, as propriedades fotocatalíticas e adsorptivas destes materiais são diretamente dependentes de sua estrutura de nanofolhas ou monocamadas. Desta

forma, é necessário que se previna o re-empilhamento das nanofolhas para que se mantenham as propriedades desejáveis para remoção de contaminantes. Tendo em vista as limitações dos dissulfetos discutidas acima, e como tentativa de superá-las, foi necessário encontrar um solvente que, além de possuir boa interação com as nanofolhas, as deixassem em suspensão assim, solucionando o problema de aglomeração.

1.3 Obtenção de nanofolhas de MoS₂ e WS₂ por processos de exfoliação.

Alguns métodos podem ser utilizados para a obtenção das nanofolhas de SML, entre eles estão a exfoliação em fase líquida, exfoliação fluida dinâmica, ablação térmica por lasers, exfoliação eletroquímica, exfoliação em fase líquida assistida por ultrassom e tratamento hidrotermal assistido por moinho de bolas. (AHMADI et al., 2019)

Cada um dos métodos citados apresenta algumas vantagens e desvantagens, como por exemplo, no método de exfoliação assistido por sonicação, é necessário que se faça a escolha de solvente mais apropriado – ao utilizar solventes, como por exemplo, o butilítio, a fase cristalina obtida é a fase metálica metaestável MoS₂-1T. Isso ocorre pois, há transferências de elétron do grupo butil para as nanofolhas de MoS₂, gerando assim MoS₂-1T - fase esta que não apresenta propriedades semicondutoras e, portanto, não útil para este projeto. Outro fator que pode inviabilizar o processo de exfoliação utilizando a sonicação é que, caso os parâmetros de tratamento ultrassônico, como frequência e potência, não sejam ajustados corretamente, pode-se resultar na degradação dos materiais. Já a exfoliação por tratamento eletroquímico, por exemplo, pode fazer com o meio se torne alcalino, podendo assim, causar a destruição das nanofolhas. (AHMADI et al., 2019)

Dito isso, buscou-se utilizar um método que fosse economicamente viável, de boa reprodutibilidade e que fosse possível obter maior rendimento das nanofolhas de MoS₂ na fase cristalina semicondutora (2H). O método utilizado nesse projeto foi o de exfoliação em fase líquida assistida por ultrassom. (AHMADI et al., 2019) Como mencionado anteriormente, nesse método precisou-se buscar parâmetros e solventes adequados para que a exfoliação fosse realizada com sucesso. Para isso, utilizou-se de alguns solventes orgânicos como a *1-methyl-2-pyrrolidone* (NMP). Além disso, utilizou-se os surfactantes F-127 E P-123 - estes com resultados mais promissores devido à sua estrutura molecular e propriedades. Os surfactantes apresentam-se como ótimas alternativas para as desvantagens inerentes a natureza nanométricas citada anteriormente. Isso porque sua estrutura de longas cadeias carbônicas permite que os surfactantes causem uma tensão mecânica entre as folhas e, juntamente com o auxílio do ultrassom, as separe das intercamadas. Outro problema sanado pelos

surfactantes é que, ao separar as folhas, forma-se uma suspensão que impede que elas voltem a aglomerar-se e, portanto, interajam entre si, retornando ao estado inicial.

1.4 Aerogéis nanocompósitos de dissulfetos de metais de transição

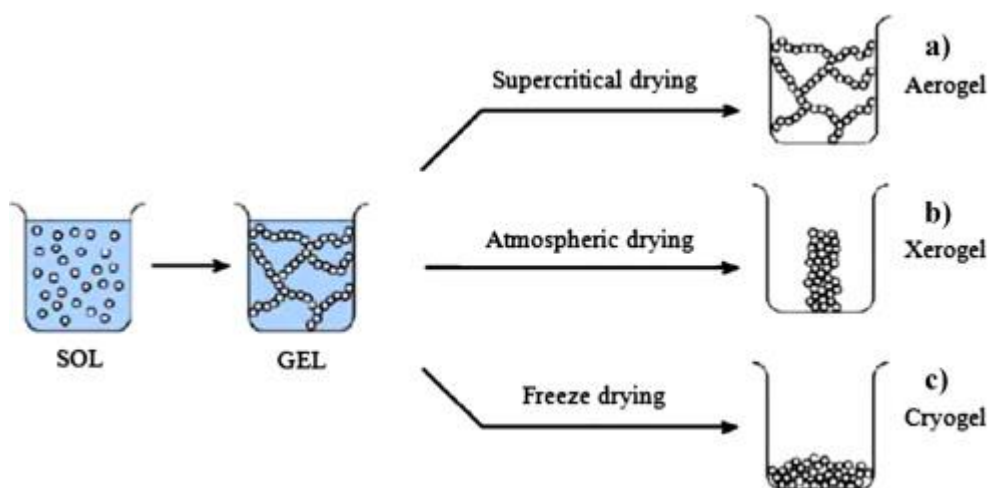
A abordagem proposta neste projeto é o desenvolvimento de géis formados pela organização das nanofolhas de MoS₂ e WS₂, induzida pela adição de agentes gelificantes, tais como polímeros, dispersões de outros materiais inorgânicos ou ligantes reticulantes. Uma vez formados, estes géis podem ser processados pelos métodos de liofilização (*freeze-drying*) ou secagem em dióxido de carbono (CO₂) supercrítico para remoção da fase líquida, sem alteração da estrutura porosa do gel úmido, originando aerogéis de MoS₂ e WS₂.

Geralmente, utiliza-se três formas de secagem de géis sendo elas, secagem atmosférica, *freeze-drying* e secagem supercrítica (*Figura 4*). Na secagem com ar atmosférico, a estrutura do gel não é mantida, pois há uma transição de fase líquido-gás nos poros que gera um gradiente de pressão, capaz de colapsá-los formando um xerogel. A segunda forma de secagem é conhecida como *freeze-drying* - nesse processo abaixa-se a temperatura do gel até uma temperatura em que o solvente cristalize. Em seguida, a pressão do sistema é reduzida, fazendo com que o solvente seja removido na forma de vapor, criando assim um criogel. Entretanto, nessa técnica, ao abaixar a temperatura do sistema, o solvente pode dilatar ou contrair seu volume, gerando um estresse nos poros e podendo assim rompê-los. (GARCÍA-GONZÁLEZ et al., 2012)

O terceiro processo de secagem é o supercrítico, usando um solvente em estados supercríticos, tal como o dióxido de carbono. É considerado o mais vantajoso dentre os três processos em relação a manter preservada a estrutura porosa do gel, uma vez que há a troca de solvente do gel pelo CO₂ no estado supercrítico (scCO₂) em condições brandas. Quando se varia a temperatura e pressão de uma substância além dos seus pontos críticos, forma-se um fluido supercrítico (*Figura 5*), e passa-se a ter uma substância monofásica, de baixíssima tensão superficial. Isso implica em uma troca de solventes através do processo de difusão e torna a troca mais efetiva,

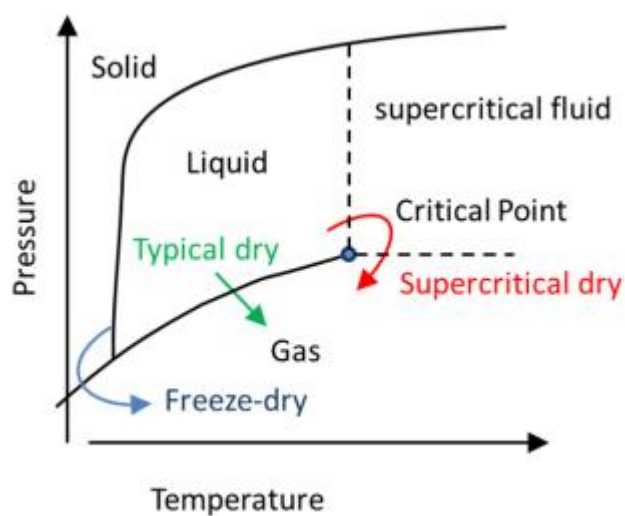
pois há maior penetração do scCO_2 nos poros e, menos prejudicial a estrutura do aerogel, seguida por secagem sem que haja desenvolvimento de forte pressão capilar nos poros, já que não há interface líquido-gás. (GARCÍA-GONZÁLEZ et al., 2012)

Figura 4 - Métodos de secagem dos géis.



Fonte: (GARCÍA-GONZÁLEZ et al., 2012)

Figura 5 - Diagrama de fases representando os estados que uma substância pode se encontrar. Ao ultrapassarmos a temperatura e pressão crítica de uma substância, obtemos a fase supercrítica.



Fonte: (PICO; et al., 2017)

Aerogéis são sólidos extremamente leves, de baixa densidade e altamente porosos preparados a partir da secagem controlada de géis úmidos (PIERRE, 2011). Por conta de suas propriedades estruturais e texturais únicas, (alta área superficial, grande volume interno de poros e estrutura de poros abertos e interconectados), estes materiais são excelentes para aplicações ambientais (MALEKI, 2016). Sua elevada área de superfície ativa, disponível para adsorção de espécies e promoção de reações catalíticas, faz com sejam excelentes adsorventes, bem como ótimos catalisadores ou suportes de catalisadores. Além disso, sua natureza macroscópica facilita o manejo, separação e reuso destes materiais, ampliando sua aplicabilidade em processos de tratamento de água.

