

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL  
INSTITUTO DE QUÍMICA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

THÁGOR MOREIRA KLEIN

**ESFOLIAÇÃO DE MoS<sub>2</sub> E SUA APLICAÇÃO NA DETECÇÃO  
ELETROQUÍMICA DE ÍONS CHUMBO (II)**

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

Porto Alegre, julho de 2020.

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL  
INSTITUTO DE QUÍMICA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

THÁGOR MOREIRA KLEIN

**ESFOLIAÇÃO DE MoS<sub>2</sub> E SUA APLICAÇÃO NA DETECÇÃO  
ELETROQUÍMICA DE ÍONS CHUMBO (II)**

Dissertação apresentada como requisito parcial para a  
obtenção do grau de Mestre em Química

Prof<sup>a</sup>. Dra. Jacqueline Argüello

Orientadora

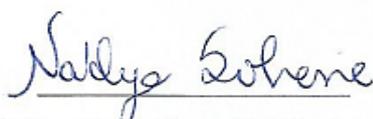
Prof. Dr. Vladimir Lavayen

Co-orientador

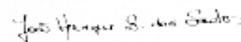
Porto Alegre, julho de 2020.

A presente dissertação foi realizada inteiramente pelo autor, exceto as colaborações as quais serão devidamente citadas nos agradecimentos, no período entre março/2018 e junho/2020, no Instituto de Química da Universidade Federal do Rio Grande do Sul sob Orientação da Professora Doutora Jacqueline Argüello e Co-orientação do Professor Doutor Vladimir Lavayen. A dissertação foi julgada adequada para a obtenção do título de Mestre em Química pela seguinte banca examinadora:

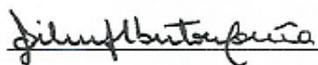
**Comissão Examinadora:**



Prof.<sup>a</sup>. Dra. Nadya Pesce Da Silveira



Prof. Dr. João Henrique Zimnoch



Prof.<sup>a</sup>. Dra. Silma Alberton



Prof. Dr. Vladimir Lavayen



Prof.<sup>a</sup>. Dra. Jacqueline Argüello Da Silva



Thágor Moreira Klein

## Agradecimentos

Agradeço primeiramente a minha orientadora Professora Jacqueline Argüello e ao meu co-orientador Professor Vladimir Lavayen que desde o primeiro dia no Campus do Vale acreditaram no meu potencial. E desde então não economizaram esforços e conhecimento para desenvolvimento desta dissertação. Transformado este período num grande marco na minha vida. Muito obrigado!

A toda a minha família, em especial a minha Noiva pelo apoio, incentivo, por comemorar comigo as conquistas dessa trajetória e por sempre estar ao meu lado. Te amo!

A todos os meus amigos e colegas de laboratório “D116” com quem dividi espaço, conhecimento, boas conversas, alegrias e muito café.

Ao Professor Marco Ferrão que me orientou durante o estágio docente. Obrigado pelos conselhos e a disponibilidade.

Obrigado pela ajuda e colaboração dos professores: Naira Balzaretto nas medições no espectrômetro Raman, a Nathalie Ribeiro Wingert pelos ensinamentos nos planejamentos experimentais, a Tânia Mara Pizzolato pela ajuda recebida com o uso da ponta sônica e ao João Henrique Zimnoch dos Santos pelo empréstimo da centrífuga.

Agradeço a CAPES, pela bolsa de estudos fornecida e o Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal do Rio Grande do Sul, pela oportunidade realização deste trabalho.

Ao CNANO, ao Instituto de Química e ao Centro de Microscopia e Microanálise da UFRGS, pela infraestrutura que possibilitaram a realização deste trabalho. Ao projeto INCT/BIO (CNPq/INCT) pelo apoio recebido.

Aos membros de minha banca pelas suas contribuições para a versão final deste trabalho.

Enfim, agradeço a todos aqueles que, de alguma forma, direta ou indiretamente, participaram ou tornaram possível a realização desta dissertação.

## Produção científica do período

### 1. Trabalhos apresentados pelo autor em congressos gerados a partir dessa dissertação

**Thágor Moreira Klein**, Jacqueline Arguello, Vladimir Lavayen, Naira Balzaretto, Esfoliação e Caracterização de MoS<sub>2</sub> para Aplicação em Sensor de Oxigênio, XXVII Jornadas de Jovens Pesquisadores, 23 - 25 de Outubro, 2019, São Carlos, SP.

Sessão: Pôster

**Thágor Moreira Klein**, Jacqueline Arguello, Vladimir Lavayen, Naira Balzaretto, V Mostra do Centro de Nanociência e Nanotecnologia, Esfoliação em Fase Líquida de MoS<sub>2</sub>, 25 de Novembro 2019, Porto Alegre, RS.

Sessão: Oral

**Thágor Moreira Klein**, Jacqueline Arguello, Vladimir Lavayen; Esfoliação de MoS<sub>2</sub> e Avaliação da Resposta Eletroquímica de Eletrodo Impresso de Carbono Modificado como Camadas de Au/MoS<sub>2</sub>. 26º Encontro de Química da Região Sul, 20 a 22 de Novembro de 2019, Caxias do Sul - RS.

Sessão: Pôster

### 2. Outros trabalhos apresentados no período da dissertação

**Thágor Moreira Klein**, Tiago Fracari, Jacqueline Arguello, Vladimir Lavayen, 5to Congresso Uruguaio de Química Analítica, Método Colorimétrico para determinação de ácido Ascórbico utilizando nanopartículas de ferrita de níquel, 24 ao 26 de Outubro de 2018, Montevideú, Uruguai.

Sessão: Pôster

**Thágor Moreira Klein**, Jacqueline Arguello, Vladimir Lavayen; Otimização Numérica e Estudo Cinético da Hidroalogenação de  $\alpha$ - Pineno. IV Escola de Inverno de Quimiometria, 20 a 23 de Agosto de 2019, Porto Alegre, RS.

Sessão: Pôster

Vladimir Lavayen, **Thágor Moreira Klein**, Jacqueline Arguello; Otimização Numérica e Estudo Cinético da Reação de Desidroalogenação de Cloreto de Bornila. 26º Encontro de Química da Região Sul, 20 a 22 de Novembro de 2019, Caxias do Sul - RS.

Sessão: Pôster

### 3. Artigos completos publicados em periódicos

Resumo Expandido Anais do XXVII Jornadas de Jovens Pesquisadores, **Thágor Moreira Klein**, Jacqueline Arguello, Vladimir Lavayen, Naira Balzaretto, Esfoliação e Caracterização de MoS<sub>2</sub> para Aplicação em Sensor de Oxigênio, 23 - 25 de Outubro, 2019, São Carlos, SP.

Cuervo Lumbaque, E.; Salmoria Araújo, D.; **Moreira Klein, T.**; Lopes Tiburtius, E. R.; Argüello, J.; Sirtori, C. Solar Photo-Fenton-like Process at Neutral PH: Fe(III)-EDDS Complex Formation and Optimization of Experimental Conditions for Degradation of Pharmaceuticals. *Catal. Today* 2019, 328. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2019.01.006>.

## Sumário

1	Introdução .....	16
2	Revisão bibliográfica .....	18
2.1	Dicalcogenetos de Metais de Transição.....	18
2.2	Dissulfeto de molibdênio (MoS <sub>2</sub> ) .....	19
2.2.1	Diagrama de Bandas de energia de MoS <sub>2</sub> volumoso e de monocamada .....	20
2.3	Métodos de esfoliação.....	22
2.4	Eletrodos modificados para determinação eletroquímica de íons chumbo (II) .....	25
2.5	Desenhos de experimentos (DoE).....	28
3	Objetivos .....	33
3.1	Objetivo geral.....	33
3.2	Objetivos específicos .....	33
4	Parte experimental .....	34
4.1	Materiais e reagentes.....	34
4.2	Esfoliação em fase líquida do MoS <sub>2</sub> .....	34
4.2.1	Processo de cavitação e banhos de ultrassom .....	35
4.2.2	Efeito da concentração do polímero na exfoliação do MoS <sub>2</sub> .....	35
4.2.3	Obtenção de diferentes frações de MoS <sub>2</sub> esfoliado.....	36
4.3	Preparação do eletrodo modificado .....	37
4.4	Métodos e técnicas utilizados na caracterização.....	39
4.4.1	Espectroscopia UV-Vis.....	39
4.4.2	Espectroscopia Raman .....	43
4.4.3	Microscopia Eletrônica .....	46
4.4.4	Voltametria de redissolução anódica com pulso diferencial.....	47
4.5	Desenho experimental.....	50
4.6	Tratamento estatístico dos dados .....	52