A criação de redes derivadas de sol-gel nanoestruturadas permite que o material forme uma dispersão coloidal de nanocompósitos disponíveis para reação - isso torna os aerogéis úteis para os objetivos traçados. Um dos possíveis métodos de síntese de géis nanocompósitos é o método de gelificação assistida por epóxido. Neste método, o agente gelificante óxido de propileno (PO) atua como um eliminador de prótons devido à sua protonação e reação de abertura irreversível do anel na presença de nucleófilos, como os íons cloretos provenientes do ácido clorídrico adicionado na síntese (FERREIRA NETO, 2018). A adição de epóxido aumenta o pH do sistema e desencadeia uma condensação de oligômeros de óxidos de metais de transição, formando um gel que pode aprisionar nanopartículas, tais como as nanofolhas de dissulfetos lamelares.

2. OBJETIVOS

2.1 Objetivo geral

Este trabalho tem como objetivo desenvolver aerogéis nanocompósitos contendo nanofolhas de MoS_2 e WS_2 , visando desenvolver um material altamente poroso e de estrutura 3D com propriedades 2D - tais como a alta adsorção e fotodegradação de compostos orgânicos e metais pesados, explorando-as para aplicações em remediações ambientais, tais como tratamento de corpos aquáticos.

2.2 Objetivos específicos

No escopo do objetivo geral, foram definidas as seguintes etapas:

- I. Preparo de nanofolhas de MoS_2 e WS_2 pelo método de exfoliação em fase líquida assistida por ultrassom;
- II. Testar o uso de surfactante e de solventes orgânicos como dispersantes para otimizar o rendimento exfoliação e obtenção das nanofolhas de MoS_2 e WS_2 ;
- III. Preparação de géis híbridos contendo nanofolhas de MoS_2 e WS_2 ;
- IV. Obtenção de aerogéis nanocompósitos pela secagem controlada dos géis obtidos;
- V. Caracterização das propriedades dos materiais obtidos.

3. PARTE EXPERIMENTAL

3.1 Reagentes

3.1.1 Processo de exfoliação

Para o processo de exfoliação, foram utilizados os seguintes reagentes: Dissulfeto de molibdênio (MoS_2 , $< 2 \mu\text{m}$, 98%, Sigma-Aldrich), Dissulfeto de molibdênio (WS_2 , $< 2 \mu\text{m}$, 99%, Sigma-Aldrich), Pluoronic F-127 (99%, Sigma-Aldrich), Pluoronic P-123 (99%, BASF), Peróxido de hidrogênio (H_2O_2 , 28%, Synth), Isopropanol (99%, Synth), N-Metilpirrolidona (NMP, anidro 99,5 %), Etanol absoluto (99%, Synth), água deionizada MILLIQ.

3.1.2 Processo de síntese do gel

Ácido clorídrico (HCl, 37%, Sigma-Aldrich), óxido de propileno (PO, 97%, Sigma-Aldrich), água MILLIQ, Tetrabutyl Ortotinato (TBOT, 97%, Sigma-Aldrich).

3.1.3 Processo de secagem do gel

Etanol absoluto (99%, Synth), monóxido de carbono (CO_2).

3.2 Técnicas de caracterização

3.2.1 Espectroscopia eletrônica UV-Vis (UV-Vis)

Para a espectroscopia UV-VIS, foi utilizado o espectrofotômetro Cary 5000 UV-vis- NIR (Varian) na faixa entre 1000 à 200 nanômetros, utilizando cubetas de quartzo com caminho óptico de 1 centímetro para tal análise.

3.2.2 Espectroscopia Raman

Para a espectroscopia Raman, foi utilizado um Espectrômetro Raman modelo LabRAM HR da Horiba Jobin Yvon, presente no laboratório Multiusuários Laboratório II do IQ-UNESP. Os espectros foram obtidos com 20 varreduras acumuladas, 20 segundos de tempo de acumulação, na faixa espectral de $700 - 100 \text{ cm}^{-1}$.

3.2.4 Espectroscopia de reflectância difusa (DRS/UV-VIS)

Para a espectroscopia de reflectância difusa, foi utilizado o espectrofotômetro Cary 5000 UV-vis- NIR (Varian) na faixa entre 800 à 200 nanômetros. Utilizou-se como padrão de reflectância o composto BaSO₄ (Acros, 99%).

3.4 Metodologia

3.4.1 Otimização do processo de exfoliação do MoS₂ e WS₂

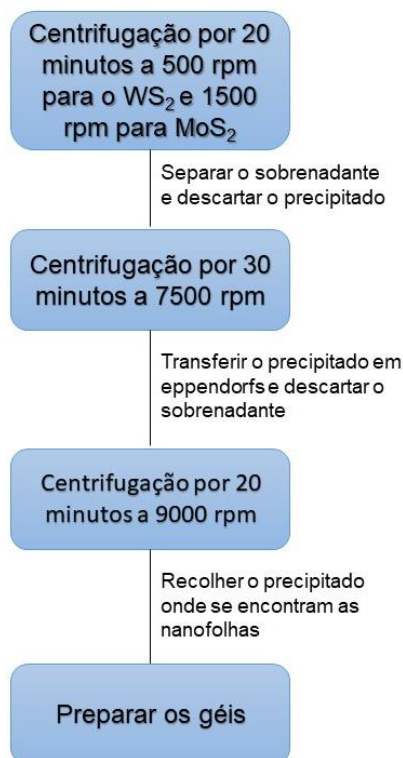
Inicialmente, otimizou-se o processo de exfoliação dos dissulfetos variando os solventes utilizados para dispersão. Para isso, preparou-se suspensões 20mg/mL de MoS₂ em 25 mL dos diferentes solventes, sendo eles: Isopropanol:H₂O (1:2), 1-metil-2-pirrolidona (NMP), NMP:H₂O (1:2), NMP:H₂O₂ (1:19), P-123 (12 mg/mL) em água e F-127 (12 mg/mL) em água.

Preparada as soluções, as amostras foram colocadas em agitação magnética por 24 horas e, posteriormente tratadas em banho ultrassônico (Elmasonic P 30 H, Elma, Germany), com temperatura controlada a 25 °C por refrigeração de circulação de água assistida por um banho termostático, frequência de 80 kHz e potência de 80%, por seis horas.

3.4.2 Separação do material exfoliado por centrifugação

As separações das nanofolhas dos sulfetos do sólido não exfoliado durante o processo de ultrassom foram feitas através de sucessivas centrifugações, de acordo com o fluxograma representado na *Figura 6*:

Figura 6 - Fluxograma contendo parâmetros e etapas do processo de separação das nanofolhas do material não exfoliado.

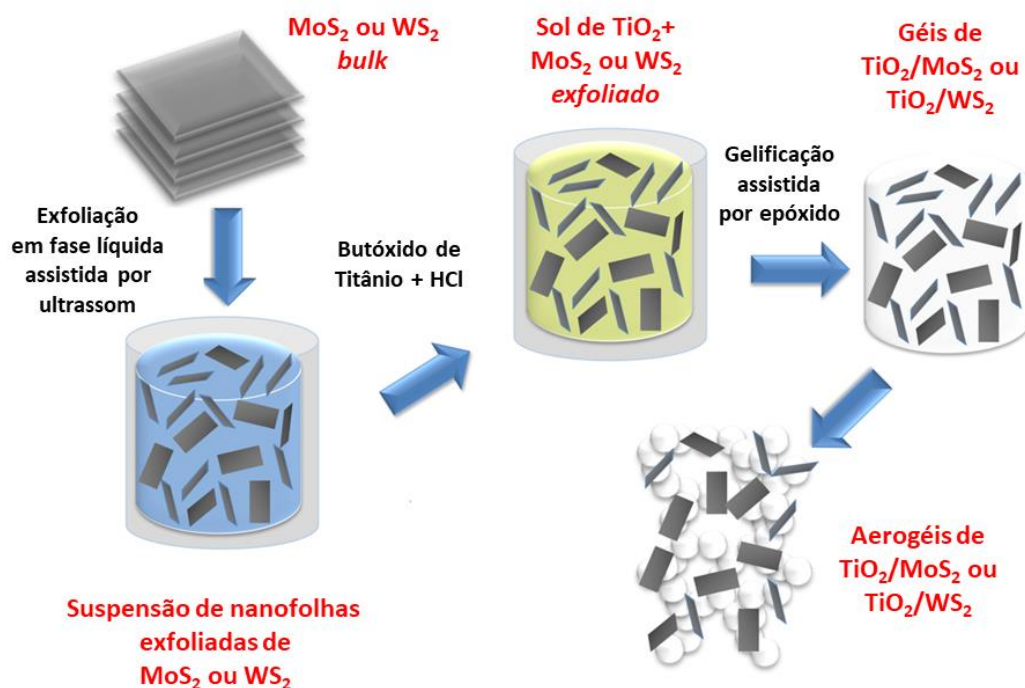


Fonte: Elaborado pelo autor

3.4.3 Síntese dos géis de TiO₂/WS₂ e TiO₂/MoS₂

O procedimento utilizado para a síntese dos géis híbrido é ilustrado no esquema da *Figura 7*. Inicialmente, ressuspendeu-se as nanofolhas em 5mL de etanol num frasco de vidro com tampa e colocou-se em sonicação por uma hora. Posteriormente adicionou-se 350 µL do precursor de titânio, 100 µL de HCl e 70 µL de H₂O sob agitação manual. Após aparente homogeneização, a gelificação foi desencadeada por adição de 500 µL do agente gelificante, óxido de propileno. Após feita as adições, manteve-se o frasco em repouso por alguns minutos, até que ocorresse a formação do gel. Após a reação de gelificação ocorrer por completo, mantendo o gel em repouso por 24h, o gel é transferido para um tubo falcon com etanol absoluto. São feitas três lavagens no gel com etanol absoluto, que é trocado nos falcons a cada 24 horas.