4.7 Outros equipamentos .....	53
4.8 Softwares utilizados no tratamento de dados.....	53
5 Resultados e discussão.....	54
5.1 Processo de esfoliação em fase líquida do MoS <sub>2</sub> .....	54
5.1.1 Ajuste das condições experimentais .....	54
5.1.2 Seleção de tamanho das dispersões de MoS <sub>2</sub> esfoliado.....	55
5.2 Espectroscopia de Absorção UV-Vis.....	56
5.2.1 HCA e PCA.....	61
5.3 Espectroscopia Raman .....	67
5.4 Caracterização eletroquímica e morfológica dos eletrodos modificados .....	72
5.4.1 Efeito da modificação do eletrodo na resposta eletroquímica .....	72
5.4.2 Influência do polímero utilizado no processo de LPE.....	73
5.4.3 Avaliação dos eletrodos modificados na determinação de íons chumbo (II) .....	74
5.4.4 Imagens de microscopia dos eletrodos modificados.....	77
5.5 Desenhos experimentais (DoE).....	79
5.5.1 Refinamento do modelo.....	83
6 Conclusões e perspectivas.....	90
6.1 Conclusões .....	90
6.2 Perspectivas.....	91
Referências.....	92

## Lista de Figuras

- Figura 1.** Tabela periódica, sendo que a região destacada em azul representa os metais de transição “M” e a região destacada em laranja representa os átomos de calcogênios “X”, adaptado de O’Neill<sup>8</sup>. ..... 19
- Figura 2.** Estruturas polimórficas do MoS<sub>2</sub> (1T, 2H e 3R). Se observa a cela cristalográfica no sítio octaédrico e sítio trigonal prismático, adaptado de Wypych<sup>20</sup>. ..... 20
- Figura 3.** Estruturas de bandas para o MoS<sub>2</sub> volumoso e monocamada. As linhas tracejadas horizontais indicam o nível de Fermi. As setas indicam o *gap* fundamental (direto ou indireto). A parte superior da banda de valência (azul) e a parte inferior da banda de condução (verde) são destacadas, adaptado de Wang e colaboradores<sup>7</sup>. Os símbolos  $\Gamma$ , K, e M pertencem ao conjunto de pontos – *K* da zona de Brillouin.  $E_f$  é o valor do nível de Fermi em unidades atômicas de energia. .... 21
- Figura 4.** Estrutura do polímero SiPy<sup>+</sup>Cl<sup>-</sup>, onde R = H. .... 36
- Figura 5.** Esquema representativo das diferentes etapas da preparação do eletrodo modificado. .... 38
- Figura 6.** Representação dos fenômenos de absorção e espalhamento de luz presentes numa dispersão<sup>83</sup>. .... 41
- Figura 7.** Espectros de extinção das diferentes frações de MoS<sub>2</sub> esfoliado, a direção da seta indica as frações mais diluídas, gráfico adaptado de Backes e colaboradores<sup>85</sup>. .... 42
- Figura 8.** Esquema mostrando as diferenças entre Espalhamento Rayleigh, Espalhamento Raman Stokes e Espalhamento Raman anti-Stokes), adaptado de Copetti<sup>86</sup>. .... 44
- Figura 9.** Sistema Raman Horiba-Jobin Yvon modelo iHR320. .... 46
- Figura 10.** A) Representação do sinal de excitação em DPV mostrando a combinação entre a rampa de potencial, e os períodos de pulso com amplitudes constante. B) I<sub>1</sub> e I<sub>2</sub> são os locais de amostragem da corrente antes e após o pulso, respectivamente, adaptado de Scholz<sup>88</sup>. .. 48
- Figura 11.** Voltamograma típico resultante da voltametria de pulso diferencial, adaptado de Scholz<sup>88</sup>. .... 48
- Figura 12.** Esquema mostrando as etapas de pré-concentração e redissolução na determinação de íons chumbo por DP-ASV, adaptado de Scholz<sup>88</sup>. .... 49

<b>Figura 13.</b> Esquema de montagem efetuado para as determinações voltamétricas.....	50
<b>Figura 14.</b> Região do espaço contemplada pelos experimentos do planejamento composto central. Os vértices do cubo representam os experimentos 1 a 8, as elipses azuis representam os pontos axiais, experimentos 9 a 14 e a elipse verde representa as réplicas do ponto central referente aos experimentos de 15 a 18.....	52
<b>Figura 15.</b> Esquema ilustrativo da montagem do sistema para LPE, adaptado de Backes e colaboradores <sup>36</sup> .....	55
<b>Figura 16.</b> Esquema ilustrativo das etapas do processo de separação por centrifugação. Após cada etapa de centrifugação sobrenadante passa para próxima etapa e o precipitado é redisperso em água. A fotografia embaixo mostra as diferentes amostras obtidas em função das velocidades de centrifugação trabalhadas, adaptado de Backes e colaboradores <sup>36</sup> .....	56
<b>Figura 17.</b> Espectros de absorção (região 300 a 800 nm) normalizados em 345 nm das amostras obtidas após diferentes velocidades de centrifugação.....	57
<b>Figura 18.</b> Espectros de absorção (região de 550 a 750 nm) normalizados em 345 nm das amostras obtidas após diferentes velocidades de centrifugação. Ext <sub>B</sub> indica à tendência da intensidade do pico referente ao exciton B e Ext <sub>A</sub> indica à tendência da posição do pico referente ao exciton A.....	58
<b>Figura 19.</b> Gráfico da razão Ext <sub>B</sub> /Ext <sub>345</sub> em função da velocidade de centrifugação.....	58
<b>Figura 20.</b> Gráfico que relaciona a posição do exciton Ext <sub>A</sub> ( $\lambda_A$ ) com a velocidade de centrifugação. ....	60
<b>Figura 21.</b> Dendograma obtido a partir da análise hierárquica de cluster usando o conjunto de dados espectrais por HCA, representando os diferentes grupos de amostras (G1, G2, G3 e G4).....	62
<b>Figura 22.</b> Gráfico de <i>scores</i> visualizados na PC1 vs. PC2, referentes aos espectros de absorção UV-Vis (região de 300-800 nm) de seis amostras de MoS <sub>2</sub> esfoliado.....	63
<b>Figura 23.</b> Gráfico de <i>loadings</i> do PC1 mostrando os picos em 610 nm (Ext <sub>B</sub> ), 670 nm (Ext <sub>A</sub> ) e um pico largo com máximo em 466 nm, o qual apresenta sobreposição dos picos referentes aos excitons C e D característicos do politipo 2H de MoS <sub>2</sub> . O eixo Variáveis é o número de onda (nm).....	64

<b>Figura 24.</b> Gráfico de <i>loadings</i> do PC2, onde aparece uma flutuação do espectro de absorção UV-Vis causado pelo fundo de espalhamento decorrente do aumento das dimensões das nanofolhas do MoS <sub>2</sub> esfoliado. O eixo Variáveis é o número de onda (nm). .....	65
<b>Figura 25.</b> Espectros de extinção das dispersões de MoS <sub>2</sub> esfoliado obtidos na região de 300 a 800 nm normalizados em 345 nm. ....	66
<b>Figura 26.</b> Espectro Raman ressonante das amostras de MoS <sub>2</sub> volumoso, esfoliado (MoS <sub>2</sub> 2D) e do polímero utilizado na etapa de LPE. ....	68
<b>Figura 27.</b> Espectro Raman ressonante das amostras de MoS <sub>2</sub> volumoso e esfoliado (MoS <sub>2</sub> 2D) com destaque para a região entre 350 e 450 cm <sup>-1</sup> . ....	69
<b>Figura 28.</b> Espetro de luminescência das amostras MoS <sub>2</sub> volumoso em preto e esfoliado (MoS <sub>2</sub> 2D) em azul, respectivamente. A energia de excitação do laser, exc (632.8 nm), está representada pela linha tracejada vermelha. ....	71
<b>Figura 29.</b> Voltamogramas cíclicos mostrando a influência da modificação do eletrodo, com camadas sobreposta de (Au/MoS <sub>2</sub> ) até um máximo de 4 camadas consecutivas, no sinal redox de 1 mmol L <sup>-1</sup> de K <sub>4</sub> [Fe(CN) <sub>6</sub> ] em solução de KCl 0,1 mol L <sup>-1</sup> . ....	73
<b>Figura 30.</b> Resposta eletroquímica do eletrodo SPE/Au modificado com SiPy <sup>+</sup> Cl <sup>-</sup> na presença de 1 mmol L <sup>-1</sup> de K <sub>4</sub> [Fe(CN) <sub>6</sub> ] em 0,1 mol L <sup>-1</sup> de KCl. SPE sem modificar em preto. ....	74
<b>Figura 31.</b> Voltamogramas de redissolução anódica com pulso diferencial dos diferentes eletrodos modificados para 5 µg mL <sup>-1</sup> de íons chumbo (II) em solução aquosa 0,1 mol L <sup>-1</sup> de H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> . ....	75
<b>Figura 32.</b> Voltamogramas de redissolução anódica com pulso diferencial utilizando o eletrodo SPE/Au/MoS <sub>2</sub> /AuNPs para os dois eletrólitos testados, tampão acetato (pH 4) e H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (0,05 mol L <sup>-1</sup> ) na presença de 5 µg mL <sup>-1</sup> de íons chumbo (II). ....	76
<b>Figura 33.</b> Voltamogramas de redissolução anódica com pulso diferencial obtidos para concentrações de H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , 0,01, 0,05, 0,1, 0,5 e 1 mol L <sup>-1</sup> usando o eletrodo SPE/Au/MoS <sub>2</sub> /AuNPs. ....	77
<b>Figura 34.</b> Imagens de microscopia eletrônica de varredura mostrando as superfícies dos eletrodos SPE (A), SPE/Au (B), SPE/Au/MoS <sub>2</sub> (C), e SPE/Au/MoS <sub>2</sub> /AuNPs (D), com algumas imagens inseridas em maior magnificação para melhor visualização. ....	78