Figura 7 - Esquema de síntese dos aerogéis desde o processo de exfoliação até a produção do aerogel.



Fonte: (FERREIRA NETO, 2018)

3.4.4 Secagem dos géis

O aerogel embebido em etanol foi submetido à etapa de secagem supercrítica em um secador de ponto crítico E3000 (Quorum Technologies, UK), usando CO₂ líquido como solvente. A substituição do etanol nos poros dos aerogéis híbridos por CO₂ líquido foi realizada pela etapa de troca lenta de solvente, por um período de 4 horas. A etapa de secagem supercrítica foi conduzida aquecendo o sistema a 45°C, ajustando a pressão em cerca de 1200-1300 psi. O sistema foi mantido sob essas condições de temperatura/pressão por uma hora antes de ventilar lentamente o sistema para obter os aerogéis que posteriormente foram calcinados durante 24 horas a 120 graus Celcius.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Otimização do processo de exfoliação

Uma técnica comumente utilizada para o processo de exfoliação é a de intercalação de Lítio (Li) nas intercamadas das nanofolhas. Apesar de ser um método com alto rendimento de exfoliação, algumas desvantagens acompanhavam este processo como, por exemplo, a utilização de solventes tóxicos, como o butilítio, elevado tempo de síntese e etapas de purificação. Dito isso, o processo de exfoliação utilizando solventes orgânicos ou surfactantes assistidos por sonicação em fase líquida, apresentam-se como uma alternativa mais simples se comparado com o método de intercalação de Li. (GRAYFER; KOZLOVA; FEDOROV, 2017; O'NEILL; KHAN; COLEMAN, 2012)

Entretanto, para que o método de exfoliação em fase líquida seja utilizado, parâmetros como a escolha de solvente adequado e condições de ultrassom devem ser otimizados - uma vez que é necessário fazer a escolha de um solvente que apresente bons parâmetros de solvência e tensão superficial, boa interação com as folhas e, uma vez exfoliadas, deve-se manter as folhas em suspensão para que não voltem interagir entre si. Além disso, tanto o ultrassom quanto o solvente não devem ser abrasivos para as folhas. (SHEN et al., 2015)

Nesse projeto, inicialmente, buscou-se revisar na literatura solventes testados com boas perspectivas e, que atendesse os parâmetros para depois compará-los. Posteriormente, será discutida a eficiência experimental de cada solvente, tendo como parâmetro comparativo a absorbância da suspensão resultante em 674 nm, banda característica de MoS₂ exfoliado. Os resultados de absorbância de cada um dos reagentes serão comparados e discutidos posteriormente.

4.1.1.1 Isopropanol (IPA) e água (H₂O) como solvente para o processo de exfoliação

É importante encontrar um solvente que possua características, como tensão superficial e interação, muito próximas ao das SML, para que a entalpia de mistura seja baixa e possível para obter uma dispersão coloidal. Um dos parâmetros que se

busca aproximar da SML é a tensão superficial, representada por dois componentes responsáveis por interações polares (σ^p) e dispersão (σ^d). (GRAYFER; KOZLOVA; FEDOROV, 2017)

Na literatura (GRAYFER; KOZLOVA; FEDOROV, 2017), testou-se a mistura de isopropanol:H₂O, variando a proporção e obtendo os valores de tensão superficial total σ e a razão de seus componentes polares e dispersivos σ^p/σ^d . Obtendo-se assim, ótimos parâmetros e concluindo que a combinação da razão σ^p/σ^d de uma mistura entre solventes é mais importante do que combinar as tensões superficiais totais do solvente-SML.

4.1.1.2 NMP como solvente para o processo de exfoliação

Para que realize um bom processo de exfoliação, é necessário que duas condições sejam satisfeitas: primeiro, é necessário ter um solvente de boa interação nas intercamadas do SML e segundo, que haja força motriz suficiente para que após o processo de exfoliação, as nanofolhas dispersem no solvente e não voltem a interagir entre si retornando à forma *bulk* (DONG et al., 2014). Uma alternativa para impedir a reagrupação das folhas é preparar uma dispersão coloidal - no entanto, para que ocorra a formação de um coloide é necessário que os componentes (σ^p) e (σ^d), responsáveis pela representação da tensão superficial, possuam parâmetros próximos às SML. Se um tipo de interação difere consideravelmente das SML, então não temos a formação de um coloide. (GRAYFER; KOZLOVA; FEDOROV, 2017)

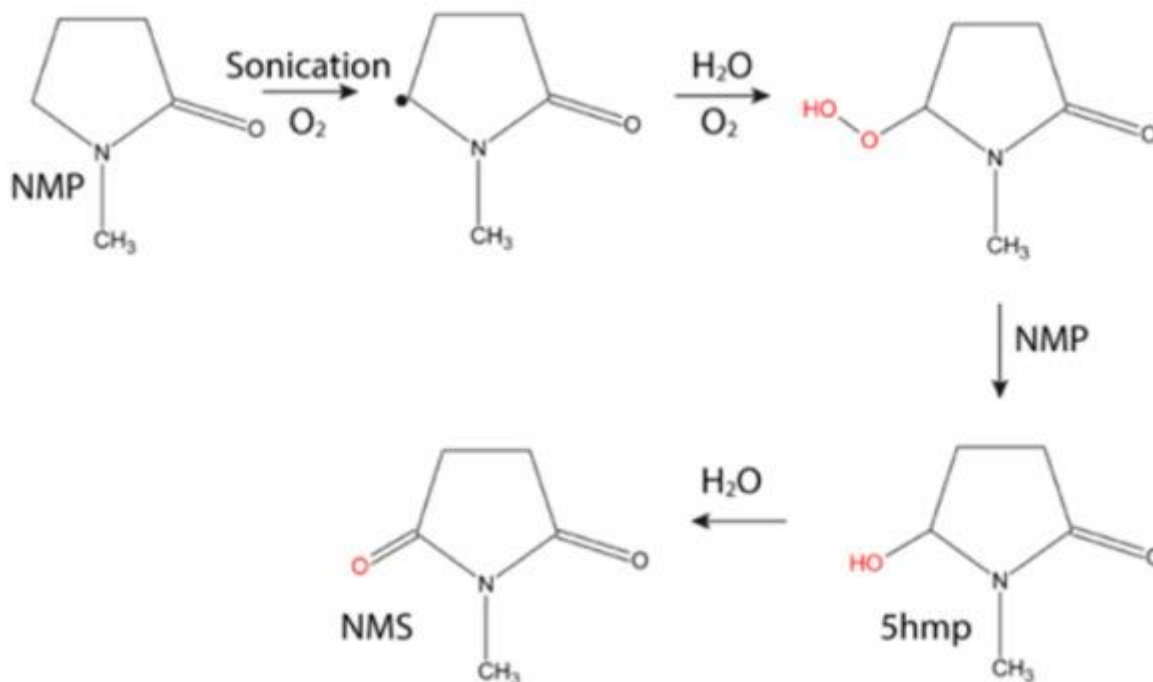
Um solvente que apresenta interações (σ^p) e (σ^d), próxima ao dissulfetos de molibdênio e tungstênio, é o NMP - solvente comumente utilizado para o processo de exfoliação em fase líquida. (GUARDIA et al., 2014). Portanto, além de garantir boa exfoliação, o NMP mantém as folhas dispersas em solução, fazendo com que haja um maior rendimento no processo. (O'NEILL; KHAN; COLEMAN, 2012)

4.1.1.3 Mistura de NMP:H₂O como solvente para o processo de exfoliação

O NMP, na presença de H₂O e O₂, faz com que ocorra um processo de autooxidação. Nesse processo, gera-se espécies intermediárias altamente reativas, como radicais e hidroperóxidos, formando como produto final a *N-methyl succinimide*

(NMS) (JAWAID et al., 2016). O processo de autooxidação é representada na *Figura 8*.

Figura 8- Processo de autooxidação do NMP na presença de H_2O e O_2 , durante esse processo são formados intermediários altamente reativos que, ao reagirem com as SML, promove a exfoliação por oxidação.



Fonte: Figura extraída de (GRAYFER; KOZLOVA; FEDOROV, 2017)

Os intermediários formados no processo de autooxidação do NMP, oxidam as beiradas das nanofolhas, fazendo que haja o processo de exfoliação (GRAYFER; KOZLOVA; FEDOROV, 2017; JAWAID et al., 2016).

4.1.1.4 Mistura de NMP: H_2O_2 como solvente para o processo de exfoliação

A exfoliação espontânea é um processo que ocorre sem que haja estímulos externos - como sonicação ou aquecimento. Agentes oxidantes podem fornecer ao sistema um aumento do potencial químico, fazendo com que o processo de difusão das folhas para o meio aumente (DONG et al., 2014).