<b>Figura 35.</b> Análise de mapeamento elementar mostrando a distribuição do molibdênio (Mo, em verde) em uma região da superfície do eletrodo SPE/Au/MoS <sub>2</sub> .....	79
<b>Figura 36.</b> Análise de mapeamento elementar mostrando a presença dos elementos ouro (Au, em amarelo) e molibdênio (Mo, em vermelho) em uma região da superfície do eletrodo SPE/Au/ MoS <sub>2</sub> /AuNPs. ....	79
<b>Figura 37.</b> Resposta prevista em função do resíduo do modelo proposto .....	81
<b>Figura 38.</b> Resposta experimental em função da resposta prevista. ....	81
<b>Figura 39.</b> Representação dos coeficientes e seus intervalos de confiança.....	82
<b>Figura 40.</b> Visualização dos coeficientes e seus intervalos de confiança após o modelo ser recalculado.....	85
<b>Figura 41.</b> Resposta experimental em função da resposta prevista após o modelo ser recalculado.....	85
<b>Figura 42.</b> Superfície de resposta relacionando as duas variáveis significantes na determinação de íons chumbo (II). ....	86
<b>Figura 43.</b> Gráfico de contorno do modelo proposto, buscando uma resposta mínima de 65 $\mu$ A. ....	87
<b>Figura 44.</b> Otimização do modelo após a simulação de Monte Carlo e projeção do hipercubo. A região demarcada na figura se refere à probabilidade (%) de não encontrar valores acima de 65 $\mu$ A, definido anteriormente como meta do desenho experimental. ....	88

## Lista de Tabelas

<b>Tabela 1.</b> Principais métodos de obtenção e esfoliação de MoS <sub>2</sub> , adaptado de Liu e colaboradores <sup>35</sup> .....	23
<b>Tabela 2.</b> Resumo das equações referentes às SQs e MQs utilizadas para ANOVA, adaptado de Skoog e colaboradores <sup>64</sup> .....	30
<b>Tabela 3.</b> Concentrações de MoS <sub>2</sub> e SiPy <sup>+</sup> Cl <sup>-</sup> testadas na esfoliação.....	36
<b>Tabela 4.</b> Fatores selecionados para realização do desenho experimental.....	50
<b>Tabela 5.</b> Planejamento composto central para 3 variáveis.....	51
<b>Tabela 6.</b> Velocidades de centrifugação versus Tamanho lateral.....	59
<b>Tabela 7.</b> Número de camadas ( <i>n</i> ) calculadas utilizando informações do espectro de extinção.....	60
<b>Tabela 8.</b> Concentrações de MoS <sub>2</sub> esfoliado após cada etapa de centrifugação em diferentes velocidades.....	61
<b>Tabela 9.</b> Número de camadas calculados ( <i>n</i> ) do MoS <sub>2</sub> 2D**.....	70
<b>Tabela 10.</b> Resultados obtidos no planejamento composto central para 3 variáveis.....	80
<b>Tabela 11.</b> Coeficientes calculados, valores em vermelho representam os coeficientes não significativos que podem ser excluídos num intervalo de 95% de confiança.....	83
<b>Tabela 12.</b> Descrição sucinta da Tabela ANOVA para o modelo recalculado.....	84
<b>Tabela 13.</b> Experimento extra realizado para verificar a qualidade do modelo proposto para a condição de máximo gerada pela simulação de Monte Carlo.....	88
<b>Tabela 14.</b> Teste da intensidade de corrente para uma concentração de 0,01 mg L <sup>-1</sup> .....	89

## Símbolos e Abreviaturas

$\Delta f$  – Diferença entre as posições das bandas  $A_{1g}$  e  $E'_{2g}$

ANOVA – Análise de Variância (do inglês, *Analysis of Variance*)

AuNPs – Nanopartículas de ouro

DoE – Desenhos experimentais (do inglês, *Design of Experiments*)

DP-ASV – Voltametria de Redissolução Anódica com Pulso Diferencial (do inglês, *Differential Pulse Anodic Stripping Voltammetry*)

$E_{pu}$  – Amplitude de pulso

$E_{step}$  – Potencial crescente da rampa

ExpT – Tempo de eletrodeposição

Ext<sub>345</sub> – Ponto mínimo localizado próximo a 345 nm

HCA – Análise por agrupamento hierárquico (do inglês, *Hierarchical Cluster Analysis*)

( $L$ ) – Comprimento lateral médio da dispersão

LPE – Esfoliação em fase líquida (do inglês *Liquid Phase Exfoliation*)

MEV – Microscopia eletrônica de varredura

RSM – Metodologia de superfícies de respostas (do inglês, *Response Surface Methodology*)

PCA – Análise por Componentes Principais (do inglês, *Principal Component Analysis*)

rpm – Rotações por minuto

ScrV – Velocidade de varredura

SiPy<sup>+</sup>Cl<sup>-</sup> – Polímero cloreto de 3-*n*-propilpiridínio silsesquioxano

SPE – Eletrodos impressos de carbono (do inglês, *Screen-Printed Electrodes*)

TMDs – Dicalcogenetos de metais de transição (do inglês, *Transition Metals Dicalcogenides*)

t<sub>pulse</sub> – Tempo de pulso

t<sub>step</sub> – Período entre os pulsos

UV-Vis – Espectroscopia de absorção na região do ultravioleta e visível

λ<sub>A</sub> – Comprimento de onda referente a posição do exciton A

## Resumo

O dissulfeto de molibdênio, MoS<sub>2</sub>, é um dos dicalcogenetos de metais de transição (TMDs) mais estudados, devido às suas propriedades eletrônicas, ópticas e estruturais. MoS<sub>2</sub> possui estrutura lamelar semelhante ao grafite, onde os átomos de molibdênio ficam entre os íons sulfeto. O material volumoso apresenta um *gap* indireto de 1,2 eV, o qual passa a um *gap* direto de 1,8 eV ao nível de monocamada. Esta característica tem sido explorada na fabricação de dispositivos optoeletrônicos. Nesta dissertação é apresentada a esfoliação de MoS<sub>2</sub> em fase líquida (LPE), utilizando uma solução do polímero cloreto de 3-*n*-propilpiridínio silsesquioxano (SiPy<sup>+</sup>Cl<sup>-</sup>) assistida por banho ultrassom. A dispersão obtida (MoS<sub>2</sub> esfoliado) foi então centrifugada em diferentes velocidades de rotação, permitindo a separação de frações contendo diferentes tamanhos de nanofolhas, as quais foram caracterizadas através das técnicas de espectroscopia UV-VIS e espectroscopia Raman. Adicionalmente, o uso de metodologias de análise multivariada permitiu definir qual das frações seria mais adequada na preparação de um sensor eletroquímico. Para esse fim, foi utilizado um eletrodo impresso de carbono (SPE), cuja superfície foi previamente modificada com estruturas de ouro eletrodepositadas (SPE/Au). Na sequência, foi depositada uma pequena alíquota da dispersão de MoS<sub>2</sub> 2D (SPE/Au/MoS<sub>2</sub>), sobre a qual foi novamente realizada a eletrodeposição de ouro (SPE/Au/MoS<sub>2</sub>/AuNPs). Os eletrodos modificados foram caracterizados eletroquimicamente utilizando uma solução de hexacianoferrato (II) de potássio, K<sub>4</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>], como molécula sonda. SPE/Au/MoS<sub>2</sub>/AuNPs foi aplicado na determinação de íons chumbo (II) utilizando a técnica de voltametria de redissolução anódica com pulso diferencial. Desenho de experimentos (DoE), e a metodologia de superfície de resposta (MSR) foram utilizadas como ferramentas para alcançar melhores condições experimentais e uma maior resposta. Finalmente, foi avaliada a capacidade do modelo gerado pelo DoE para medir a intensidade de corrente equivalente a concentração máxima de íons chumbo (II) na água potável, de acordo com a legislação brasileira. O chumbo (II) foi escolhido para analisar pelo seu efeito cumulativo e deletérios para a saúde humana.

**Palavras-chave:** MoS<sub>2</sub>, Esfoliação, Voltametria de redissolução anódica com pulso diferencial, Chumbo, Desenho experimental, MSR.

## Abstract

Molybdenum disulfide, MoS<sub>2</sub>, is one of the most studied transition metal dichalcogenides (TMDs) due to its electronic, optical, and structural properties. MoS<sub>2</sub> has a lamellar structure similar to graphite, where the molybdenum atoms are between the sulfide ions. The bulky material has an indirect gap of 1.2 eV, which becomes 1.8 eV in a direct gap at the monolayer level. This feature has been explored in the manufacture of optoelectronic devices. In this dissertation, the exfoliation of MoS<sub>2</sub> in the liquid phase (LPE) is presented, using a solution of the polymer of 3-n-propylpyridinium chloride silsesquioxane (SiPy<sup>+</sup>Cl<sup>-</sup>) assisted by an ultrasonic bath. The obtained suspension (MoS<sub>2</sub> exfoliated) was then centrifugated at different rotation speeds, allowing the separation of fractions with different sizes of lamellae, which were characterized by the techniques of UV-VIS spectroscopy and Raman spectroscopy. Additionally, the use of multivariate analysis methodologies allowed us to find which one would be more appropriate in the preparation of an electrochemical sensor. For this purpose, a printed carbon electrode (SPE) was employed; the electrode's surface was previously modified by electrodepositing gold structures (SPE/Au). Subsequently, a small aliquot of the suspension of MoS<sub>2</sub> 2D was deposited (SPE/Au/MoS<sub>2</sub>), and another step of gold electrodeposition was carried out (SPE/Au/MoS<sub>2</sub>/AuNPs). The modified electrodes were characterized electrochemically using a potassium hexacyanoferrate (II) solution, K<sub>4</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>], as a probe molecule. SPE/Au/ MoS<sub>2</sub>/AuNPs were applied in the determination of lead (II) ions using the anodic stripping voltammetry technique with a differential pulse. Design of experiments (DoE), and the response surface methodology (MSR) were used as tools to achieve better experimental conditions and higher response. Finally, it was evaluated the ability of the model generated by the DoE to measure the current intensity equivalent to the maximum concentration of lead (II) ions in drinking water, according to the Brazilian legislation. Lead (II) was chosen to analyze for its cumulative effect and harmful to human health.

**Keywords:** MoS<sub>2</sub>, Exfoliation, Anodic stripping voltammetry with differential pulse, Lead, Experimental design, MSR.

## 1 Introdução

A pesquisa por materiais bidimensionais (2D) foi impulsionada após a descoberta do grafeno, desde então, vários materiais têm sido relatados na literatura. Destes, destaca-se o dissulfeto de molibdênio ( $\text{MoS}_2$ ) que possui uma estrutura em camadas semelhante à do grafeno.

O  $\text{MoS}_2$  chama atenção por causa de seu intervalo de bandas sintonizável, ou seja, o intervalo de bandas varia de acordo com o número de camadas presentes no material. Diversas metodologias de esfoliação já foram desenvolvidas, onde cada uma delas pode apresentar certas limitações de acordo aos requerimentos do trabalho de pesquisa. Contudo, a esfoliação em fase líquida é capaz de reduzir a estrutura do  $\text{MoS}_2$  volumoso em poucas camadas, até mesmo à uma única camada. Nesta metodologia, a energia para rompimento das interações existentes entre as camadas pode ser fornecida por equipamentos normalmente encontrados em laboratórios como por exemplo, um banho ultrassom. As dispersões produzidas apresentam altas concentrações de  $\text{MoS}_2$  esfoliado, possibilitando sua aplicação em áreas que requerem grandes quantidades. Como é o caso das aplicações na área de sensores eletroquímicos.

Pelo fato do  $\text{MoS}_2$  esfoliado apresentar grande área superficial e propriedades eletroquímicas diferentes ao material volumoso, pesquisas recentes exploram seu uso como uma plataforma de detecção eletroquímica. Além disso, já se tem relatos que demonstram sua excelente capacidade de adsorção de íons chumbo (II), atribuída principalmente aos átomos de S expostos na superfície do  $\text{MoS}_2$ . Isso poderá contribuir para o desenvolvimento de um novo dispositivo eletroquímico seletivo na detecção de íons chumbo (II).

Sua desvantagem é a baixa condutividade como material de eletrodo para detecção eletroquímica. Para contornar este problema faz-se a modificação de eletrodos com  $\text{MoS}_2$  esfoliado em conjunto com metais nobres como ouro, o qual pode melhorar a transferência de elétrons devido à sua alta condutividade elétrica, ocasionando uma melhoria significativa na sensibilidade de detecção e na amplificação do sinal.

Nesta dissertação far-se-á o uso de metodologias multivariadas como o DoE e a MSR para otimização das condições analíticas, na área de eletroquímica, com o emprego do material preparado baseado em  $\text{MoS}_2$ . A presente dissertação irá avaliar as

potencialidades da aplicação de um SPE modificado em conjunto das metodologias multivariadas para possível determinação de íons chumbo (II) em água potável utilizando a técnica de voltametria de redissolução anódica com pulso diferencial (DP-ASV). Assim o uso combinado de diversas ferramentas de análise e caracterização mostra um trabalho multidisciplinar na área de atuação, o que abre perspectivas de atuação nesta área de pesquisa.

Este trabalho está estruturado em seis capítulos, a saber: introdução (capítulo 1), estado de arte (capítulo 2), objetivo geral e objetivos específicos (capítulo 3), metodologia experimental (capítulo 4), resultados e discussão (capítulo 5) e por fim conclusões e perspectivas (capítulo 6). No primeiro capítulo, será abordado uma breve descrição da dissertação. o estado de arte é abordado no segundo capítulo, onde são discutidas e descritas as considerações e últimos relatos sobre a classe dos dicalcogenetos de metais de transição, com ênfase para o dissulfeto de molibdênio, a utilização de eletrodos modificados para determinação de íons chumbo (II) bem como os desenhos experimentais. No terceiro capítulo são expostos os objetivos deste trabalho. No quarto capítulo encontra-se a parte experimental onde constam os materiais e reagentes utilizados ao longo deste trabalho, as técnicas empregadas nas caracterizações assim como as metodologias empregadas na esfoliação do MoS<sub>2</sub>, na preparação dos eletrodos além do desenho experimental utilizado para otimizar as condições experimentais na determinação de íons chumbo (II). No quinto capítulo, resultados e discussão, são apresentados os desempenhos da esfoliação, das modificações dos eletrodos e do desenho experimental. E por último, no sexto capítulo encontram-se as conclusões retiradas do estudo e suas perspectivas.

## 2 Revisão bibliográfica

### 2.1 Dicalcogenetos de Metais de Transição

Os dicalcogenetos de metais de transição (TMDs) são materiais bidimensionais (2D) com a fórmula  $MX_2$ , onde M é um metal de transição do grupo IV (Ti, Zr, Hf), do grupo V (V, Nb o Ta) ou do grupo VI (Mo, W) e X é um calcogeneto (S, Se, Te). Estes materiais formam estruturas em camadas da forma X-M-X, onde os átomos de calcogênio X estão dispostos em planos hexagonais separados por um plano de átomos do metal M. Todas estas ligações são de caráter covalente, porém as camadas adjacentes são mantidas juntas por interações fracas, do tipo de forças de Van der Waals. O processo de esfoliação permite a obtenção de flocos, constituídos de um número determinado de camadas com diversos tamanhos, até se chegar na escala atômica<sup>1,2</sup> Embora estas estruturas tenham sido estudadas há décadas<sup>3,4</sup>, nos últimos anos TMDs bidimensionais têm despertado grande interesse devido a sua semelhança com o grafeno, abrindo novas oportunidades para seu estudo e aplicações em áreas tais como a nanoeletrônica e optoeletrônica<sup>5-7</sup>.