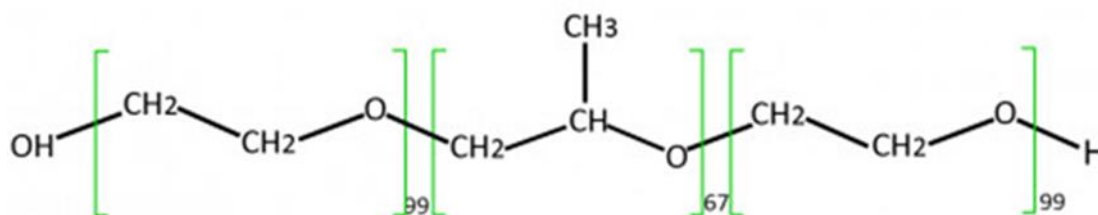
Na metalurgia, utiliza-se o peróxido de hidrogênio para a extração do elemento molibdênio do minério molibdenita, por meio do processo de dissolução oxidativa. Este processo gera instabilidade no dissulfeto de molibdênio, sendo assim indesejado. No entanto, se adicionarmos alguns solventes juntamente ao H_2O_2 , podemos suprimir o efeito de diluição oxidativa e, assim obter apenas o efeito de exfoliação espontânea. (DONG et al., 2014)

Na literatura (DONG et al., 2014) um dos solventes utilizados para suprimir a dissolução oxidativa foi o NMP. Uma vez que o NMP possui melhor interação com as nanofolhas, a chance de que o H_2O_2 entre em contato com as nanofolhas diminui e, conseqüentemente a probabilidade de que haja oxidação dos nanocompósitos pelo peróxido de hidrogênio é menor, podendo assim, fazer com que a exfoliação espontânea ocorra. O estudo ainda propôs que a utilização de H_2O_2 em exfoliação assistida por sonicação pode otimizar o processo.

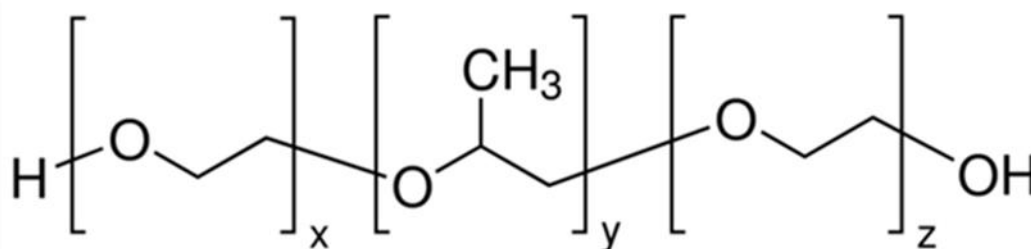
4.1.1.5 Surfactantes em água como solvente para o processo de exfoliação

O uso de surfactantes no processo de exfoliação é um dos mais promissores. A estrutura dos surfactantes (*Figura 9*) é constituída de longas cadeias carbônicas, contendo uma parte hidrofóbica e outra hidrofílica. A região hidrofóbica interage com os sulfetos nas intercamadas, causando uma tensão mecânica juntamente com o ultrassom. Isso facilita o rompimento das interações de Van-der Waals, além disso, os surfactantes estabilizam as folhas em suspensões, causando impedimento estérico e, assim, impedindo-as que voltem a interagir entre si e voltem a forma bulk inicial. (GUARDIA et al., 2014)

Figura 9 - Estrutura dos surfactantes f-127 e p-123.



Pluronic® F-127



P-123

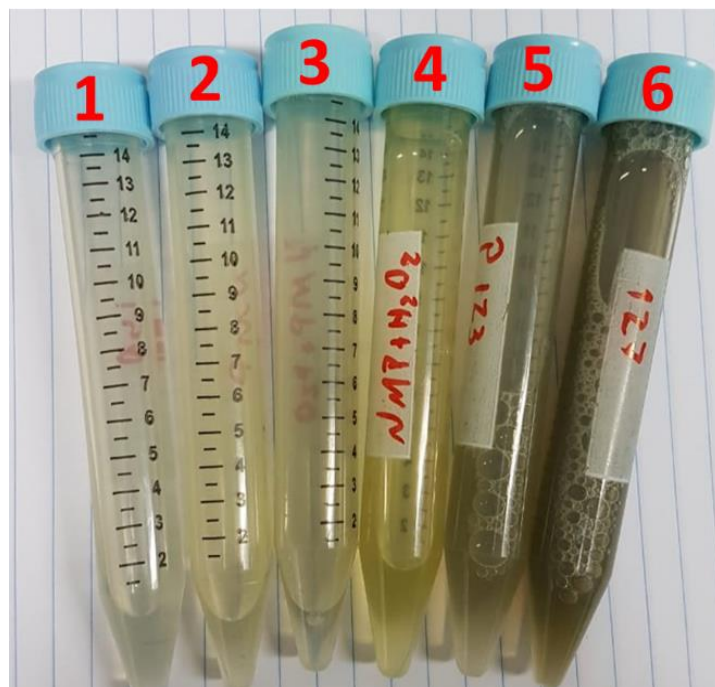
Fonte: figuras extraídas de https://www.gbiosciences.com/Buffers-Reagents-Chemicals/Pluronic_F-127 e <https://en.wikipedia.org/wiki/P123>

4.1.2 Comparação dos rendimentos de exfoliação obtidos em cada um dos solventes

Realizado os testes variando os solventes, na *Figura 10* é possível observar que os surfactantes apresentaram maior rendimentos de exfoliação das SML, dada a coloração mais intensa da suspensão. Posteriormente, foi determinada a absorbância em 674nm, de cada uma das amostras e, comparou-se os resultados no gráfico de barras representado na *Figura 11*.

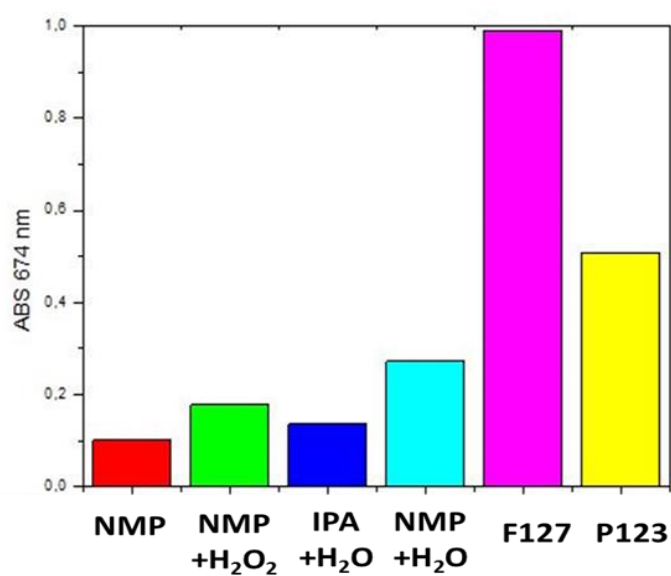
Nota-se que as suspensões preparadas com surfactantes apresentaram valores maiores de absorbância e, portanto, pode-se afirmar que os surfactantes obtiveram maior rendimento no processo de exfoliação devido aos fatores discutidos na sessão 4.1.1.5. Sendo assim, foi escolhido o surfactante F-127 como sendo o solvente ideal para o processo e, portanto, utilizado em todos os processos de exfoliação seguinte.

Figura 10 - Fotografia digital da suspensão de MoS₂ exfoliada em: 1- Isopropanol: H₂O, 2- NMP, 3- NMP: H₂O, 4- NMP: H₂O₂, 5- P123 em água e 6- F127 em água.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 11 - Absorbância em 674 nanômetros de cada uma das amostras com diferentes solventes

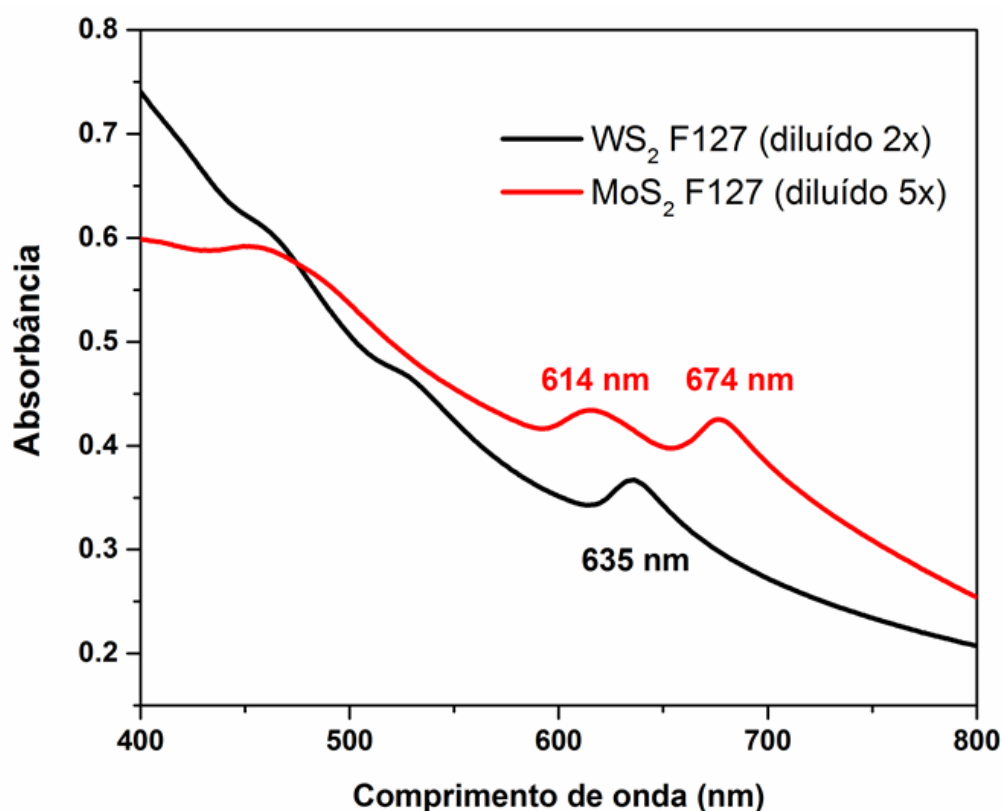


Fonte: Elaborado pelo autor.