Embora a mobilidade eletrônica do grafeno seja muito mais elevada, uma característica importante dos TMDs bidimensionais é que possuem *gap* ajustável, isto é, a distância energética entre o topo da banda de valência e o nível energético mais baixo da banda de condução, pode variar de 1 a 2 eV<sup>5-7</sup>. Esses intervalos de banda podem ser projetados no grafeno somente através de funcionalizações químicas ou aplicação de um alto campo elétrico.<sup>7</sup>

A Figura 1 mostra a tabela periódica destacando os calcogênios e os elementos de metais de transição que formam os diferentes TMDs, existem aproximadamente 60 compostos. Assim, estes compostos nos oferecem uma química versátil para pesquisa fundamental e tecnológica em uma ampla área de aplicações, incluindo catálise, armazenamento de energia, sensores e dispositivos eletrônicos<sup>8</sup>. Particularmente, há relatos na literatura da aplicação de MoS<sub>2</sub> em transistores, bombeamento ótico, dispositivos eletroluminescentes, adsorção de gases, e seus efeitos no comportamento térmico<sup>6,9-13</sup>.

Metálico

Semicondutor

Semicondutor ou metálico depende do X

Calcogênios

1 H hidrogênio 1,008	2 He hélio 4,0026											13 B boro 10,81	14 C carbono 12,011	15 N nitrogênio 14,007	16 O oxigênio 16,00	17 F flúor 18,998	18 Ne neônio 20,180
3 Li lítio 6,94	4 Be berílio 9,0122											13 Al alumínio 26,982	14 Si silício 28,086	15 P fósforo 30,974	16 S enxofre 32,06	17 Cl cloro 35,45	18 Ar argônio 39,948
11 Na sódio 22,990	12 Mg magnésio 24,305	21 Sc escândio 44,956	22 Ti titânio 47,887	23 V vanádio 50,942	24 Cr cromio 51,996	25 Mn manganês 54,938	26 Fe ferro 55,845(2)	27 Co cobalto 58,933	28 Ni níquel 58,693	29 Cu cobre 63,546(3)	30 Zn zinco 65,38(2)	31 Ga gálio 69,723	32 Ge germânio 72,630(8)	33 As arsênio 74,922	34 Se selênio 78,971(8)	35 Br bromo 79,904	36 Kr criptônio 83,798(2)
19 K potássio 39,098	20 Ca cálcio 40,078(4)	39 Y ítrio 88,906	40 Zr zircônio 91,224(2)	41 Nb nióbio 92,906	42 Mo molibdênio 95,94	43 Tc tecnécio [98]	44 Ru rútenio 101,072(2)	45 Rh ródio 102,91	46 Pd paládio 106,42	47 Ag prata 107,87	48 Cd cádmio 112,41	49 In índio 114,82	50 Sn estanho 118,71	51 Sb antimônio 121,76	52 Te telúrio 127,60(3)	53 I iodo 126,90	54 Xe xenônio 131,29
55 Cs césio 132,91	56 Ba bário 137,33	57 a 71	72 Hf háfio 178,49(2)	73 Ta tântalo 180,95	74 W tungstênio 183,84	75 Re rênio 186,21	76 Os ósio 190,23(2)	77 Ir íridio 192,22	78 Pt platina 195,08	79 Au ouro 196,97	80 Hg mercúrio 200,59	81 Tl talho 204,38	82 Pb chumbo 207,2	83 Bi bismuto 208,98	84 Po polônio [209]	85 At astato [210]	86 Rn radônio [222]
87 Fr frâncio [223]	88 Ra rádio [226]	89 a 103	104 Rf rutherfordio [261]	105 Db dúbnio [268]	106 Sg seabórgio [266]	107 Bh bório [270]	108 Hs hásio [285]	109 Mt meitnério [278]	110 Ds darmatádio [281]	111 Rg roentgênio [283]	112 Cn copernício [285]	113 Uut ununtrio [288]	114 Fl fleróvio [289]	115 Uup ununpântio [293]	116 Lv livermório [293]	117 Uus ununseptio [294]	118 Uuo ununóctio [294]
57 La lantânio 138,91	58 Ce cério 140,12	59 Pr praseodímio 140,91	60 Nd neodímio 144,24	61 Pm promécio [145]	62 Sm samário 150,36(2)	63 Eu europio 151,96	64 Gd gadolínio 157,25(2)	65 Tb térbio 158,93	66 Dy disprósio 162,50	67 Ho hólmio 164,93	68 Er érbio 167,26	69 Tm tulio 168,93	70 Yb itérbio 173,05	71 Lu lutécio 174,97			
89 Ac actínio [227]	90 Th tório 232,04	91 Pa protactínio 231,04	92 U urânio 238,03	93 Np netúnio [237]	94 Pu plutônio [244]	95 Am américio [243]	96 Cm cúrio [247]	97 Bk berquélio [247]	98 Cf califórnio [251]	99 Es einsteinóio [252]	100 Fm fermório [257]	101 Md mendelévio [288]	102 No nobélio [289]	103 Lr lawrâncio [262]			

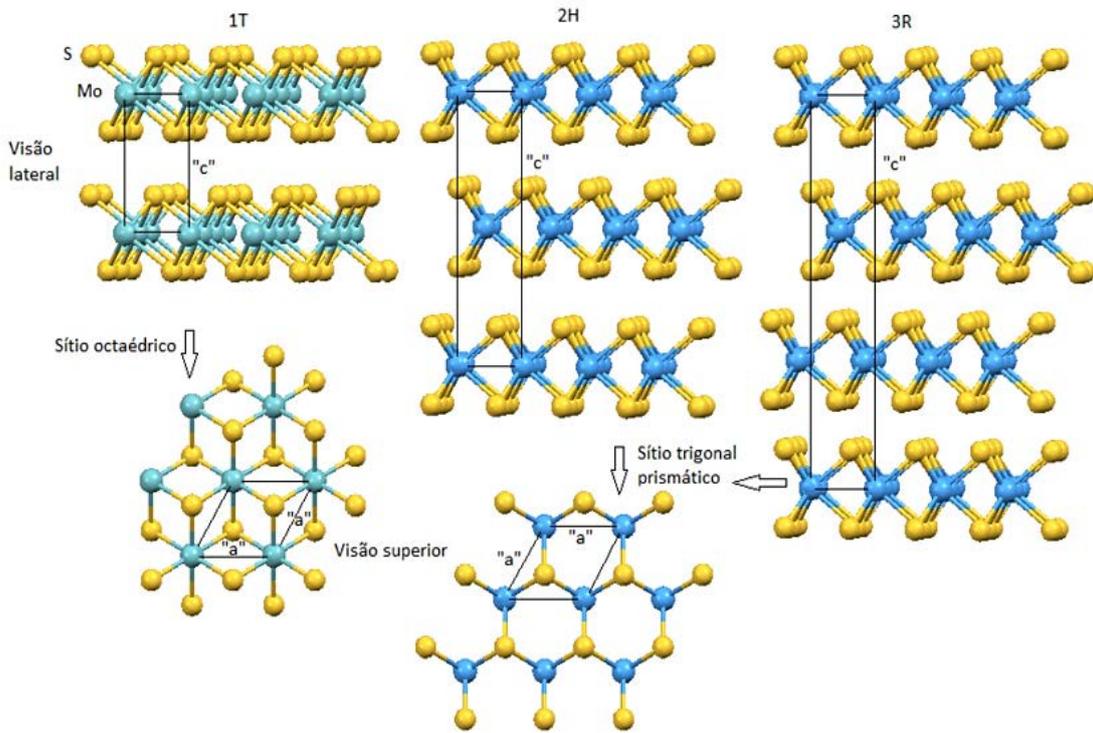
**Figura 1.** Tabela periódica, sendo que a região destacada em azul representa os metais de transição “M” e a região destacada em laranja representa os átomos de calcogênios “X”, adaptado de O’Neill<sup>8</sup>.

## 2.2 Dissulfeto de molibdênio (MoS<sub>2</sub>)

O MoS<sub>2</sub> é um material abundante na Terra, conhecido há vários séculos pelas suas propriedades de lubrificante seco<sup>14</sup>, atividade catalítica<sup>15</sup> e química de intercalação em camadas<sup>16</sup>. Devido a sua natureza lamelar e suas propriedades presentes nas interações químicas hospedeiro-hóspede, dos fenômenos de reconhecimento químico e essencialmente pela presença de anisotropia<sup>17</sup>, foram extensivamente estudadas nas décadas de 1960 e 1970<sup>16,18</sup>.

O MoS<sub>2</sub> é um semicondutor estruturalmente similar ao grafeno e ao nitreto de boro hexagonal (*h*-BN)<sup>12</sup>, que pode apresentar-se em três variedades polimórficas (1T, 2H e 3R). A fase 2H é a que ocorre na natureza na forma do mineral molibdenita. Nas fases 2H e 3R, cada átomo de molibdênio está ligado covalentemente a seis átomos de enxofre numa geometria trigonal prismática regular como mostrado na Figura 2. Por outro lado, na fase 1T a coordenação do molibdênio é octaédrica. Os prismas e octaedros estão ligados entre si através das arestas, produzindo as unidades bidimensionais conhecidas

como camadas. Estas estão conectadas entre si por forças de Van der Waals e ficam empilhadas ao longo do eixo basal<sup>18-20</sup>.

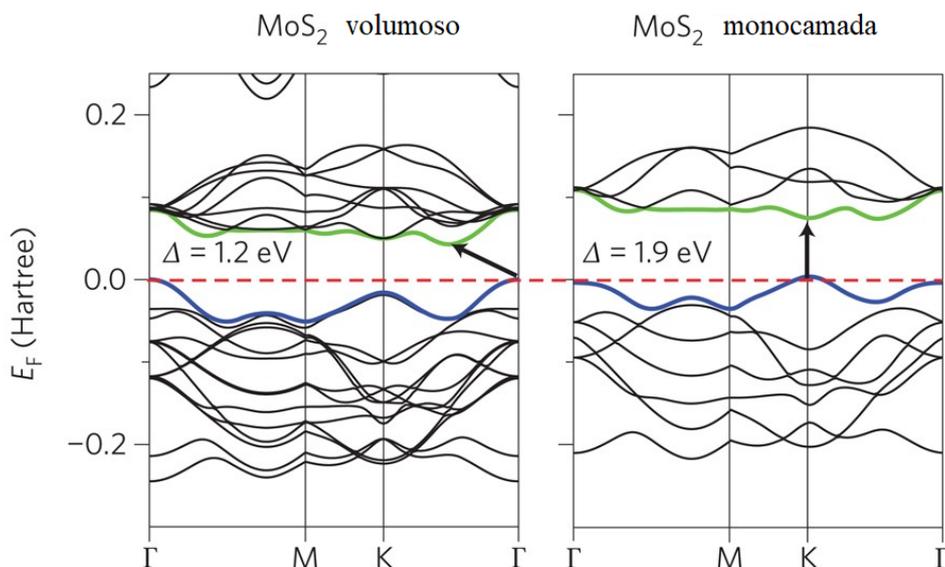


**Figura 2.** Estruturas polimórficas do MoS<sub>2</sub> (1T, 2H e 3R). Se observa a célula cristalográfica no sítio octaédrico e sítio trigonal prismático, adaptado de Wypych<sup>20</sup>.

O polítipo 2H é uma estrutura estável em condições normais de temperatura e pressão do MoS<sub>2</sub>, cristalizando no grupo espacial P6/mmc com posições S em  $(\pm 1/3 \pm 2/3 \pm 3/4 - z)$  (Local B) e  $(\pm 2/3 \pm 1/3 \pm 5/4 - z)$  (Local C) e Mo em  $(\pm 1/3 \pm 2/3 \pm 1/4)$  (Local c) e  $(2/3 \ 1/3 \ z)$  (Sítio b) com  $z = 0,121$ <sup>18,21</sup>. Yoffe<sup>22</sup> descreveu que, o arranjo das unidades MoS<sub>2</sub> na direção *c* pode ser descrito como BcB/CbC.

### 2.2.1 Diagrama de Bandas de energia de MoS<sub>2</sub> volumoso e de monocamada

As estruturas de banda do MoS<sub>2</sub> volumoso e de monocamada são mostradas na Figura 3. Onde podem ser observadas as transições excitônicas diretas no ponto-K, as quais permanecem relativamente inalteradas com o número de camadas.



**Figura 3.** Estruturas de bandas para o MoS<sub>2</sub> volumoso e monocamada. As linhas tracejadas horizontais indicam o nível de Fermi. As setas indicam o *gap* fundamental (direto ou indireto). A parte superior da banda de valência (azul) e a parte inferior da banda de condução (verde) são destacadas, adaptado de Wang e colaboradores<sup>7</sup>. Os símbolos  $\Gamma$ , K, e M pertencem ao conjunto de pontos –  $K$  da zona de Brillouin.  $E_f$  é o valor do nível de Fermi em unidades atômicas de energia.

A mudança na estrutura da banda com o número de camadas é devido ao confinamento quântico e à mudança resultante na hibridação entre orbitais  $p_z$  nos átomos de enxofre e os orbitais  $d$  em átomos de molibdênio. As distribuições eletrônicas também estão espacialmente correlacionadas à estrutura atômica. Para o MoS<sub>2</sub>, os estados de energia de banda de condução no ponto- $K$  são principalmente devidos a orbitais  $d$  dos átomos de Mo, localizados no meio dos sanduíches S-Mo-S e, relativamente, não afetados por acoplamento entre as camadas. No entanto, os estados próximos ao ponto- $\Gamma$  são devidos a combinações dos orbitais  $p_z$  dos átomos de S e orbitais  $d$  dos átomos Mo, e têm um forte efeito de acoplamento entre as camadas. Portanto, à medida que os números das camadas muda, os estados excitônicos diretos próximos ao ponto- $K$  permanecem relativamente inalterados, mas a transição no ponto- $\Gamma$  muda significativamente de indireto para um maior valor e direto, cobrindo a faixa de energia entre 1,1 a 1,9 eV<sup>7,23,24</sup>.

Em sistemas nanoparticulados de MoS<sub>2</sub>, a presença do *gap* direto nas monocamadas provoca aumento da emissão de luz assim como uma maior eficiência

quântica de luminescência, em contraste com o grafeno pristine com *gap* de 0 eV e amostra de poucas camadas de *h*-BN com um *gap* ótico de 5,5 eV<sup>7</sup>. A existência da banda intrínseca nas camadas de MoS<sub>2</sub> favorece possíveis aplicações em resistores químicos<sup>25</sup> e em fotocatalise de hidrogênio<sup>26</sup>. Tudo isso exemplifica como a transição de uma configuração bidimensional volumosa a camadas simples afeta as propriedades físicas e estruturais do MoS<sub>2</sub><sup>27,28</sup>.

Além disso, a presença de oxosulfetos nas bordas das camadas de MoS<sub>2</sub> podem favorecer a adsorção de íons metálicos<sup>29</sup>. Isto tem motivado a sua utilização como adsorvente de metais tóxicos e material de suporte para estabilização de nanopartículas metálicas e formação de estruturas hierárquicas multifuncionais<sup>30</sup>. Ainda, o *gap* relativamente pequeno do MoS<sub>2</sub> permite sua utilização em reações fotocatalíticas na faixa de radiação visível, com potenciais aplicações ambientais na degradação de poluentes orgânicos, e desinfecção<sup>31</sup>.

### 2.3 Métodos de esfoliação

A esfoliação é um processo já conhecido na química de intercalação de estruturas hóspede-hospedeiro<sup>32</sup>, no qual os materiais expandem a distâncias entre as camadas ao longo de um dos eixos até um certo ponto onde ocorre o rompimento das interações intermoleculares existentes entre as lamelas, resultando em materiais com baixa densidade e alta resistência. Possibilitando produzir materiais com alta área superficial e maior reatividade química. Como este processo é uma transição de fase, geralmente precisa de temperaturas elevadas. Assim, baseado no aquecimento, podem ser identificados três métodos diferentes de esfoliação: (1) aquecimento externo, (2) aquecimento interno e (3) intercalação eletrolítica. Os dois primeiros estão presentes na esfoliação mecânica, enquanto o terceiro está presente na esfoliação química<sup>33</sup>.

A abordagem sintética de cima para baixo (*top down*) faz com que a esfoliação seja dividida em quatro subcategorias principais, incluindo clivagem mecânica, esfoliação em fase líquida, intercalação, e esfoliação ou afinamento. Os métodos de baixo para cima (*bottom up*) permitem que a preparação seja dividida em duas subcategorias principais, a deposição de vapor e a síntese baseada em solução<sup>34</sup>.

Na Tabela 1 são apresentados os principais métodos propostos para a esfoliação de materiais bidimensionais ou lamelares.