4.2 Caracterização das nanofolhas

Para caracterizar as nanofolhas, utilizou-se a técnica de espectroscopia UV-Vis. Era esperado que surgissem bandas na região de 614 e 674 nm para o MoS_2 e em 635 nm para o WS_2 (GUARDIA et al., 2014). Bandas estas que só se apresentam na forma exfoliada e não na forma *Bulk*. Isso ocorre devido ao fenômeno de confinamento quântico presente nas nanofolhas, que são atribuídos à transição eletrônica excitônica de característica de *gap* direto de nanopartículas e ausente em materiais na forma *Bulk* (KUC; ZIBOUCHE; HEINE, 2011), mostrando assim, a eficácia do processo de exfoliação. A *Figura 12* representa os espectros obtidos de WS_2 e MoS_2 exfoliados, nota-se que as bandas esperadas de absorção foram obtidas e, portanto, pode-se afirmar que o processo de exfoliação ocorreu com sucesso.

Figura 12 - Espectro eletrônico de absorbância do WS_2 e MoS_2 .



Fonte: Elaborado pelo autor.

4.3 Síntese de aerogéis nanoestruturados por redes de titânio

Após obter as nanofolhas, o objetivo agora foi sintetizar um material 3D com alta superfície de contato utilizando as SML para que pudesse explorar suas propriedades de fotocatalise e adsorção para possíveis aplicações ambientais.

4.3.1 Sol-gel assistido por epóxido

O processo sol-gel em aerogéis inorgânicos acontece inicialmente com as reações de hidrólise e condensação de precursores a base de metais reativos (BAUMANN; GASH; SATCHER, 2011). Neste projeto, utilizou-se um precursor alcóxido de titânio (TBOT) para obter sóis de nanofolhas dispersas, isso porque os precursores de titânio permitem uma boa dispersão das folhas, formando uma rede altamente reativa, cuja posterior gelificação pode ser desencadeada pela adição de PO. (BAUMANN; GASH; SATCHER, 2011)

Para obtermos as nanoestruturas de redes de titânio, é preciso utilizar um método chamado sol-gel, que é baseado na obtenção de sólidos a partir da policondensação de precursores moleculares. Como por exemplo, nesse caso, alcóxido de titânio. Neste processo, há crescimento de estruturas inorgânicas que aprisionam as nanofolhas levando-as a um estado semirrígido que, posteriormente virá a se tornar um gel sendo assim, a transição sol-gel. (FERREIRA NETO, 2018)

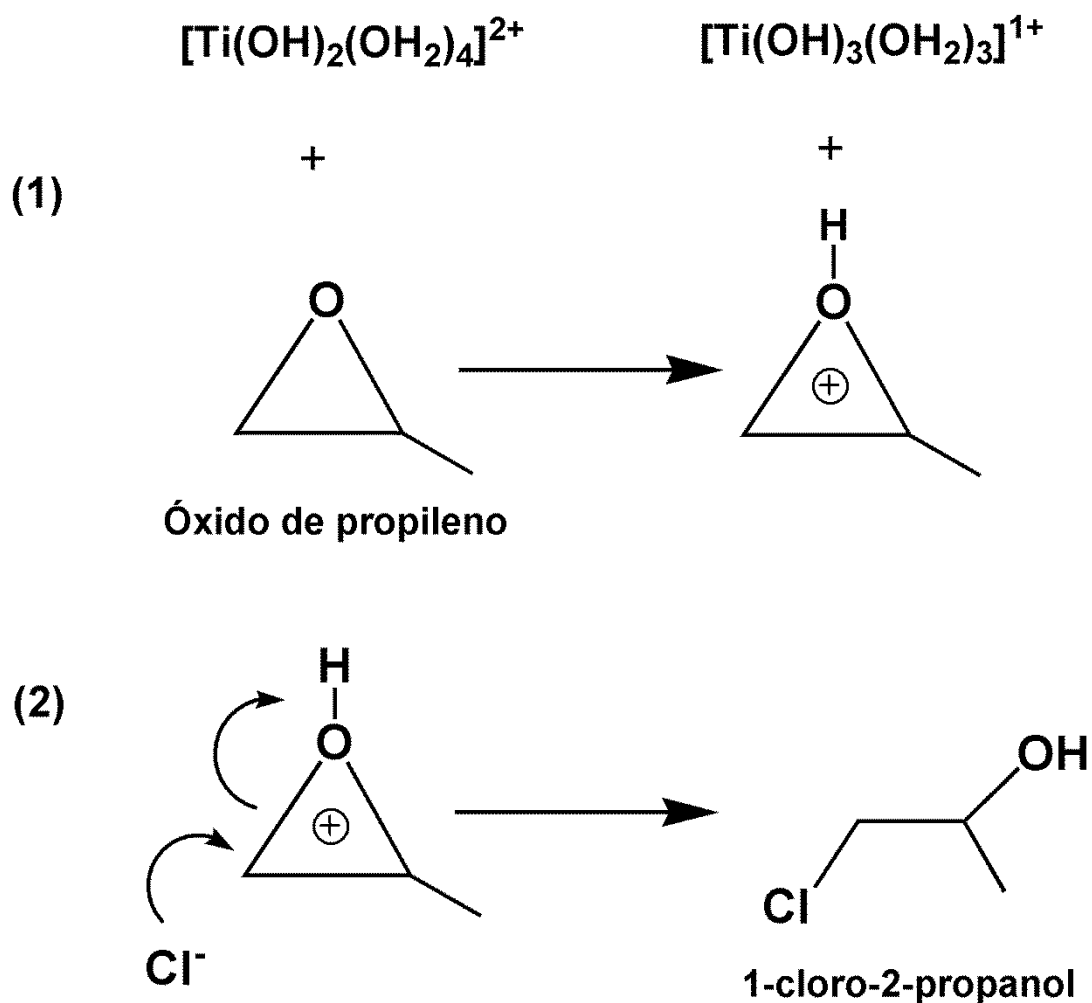
O processo de hidrólise em precursores de titânio forma sólidos nanoestruturados. A hidrólise de alcóxido pode ser considerado como uma reação de substituição nucleofílica bimolecular (SN_2), em que há saída de um ligante RO para a entrada de uma hidroxila OH. Já o processo de condensação que forma as redes tridimensionais, assemelha-se a síntese de polímeros por reticulação. (FERREIRA NETO, 2018)

O processo de condensação e hidrólise podem ocorrer em meio ácido ou básico, nesse projeto utilizou-se em meio ácido. Em pH mais baixo, o processo de hidrólise ocorre de forma mais lenta, o que favorece o crescimento de estruturas

tridimensionais mais abertas e de cadeia menos ramificada, podendo fazer com ocorra uma precipitação e formação de partículas coloidais. (FERREIRA NETO, 2018)

Feito o sol de titânio, adicionou-se o PO para iniciar a reação de gelificação. O PO age como um captador de prótons devido à sua protonação (1) e reação irreversível de abertura do anel quando há nucleófilos disponíveis, como por exemplo íons cloreto (2). Processo esquematizado na Figura 13.

Figura 13 - Reação de abertura do anel de PO desencadeada em métodos de gelificação assistida por epóxido.

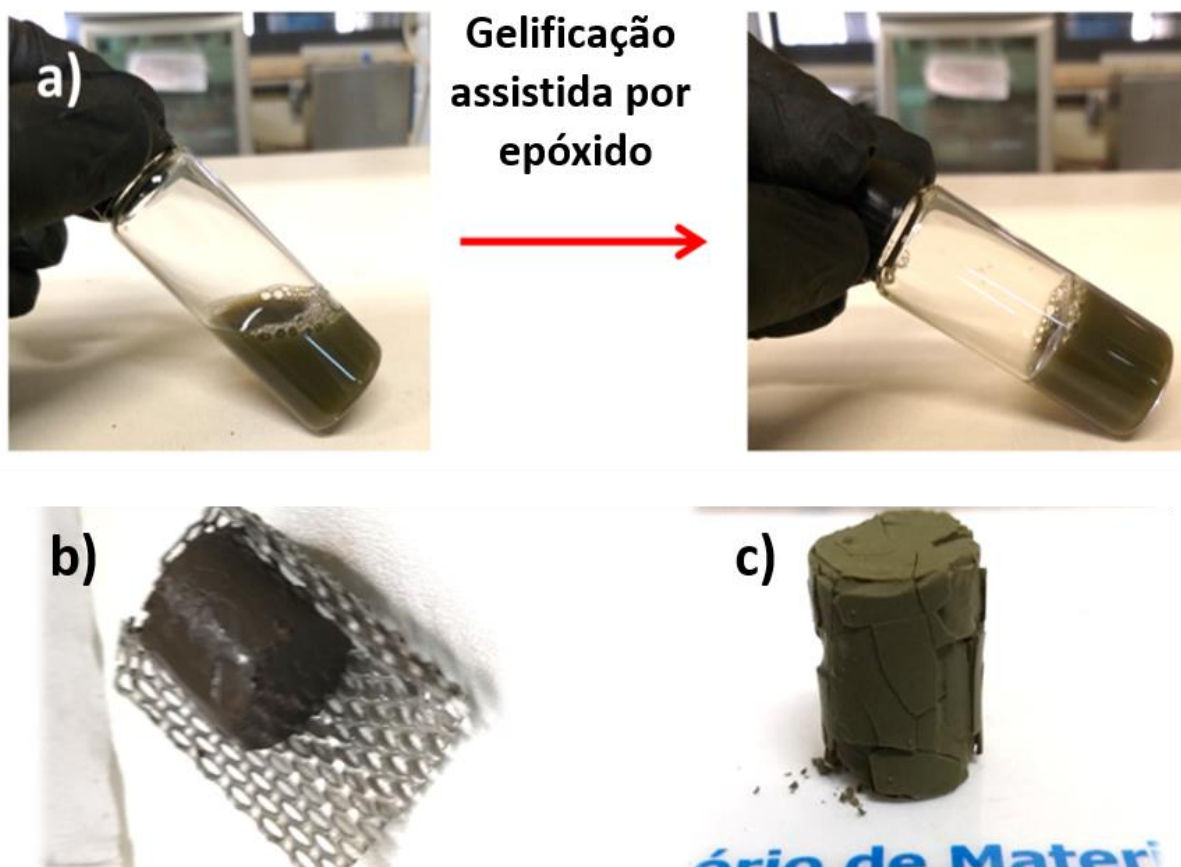


Fonte: (FERREIRA NETO, 2018)

Ao adicionar o PO, o pH da solução aumenta, desencadeando o processo de condensação dos oligômeros de TiO_2 e, sequencialmente, inicia-se o desenvolvimento de géis de redes de titânio em torno das nanofolhas. (FERREIRA

NETO, 2018) Após a formação dos géis assistidos por PO, realizou-se a secagem supercrítica dos mesmos, com a finalidade de remover todo o líquido presente no gel e, assim formar uma estrutura altamente porosa. Os processos de transição sol-gel, gelificação e o aerogel supercrítico estão representados na Figura 14.

Figura 14 - A) transição sol-gel assistida por epóxido de TIO_2/WS_2 . B) gel úmido de WS_2 antes do processo de secagem supercrítica. C) Aerogel supercrítico de WS_2 após o processo de secagem supercrítica.

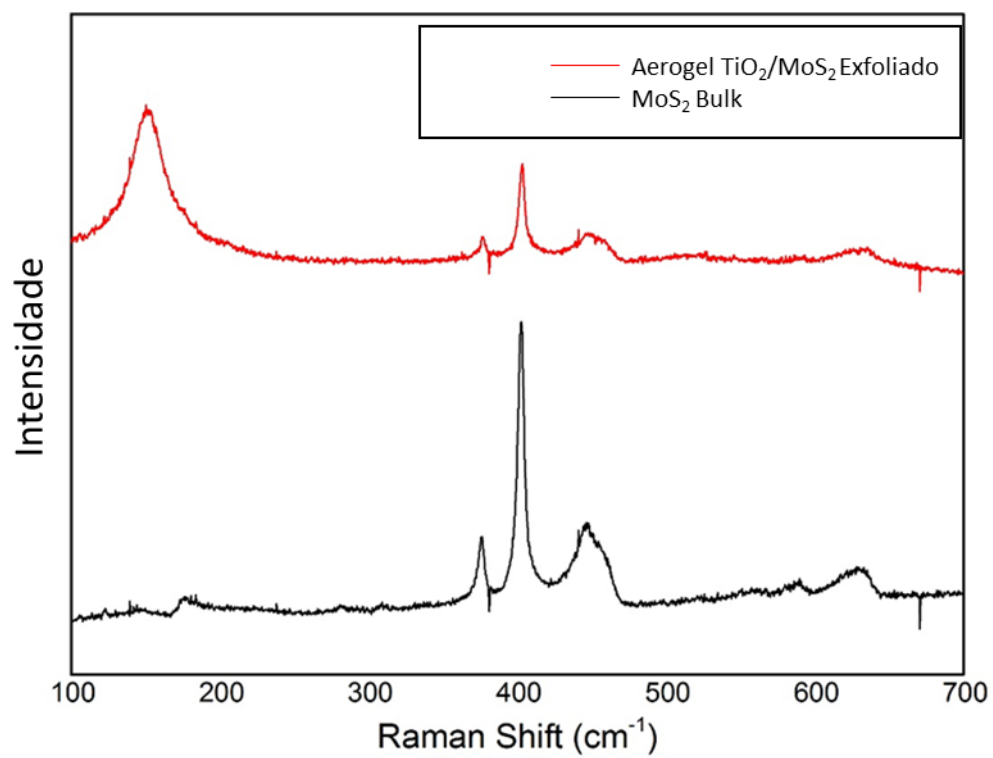


Fonte: Elaborado pelo Autor

4.3.2 Caracterização dos Aerogéis de MoS_2 e WS_2 por espectroscopia Raman

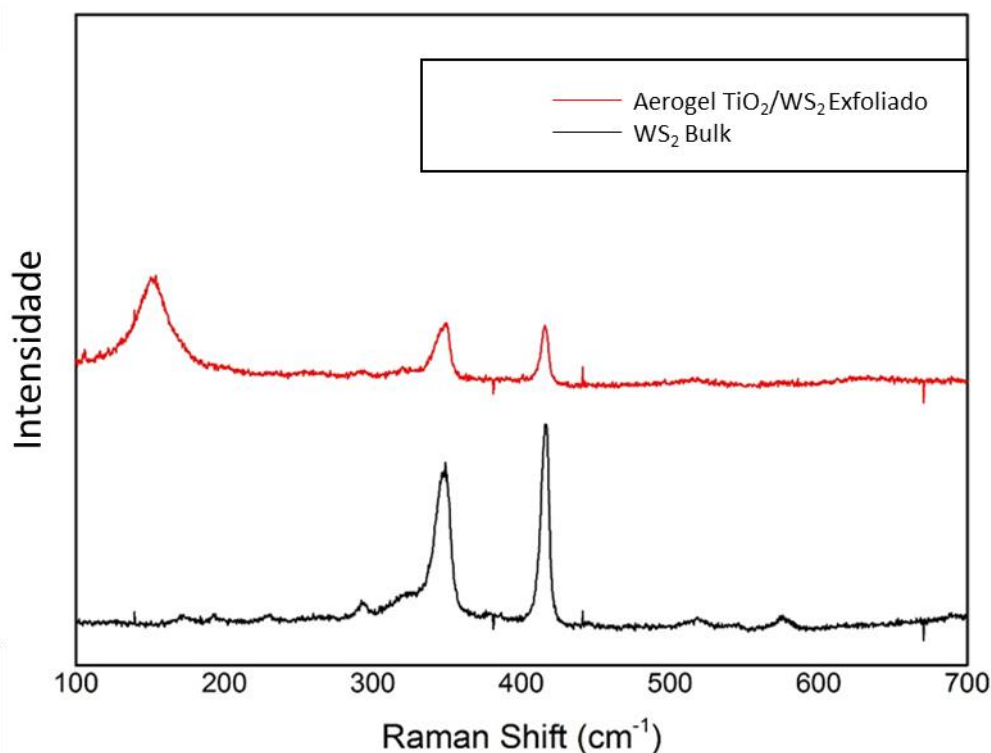
Foram obtidos os espectros Raman dos aerogéis de MoS_2 e WS_2 , os resultados obtidos estão representados na Figura 15 e Figura 16.

Figura 15 - Espectro Raman de Aerogéis de MoS_2 .



Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 16 – Espectro Raman de aerogéis de WS₂.



Fonte – Elaborado pelo autor.