**Tabela 1.** Principais métodos de obtenção e esfoliação de MoS<sub>2</sub>, adaptado de Liu e colaboradores<sup>35</sup>.

<b>Método</b>	<b>Vantagens</b>	<b>Desvantagens</b>	<b>Qualidade</b>	<b>Aplicação</b>
Esfoliação mecânica	Fácil produção	Baixo rendimento	Superfície perfeita; alta cristalinidade	Dispositivos optoeletrônicos
Esfoliação em fase líquida	Fácil produção, alto rendimento	Mistura de espessuras	Tamanho pequeno	Revestimentos, sensores eletroquímicos, bateria; fotocatalise
Esfoliação química	Grande parte dos produtos são de monocamada	Ambiente operacional estrito; longos tempos de reação	Espessura de poucas camadas	Fotodetectores
Esfoliação eletroquímica	Condições operacionais moderadas Ajuste da espessura	Baixo rendimento	Espessura de poucas camadas	Adsorção; geração de hidrogênio
Deposição de vapor químico	grande área de crescimento	Alto consumo de energia	Alta qualidade de cristal	Sensor; transistores
Síntese hidrotérmica	Fácil preparação	Alto consumo de energia	Mais defeitos	Adsorção; catalise

A esfoliação em fase líquida (LPE) chama a atenção por ser o método mais simples. Além disso, permite uma produção controlada e em larga escala dos nanomateriais 2D na forma de dispersões, o que possibilita a aplicação do material em áreas onde são necessárias grandes quantidades como no armazenamento de energia, em sensores eletroquímicos, fotocatalise e na fabricação de filmes finos<sup>36,37</sup>.

A LPE envolve a aplicação de uma energia suficientemente forte para romper as interações intermoleculares, do tipo Van der Waals, que existem entre as camadas S-Mo-S. Por meio de energias ultrassônicas ou de cisalhamento na presença de um solvente ocorre a esfoliação, ou seja, a separação das camadas dos flocos presentes na estrutura volumosa do MoS<sub>2</sub>. É de extrema importância a escolha de um solvente adequado, pois

ele irá estabilizar o material esfoliado e permitir a formação de uma boa dispersão. Para essa função, podem ser utilizados solventes orgânicos, surfactantes ou polímeros, que por meio das interações líquido-nanofolha reduzem a energia resultante da esfoliação e impedem a agregação das nanofolhas<sup>38</sup>.

Geralmente são obtidas dispersões com concentrações finais na faixa de 0,01 a 10 mg mL<sup>-1</sup>. Fatores como o tipo de solvente (ou surfactante para meios aquosos), concentração inicial do pó de MoS<sub>2</sub> volumoso, potência da cavitação, tempo de aplicação da cavitação, concentração do surfactante (para meios aquosos), taxa, e tempo de centrifugação são importantes no processo LPE. No entanto, também é crucial verificar a temperatura durante o processo de esfoliação, pois o superaquecimento pode resultar em menor concentração dispersa, além da possibilidade de acarretar em degradação química significativa dos sistemas nanoestruturados<sup>34</sup>.

No processo de esfoliação LPE, o material volumoso é imerso em um solvente adequado, seja com um surfactante aquoso ou uma solução polimérica, seguido de um processo de cavitação ou ultracavitação, usando um banho ultrassom ou ponta sônica, respectivamente. Após essa etapa, as dispersões produzidas apresentam MoS<sub>2</sub> esfoliado com dimensões heterogêneas, que requerem uma etapa de separação do material por centrifugação. A velocidade e o tempo de centrifugação são parâmetros que permitem selecionar quanto ao tamanho lateral (*L*) e espessura (*n*) das camadas nas diversas frações obtidas<sup>38</sup>.

Por exemplo, Smith e colaboradores<sup>39</sup>, propuseram um método de esfoliação escalável que pode ser realizado em condições ambientais. Assim, eles esfoliaram vários compostos lamelares empregando soluções aquosas com diferentes surfactantes utilizando ponta sônica, no qual foi possível produzir flocos finos estabilizados por um revestimento surfactante. Coleman e colaboradores<sup>40</sup> relataram a formação de MoS<sub>2</sub> esfoliado em concentrações tão altas quanto 40 mg mL<sup>-1</sup> em metilpirrolidona usando um aparelho de ultrassom por sonda de longa duração (200 h) e otimizando as condições de cavitação, a partir de uma concentração inicial (100 mg mL<sup>-1</sup>) de MoS<sub>2</sub> volumoso. Kajbafvala e Farbod<sup>41</sup>, esfoliaram MoS<sub>2</sub> volumoso em diferentes concentrações de colato de sódio e cavitação por 12 h. Eles comprovaram que a concentração de MoS<sub>2</sub> esfoliado aumenta com o aumento da concentração de surfactante, até um certo limite, por causa do tipo de interações fracas presentes. Por fim, realizaram uma centrifugação em cascata para separar o material em frações com diferentes tamanhos. Finalmente, Varrla e

colaboradores<sup>42,43</sup> demonstraram que compostos lamelares podem ser esfoliados em soluções aquosas de surfactante sob cisalhamento, na escala de litros, com a utilização de um liquidificador de cozinha. Eles comprovaram também que o material esfoliado pode ser estabilizado na solução empregando diversos tipos de surfactantes, dos mais complexos até simples como o detergente de cozinha.

As informações acima mostram o estado da arte sobre LPE do MoS<sub>2</sub> volumoso, onde é possível utilizar desde equipamentos sofisticados até de baixo custo, disponíveis na maioria dos laboratórios. Frente a isso, a metodologia de LPE será empregada neste trabalho.

## **2.4 Eletrodos modificados para determinação eletroquímica de íons chumbo (II)**

Nas últimas décadas, se observou um aumento significativo na contaminação global da atmosfera, água e solo como consequência direta das atividades antropogênicas (efluentes industriais, e efluentes domésticos). O íon chumbo (II) é um dos principais poluentes da classe dos íons de metais pesados, sendo considerado um dos 10 produtos químicos de maior risco para a saúde pública pela Organização Mundial da Saúde (OMS). A preocupação advém principalmente do fato de ser cumulativo e afetar vários sistemas do corpo humano, além do que, ele é encontrado no meio ambiente em diversos níveis de concentração<sup>44</sup>.

Os métodos analíticos mais utilizados na determinação de chumbo são espectroscopia de absorção atômica, espectrometria de emissão óptica de plasma acoplada indutivamente e espectrometria de massa de plasma acoplada indutivamente. Estes apresentam desempenho satisfatório e confiável na determinação de íons chumbo (II), seja em amostras sólidas ou em amostras líquidas. No entanto, possuem procedimentos que exigem operador qualificado para realizar as análises, pré-tratamento da amostra complexo e instrumentos caros. Por outro lado, os métodos eletroquímicos têm as vantagens de baixo custo, menor geração de resíduos, alta sensibilidade, análise rápida e portabilidade<sup>45,46</sup>. Essas características têm motivado muitos pesquisadores a desenvolverem sensores eletroquímicos para detecção de íons de metais pesados.

Os nanomateriais têm sido utilizados como uma estratégia interessante para aumentar a sensibilidade desses sensores. Eles promovem aumento da área superficial e em alguns casos favorecem o processo de transferência de elétrons devido as suas propriedades eletrônicas, físicas e químicas únicas<sup>47,48</sup>. Estes também podem ser facilmente funcionalizados conferindo ao eletrodo maior seletividade.

Muitos sensores eletroquímicos foram desenvolvidos nos últimos anos a partir da modificação de eletrodos com nanopartículas metálicas, nanotubos de carbono, e diversos tipos de materiais nanoestruturados 2D tais como o grafeno na forma oxidada ou reduzida, e os TMDs (MoS<sub>2</sub>, MoSe<sub>2</sub> e WS<sub>2</sub>), sendo que estes últimos foram utilizados separadamente ou na forma de compósitos<sup>49</sup>. Estes materiais têm propriedades dependentes do tamanho, da área superficial, do aumento do transporte de massa, e carga por isso apresentam desempenho eletroquímico superior e ajustável quando empregados na determinação de íons chumbo (II).

Entre as diferentes técnicas eletroquímicas, a voltametria de redissolução anódica (ASV) é amplamente utilizada na determinação de íons metálicos. ASV é uma técnica que envolve primeiramente uma etapa de pré-concentração do analito, que permite atingir altos níveis de sensibilidade, possibilitando a determinação dos elementos em nível de traço. A pré-concentração envolve uma eletrodeposição através da aplicação de um potencial constante que irá reduzir o íon metálico formando um depósito na superfície do eletrodo. Após um curto período de repouso, o depósito de metal formado é removido do eletrodo mediante oxidação eletroquímica, resultando na redissolução. A oxidação é promovida realizando uma varredura de potencial através da técnica escolhida, frequentemente voltametria de pulso diferencial ou de onda quadrada<sup>50</sup>.