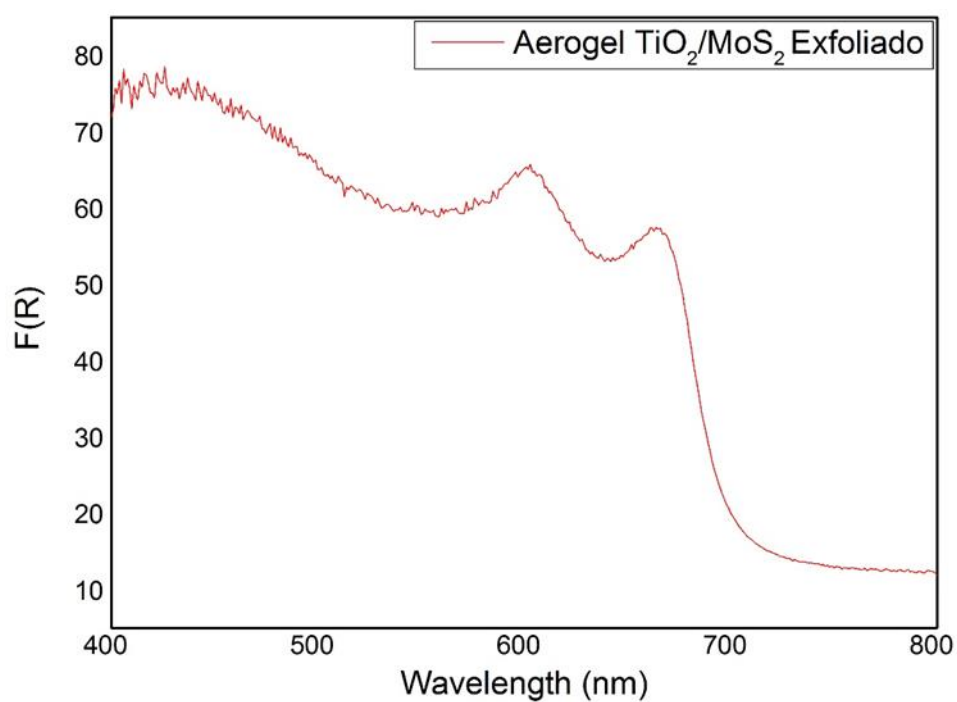
A espectroscopia Raman foi utilizada para se confirmar a natureza cristalina dos aerogéis. Os espectros obtidos dos aerogel de TiO₂/MoS₂ sintetizado são representados na Figura 15, enquanto a Figura 16 apresenta os espectros relativos ao aerogel de TiO₂/WS₂. De acordo com a literatura (FERREIRA-NETO et al., 2020; WORSLEY et al., 2015), os principais picos encontrados para o aerogel de MoS₂ são A_{1g} (407 cm⁻¹), E_{1g} (284 cm⁻¹) e 2xLA(M) 450 (cm⁻¹) e, E_g (148 cm⁻¹), referente a fase cristalina anatase do TiO₂. Já, para o WS₂ espera-se picos em A_{1g} (415 cm⁻¹), E_{1g} (319 cm⁻¹), E_{2g} (353 cm⁻¹) e 2xLA(M) (~340 cm⁻¹) referentes ao WS₂ e E_g (148 cm⁻¹) referente a fase cristalina anatase do TiO₂.

A presença destes modos vibracionais confirma a incorporação das nanofolhas de dissulfetos dentro da rede inorgânica de óxido de titânio. Além disso, o espectro Raman mostrou que, apesar de se variar algumas condições experimentais, como por exemplo, os parâmetros de centrifugação, os picos se mantiveram. Sendo assim, essas variações não causaram variações estruturais significativas durante a síntese, confirmando a obtenção dos géis de TiO₂/MoS₂ e TiO₂/WS₂.

4.3.3 Caracterização dos Aerogéis de MoS₂ e WS₂ por DRS

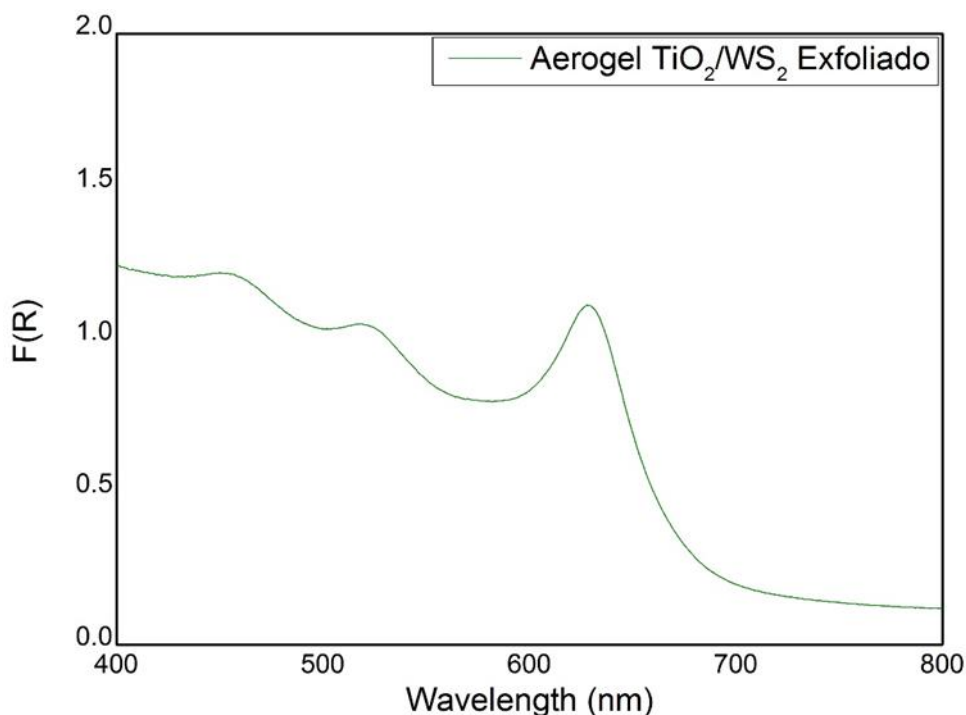
Fez-se a DRS nos aerogéis de MoS₂ e WS₂, os resultados obtidos estão representados na Figura 17 e Figura 18.

Figura 17 – DRS do aerogel de MoS₂.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 18 – DRS do aerogel de WS_2 .



Fonte: Elaborado pelo autor.

A DRS é uma técnica que utiliza dos princípios de absorção e refletância de uma amostra sólida, sendo assim, foi a técnica escolhida para estudar as propriedades ópticas de absorção da luz visível dos aerogéis, informação importante para que, posteriormente possamos utilizar o material em fotocatalise. (FERREIRA-NETO et al., 2020)

Para o aerogel de MoS_2 , era esperado uma banda em $\sim 630\text{nm}$ e $\sim 570\text{nm}$ (FERREIRA-NETO et al., 2020), já para o WS_2 , em $\sim 630\text{nm}$ (ZHONG et al., 2017). Essas bandas demonstram que as SML se mantiveram exfoliadas após a síntese do aerogel, uma vez que estas absorbâncias são características do material exfoliado de transição de *gap* direto. (KUC; ZIBOUCHE; HEINE, 2011) Portanto, pode-se afirmar que, o objetivo de sintetizar um aerogel com as LMS exfoliadas foi atingido.

5. CONCLUSÃO

O processo de exfoliação dos sulfetos de molibdênio e tungstênio foi otimizado, bem como a síntese dos aerogéis supercríticos com as SML realizados com sucesso. Dentre as principais conclusões que se pode tirar deste projeto, destacam-se:

- ✓ Dos vários métodos de exfoliação em fase líquida assistido por ultrassom, o que obteve maior rendimento e dispersão das nanofolhas foi o que se utilizou surfactantes com o P-123 e F-127, este com melhor desempenho;
- ✓ A técnica de UV-Vis confirmou que, de fato, o processo de exfoliação ocorreu, uma vez que se obteve bandas em comprimentos de onda específicos das nanocompósitos com *gap* de transição direta;
- ✓ Otimizou-se também parâmetros da síntese de sol-gel assistido por epóxido com precursores de titânio;
- ✓ Na síntese dos aerogéis, confirmou-se pelo Raman que, de fato, as nanofolhas foram incorporadas pelas redes dos géis;
- ✓ O DRS confirmou que, mesmo após sintetizar o aerogel, as nanofolhas de SML mantiveram-se exfoliadas;
- ✓ Por fim, conclui-se que o material desenvolvido apresenta fortes perspectivas para a exploração de suas propriedades adsorptivas e fotocatalíticas para remediações ambientais em tratamento de águas contaminadas por compostos orgânicos e metais pesados.

PERSPECTIVAS

A realização deste projeto trouxe várias perspectivas para a aplicação destes materiais em remediações ambientais para tratamento de água. Portanto, futuramente espera-se realizar:

- Ensaios de fotocatalise utilizando luz visível para degradação de compostos orgânicos como, por exemplo, corantes;
- Desenvolver um método para testar a oxirredução e adsorção de metais pesados, como Pb, Hg e Cr.

REFERÊNCIAS

- AGUIAR, M. R. M. P. De; NOVAES, A. C.; GUARINO, A. W. S. Remoção de metais pesados de efluentes industriais por aluminossilicatos. **Química Nova**, [s. l.], v. 25, n. 6b, p. 1145–1154, 2002.
- AHMADI, M.; ZABIHI, O.; LI, Q.; FAKHRHOSEINI, S. M.; NAEBE, M. A hydrothermal-assisted ball milling approach for scalable production of high-quality functionalized MoS₂ nanosheets for polymer nanocomposites. **Nanomaterials**, [s. l.], v. 9, n. 10, 2019.
- Atlas Esgotos**. [s.d.]. Disponível em: <<http://atlasesgotos.ana.gov.br/>>. Acesso em: 22 jan. 2021.
- BACCARO, A. L. B.; GUTZ, I. G. R. FOTOELETROCATÁLISE EM SEMICONDUTORES: DOS PRINCÍPIOS BÁSICOS ATÉ SUA CONFORMAÇÃO À NANOESCALA. **Quim. Nova**, [s. l.], v. 41, n. 3, p. 326–339, 2018. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.21577/0100-4042.20170174>>. Acesso em: 22 jan. 2021.
- BAUMANN, T. F.; GASH, A. E.; SATCHER, J. H. A Robust Approach to Inorganic Aerogels: The Use of Epoxides in Sol–Gel Synthesis. In: **Aerogels Handbook**. New York, NY: Springer New York, 2011. p. 155–170.
- BYRNE, C.; SUBRAMANIAN, G.; PILLAI, S. C. Recent advances in photocatalysis for environmental applications. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, [s. l.], 2017.
- CHOWDHURY, P.; ELKAMEL, A.; RAY, A. K. CHAPTER 2 Photocatalytic Processes for the Removal of Toxic Metal Ions. In: **Heavy Metals In Water: Presence, Removal and Safety**. [s.l.] : The Royal Society of Chemistry, 2015. p. 25–43.
- DONG, L.; LIN, S.; YANG, L.; ZHANG, J.; YANG, C.; YANG, D.; LU, H. Spontaneous exfoliation and tailoring of MoS₂ in mixed solvents. **Chemical Communications**, [s. l.], v. 50, n. 100, p. 15936–15939, 2014. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1039/C4CC07238C>>
- EDA, G.; YAMAGUCHI, H.; VOIRY, D.; FUJITA, T.; CHEN, M.; CHHOWALLA, M. Photoluminescence from Chemically Exfoliated MoS₂. [s. l.], [s.d.].
- FERREIRA-NETO, E. P.; ULLAH, S.; DA SILVA, T. C. A.; DOMENEGUETTI, R. R.; PERISSINOTTO, A. P.; DE VICENTE, F. S.; RODRIGUES-FILHO, U. P.; RIBEIRO, S. J. L. Bacterial Nanocellulose/MoS₂Hybrid Aerogels as Bifunctional Adsorbent/Photocatalyst Membranes for in-Flow Water Decontamination. **ACS Applied Materials and Interfaces**, [s. l.], v. 12, n. 37, p. 41627–41643, 2020.
- GARCÍA-GONZÁLEZ, C. A.; CAMINO-REY, M. C.; ALNAIEF, M.; ZETZL, C.; SMIRNOVA, I. Supercritical drying of aerogels using CO₂: Effect of extraction time on the end material textural properties. **Journal of Supercritical Fluids**, [s. l.], v. 66, p. 297–306, 2012. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.supflu.2012.02.026>>
- GRAYFER, E. D.; KOZLOVA, M. N.; FEDOROV, V. E. Colloidal 2D nanosheets of MoS₂ and other transition metal dichalcogenides through liquid-phase exfoliation. **Advances in Colloid and Interface Science**, [s. l.], v. 245, n. April, p. 40–61, 2017.

Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.cis.2017.04.014>>

GUARDIA, L.; PAREDES, J. I.; ROZADA, R.; VILLAR-RODIL, S.; MARTÍNEZ-ALONSO, A.; TASCÓN, J. M. D. Production of aqueous dispersions of inorganic graphene analogues by exfoliation and stabilization with non-ionic surfactants. **RSC Advances**, [s. l.], v. 4, n. 27, p. 14115–14127, 2014.

HE, P.; TAO, J.; HUANG, X.; XUE, J. Preparation and photocatalytic antibacterial property of nitrogen doped TiO₂ nanoparticles. **Journal of Sol-Gel Science and Technology**, [s. l.], v. 68, n. 2, p. 213–218, 2013.

JAWAID, A.; NEPAL, D.; PARK, K.; JESPERSEN, M.; QUALLEY, A.; MIRAU, P.; DRUMMY, L. F.; VAIA, R. A. Mechanism for Liquid Phase Exfoliation of MoS₂. **Chemistry of Materials**, [s. l.], v. 28, n. 1, p. 337–348, 2016. Disponível em: <<https://pubs.acs.org/sharingguidelines>>. Acesso em: 28 jan. 2021.

JIA, F.; WANG, Q.; WU, J.; LI, Y.; SONG, S. Two-Dimensional Molybdenum Disulfide as a Superb Adsorbent for Removing Hg²⁺ from Water. **ACS Sustainable Chemistry & Engineering**, [s. l.], v. 5, n. 8, p. 7410–7419, 2017.

KUC, A.; ZIBOUCHE, N.; HEINE, T. Influence of quantum confinement on the electronic structure of the transition metal sulfide $TM_{2}S_{3}$. **Physical Review B**, [s. l.], v. 83, n. 24, p. 245213, 2011.

LI, W.; CHEN, D.; XIA, F.; TAN, J. Z. Y.; SONG, J.; SONG, W.-G.; CARUSO, R. A. Flowerlike WSe₂ and WS₂ microspheres: one-pot synthesis, formation mechanism and application in heavy metal ion sequestration. **Chemical Communications**, [s. l.], v. 52, n. 24, p. 4481–4484, 2016.

LV, R.; ROBINSON, J. A.; SCHAAK, R. E.; SUN, D.; SUN, Y.; MALLOUK, T. E.; TERRONES, M. Transition Metal Dichalcogenides and Beyond: Synthesis, Properties, and Applications of Single- and Few-Layer Nanosheets. **Accounts of Chemical Research**, [s. l.], v. 48, n. 1, p. 56–64, 2015.

MALEKI, H. Recent advances in aerogels for environmental remediation applications: A review. **Chemical Engineering Journal**, [s. l.], v. 300, p. 98–118, 2016.

O'NEILL, A.; KHAN, U.; COLEMAN, J. N. Preparation of high concentration dispersions of exfoliated MoS₂ with increased flake size. **Chemistry of Materials**, [s. l.], v. 24, n. 12, p. 2414–2421, 2012.

OHTANI, B. Preparing Articles on Photocatalysis—Beyond the Illusions, Misconceptions, and Speculation. **Chemistry Letters**, [s. l.], v. 37, n. 3, p. 216–229, 2008.

PAIVA, E. Partículas e Aerogéis nanoestruturados de SiO₂ / TiO₂ e SiO₂ / TiO₂ -Azul da Prússia para aplicação em fotocatalise SiO₂ / TiO₂ -Azul da Prússia para aplicação em fotocatalise. [s. l.], p. 62, 2018. Disponível em: <<http://www.teses.usp.br/teses/disponiveis/75/75135/tde-21082018-100333/pt-br.php>>

PIERRE, A. C. History of Aerogels. In: AEGERTER, A. M.; LEVENTIS, N.; KOEBEL, M. M. (Eds.). **Aerogels Handbook**. New York, NY: Springer New York, 2011. p. 3–18.

RADISAVLJEVIC, B.; RADENOVIC, A.; BRIVIO, J.; GIACOMETTI, V.; KIS, A. Single-layer MoS₂ transistors. **Nature Nanotechnology**, [s. l.], v. 6, p. 147, 2011.

RODUNER, E. Size matters: Why nanomaterials are different. **Chemical Society Reviews**, [s. l.], v. 35, n. 7, p. 583–592, 2006. Disponível em: <<http://xlink.rsc.org/?DOI=b502142c>>. Acesso em: 27 jan. 2021.

SANTHOSH, C.; VELMURUGAN, V.; JACOB, G.; JEONG, S. K.; GRACE, A. N.; BHATNAGAR, A. Role of nanomaterials in water treatment applications: A review. **Chemical Engineering Journal**, [s. l.], v. 306, p. 1116–1137, 2016.

SHEN, J.; HE, Y.; WU, J.; GAO, C.; KEYSHAR, K.; ZHANG, X.; YANG, Y.; YE, M.; VAJTAI, R.; LOU, J.; AJAYAN, P. M. Liquid Phase Exfoliation of Two-Dimensional Materials by Directly Probing and Matching Surface Tension Components. **Nano Letters**, [s. l.], v. 15, n. 8, p. 5449–5454, 2015.

TESH, S. J.; SCOTT, T. B. Nano-Composites for Water Remediation: A Review. **Advanced Materials**, [s. l.], v. 26, n. 35, p. 6056–6068, 2014.

WANG, Z.; MI, B. Environmental Applications of 2D Molybdenum Disulfide (MoS₂) Nanosheets. **Environmental Science & Technology**, [s. l.], v. 51, n. 15, p. 8229–8244, 2017.

WORSLEY, M. A.; SHIN, S. J.; MERRILL, M. D.; LENHARDT, J.; NELSON, A. J.; WOO, L. Y.; GASH, A. E.; BAUMANN, T. F.; ORME, C. A. Ultralow density, monolithic WS₂, MoS₂, and MoS₂/graphene aerogels. **ACS Nano**, [s. l.], v. 9, n. 5, p. 4698–4705, 2015.

ZHONG, Y.; SHAO, Y.; HUANG, B.; HAO, X.; WU, Y. Combining ZnS with WS₂ nanosheets to fabricate a broad-spectrum composite photocatalyst for hydrogen evolution. **New Journal of Chemistry**, [s. l.], v. 41, n. 21, p. 12451–12458, 2017.