A seguir, estão apresentados alguns relatos os quais utilizaram a voltametria de redissolução anódica para determinação de íons de metais pesados. Guo e colaboradores<sup>45</sup>, descreveram uma metodologia para preparação de eletrodos de carbono vítreo modificados com uma matriz híbrida, composta por óxido de grafeno reduzido e quitosana. Sobre essa superfície, eles ainda formaram um filme de poli L-lisina através de eletropolimerização utilizando voltametria cíclica. Utilizaram estes eletrodos modificados para a determinação eletroquímica simultânea dos íons cádmio (II), chumbo (II) e cobre (II), em amostras de águas residuais, por voltametria de redissolução anódica com pulso diferencial.

Deshmukh e colaboradores<sup>51</sup> propuseram um eletrodo para detecção eletroquímica seletiva de íons chumbo (II) por voltametria de redissolução anódica com pulso diferencial. Para isso eles utilizaram como base um eletrodo de aço inoxidável e modificaram com um compósito de polianilina e nanotubos de carbono de parede única modificado com ácido etilenodiaminotetracético. Por outro lado, Sun e colaboradores<sup>52</sup> combinaram a capacidade de adsorção de nanoflores de MoS<sub>2</sub> com a boa condutividade elétrica do óxido de grafeno reduzido, para modificação de um eletrodo de carbono vítreo. Este eletrodo modificado se mostrou efetivo na análise seletiva de íons chumbo (II) em amostras de águas residuais, utilizando voltametria de onda quadrada para detecção do sinal analítico.

Palisoc e colaboradores<sup>53</sup> desenvolveram um sensor eletroquímico de baixo custo e ecológico, baseado na haste de grafite extraída de bateria de zinco-carbono. As hastes extraídas foram modificadas com nanopartículas de bismuto, nanotubos de carbono de parede múltipla, e nafion. Esse eletrodo foi utilizado para detectar íons chumbo (II) e cádmio (II) em suplementos alimentares aplicando voltametria de redissolução anódica.

Outra alternativa de baixo custo relatada são os eletrodos impressos. Os quais são dispositivos eletroquímicos descartáveis e relativamente baratos que podem ser produzidos em grandes quantidades<sup>54</sup>. Estes eletrodos têm a possibilidade de serem recobertos com diferentes materiais tais como carbono, prata, ouro, que podem ainda ser modificados ou funcionalizados na busca por maior sensibilidade e seletividade. Devido ao seu pequeno tamanho são facilmente manipulados além de requerer pequenos volumes de amostra, o que possibilita sua utilização de maneira portátil. Entretanto, poucos trabalhos recentes relatam o uso de SPE quimicamente modificados e não modificados para detecção de íons de metais pesados<sup>52,55</sup>. Por exemplo, Tukur e colaboradores<sup>56</sup> fabricaram um sensor eletroquímico depositando 5 µL de uma solução de nanopartículas de ouro (AuNPs) sobre a superfície de um eletrodo impresso com carbono (SPE) e utilizaram para determinação de traços de íons chumbo (II) por voltametria de redissolução anódica em amostras de água da torneira. Além disso estudaram o efeito de vários parâmetros como pH, composição de eletrólitos de suporte, potencial de deposição, tempo de deposição e taxa de varredura.

Yao e colaboradores<sup>57</sup> descreveram uma plataforma inovadora e descartável para detecção de íons cádmio (II) e chumbo (II) por voltametria de redissolução anódica de onda quadrada, em amostras de leite e mel, usando um SPE modificado com nanotubos

de carbono de parede única, acompanhado da formação *'in situ'* de um filme de bismuto. Bernalte e colaboradores<sup>58</sup> utilizaram um eletrodo impresso de ouro para avaliar a qualidade da água em tempo real, determinando de forma rápida e simultânea os íons chumbo (II), cobre (II) e mercúrio (II). Buscando melhor desempenho analítico, eles otimizaram de forma univariada o potencial de deposição, e o tempo para análises baseadas em voltametria de redissolução anódica de onda quadrada.

Embora os SPE sejam mais econômicos para determinação de íons chumbo (II), os eletrodos convencionais como de carbono vítreo ainda são os preferidos para o desenvolvimento de sensores eletroquímicos. Provavelmente, devido a maior facilidade de modificação, e a maior faixa de trabalho obtida. Outra carência são trabalhos em que as variáveis típicas dos métodos eletroquímicos são testadas de forma multivariada<sup>59</sup>.

Por esta razão esse trabalho vai explorar a utilização de um SPE modificado juntamente de metodologias multivariadas pois acredita-se que aplicando essa estratégia seria possível alcançar condições experimentais que melhor descrevem o sistema, melhorando a intensidade de resposta na determinação de íons chumbo (II), diminuído com isso o tempo de análise e a geração de resíduos.

## **2.5 Desenhos de experimentos (DoE)**

Os planejamentos experimentais são importantes ferramentas dentro da área da química que utilizam conhecimentos de matemática e estatística para a identificação de informações relevantes num problema de estudo. São recursos muito utilizados a nível industrial e estão inseridos na área de quimiometria<sup>60,61</sup>. O emprego de desenhos experimentais (DoE) na otimização e estudo das condições ideais de um dado caso, busca a redução de variabilidade de resultados, diminuição do tempo de análise e custos de operação<sup>60</sup>. Diferentemente da maioria dos casos, em que a otimização das condições experimentais ocorre de maneira empírica, podendo levar ao desperdício de recursos financeiros e tempo, além de estabelecimento de conclusões pouco convincentes.

O DoE é amplamente difundido e consolidado devido às suas vantagens na otimização em relação a metodologia univariada. Isto permite a geração de grandes quantidades de informações a partir de um pequeno número de experimentos, avaliando não só o efeito das variáveis, mas também o efeito das interações entre as variáveis e sua

resposta. Dentre as diversas técnicas multivariadas de otimização, a metodologia de superfícies de respostas (MSR) vem sendo muito aplicada por causa de sua alta eficiência, poder de modelagem e capacidade de exploração dos sistemas estudados. A MSR pode ser entendida como uma combinação de técnicas de desenhos experimentais, análise de regressão, e métodos de otimização<sup>61,62</sup>. São efetuados ajustes de modelos matemáticos empíricos aos dados experimentais obtidos segundo uma determinada matriz experimental. Este procedimento tem como objetivo descrever o comportamento dos dados para realizar previsões estatisticamente válidas. Desta forma, a MSR é muito utilizada para quantificar e interpretar relações entre as respostas e os efeitos dos fatores que podem influenciar o sinal analítico.

O modelo matemático ajustado deve ser avaliado para avaliar a sua adequabilidade na descrição do comportamento dos dados experimentais. A forma mais correta de avaliar a qualidade do modelo gerado é por meio da Análise de Variância (ANOVA), a qual consiste na comparação entre a variação devido ao tratamento (mudança na combinação dos níveis das variáveis) e a flutuação aleatória das respostas obtidas (erros randômicos)<sup>63</sup>.

Na ANOVA, a variância total dos dados é dividida em duas contribuições principais: a soma quadrática explicada pela regressão (SQR) e a soma quadrática residual (SQres). A SQR é a soma dos quadrados das diferenças entre os valores preditos pela regressão e a média de todos os valores de respostas. SQres é a soma dos quadrados das diferenças (ou resíduos) entre todos os valores experimentais e os valores preditos do modelo. Altos valores de SQR e pequenos valores de SQres são indicativos de que os modelos descrevem com exatidão os dados experimentais obtidos. A soma desses dois termos é igual à soma quadrática total (SQT), que é a soma dos quadrados das diferenças entre os valores experimentais e a média do conjunto dos dados<sup>64</sup>.

Caso houver réplicas de algum ponto no desenho experimental, a soma SQres é decomposta em duas contribuições: a soma quadrática da falta de ajuste (SQfaj) e do erro puro (SQep). A SQfaj é a soma dos quadrados das diferenças entre os valores preditos a cada nível e o valor experimental médio em cada nível. A SQep é a soma dos quadrados das diferenças entre todos os valores experimentais e a média dos valores experimentais no mesmo nível.

Os números de graus de liberdade (GL) devem ser levados em conta nos tratamentos estatísticos. Para isto, se adota um termo chamado de média quadrática (MQ), o qual permite avaliar se o termo adicionado à função matemática compensa o grau de liberdade perdido, e contribui na melhor explicação da variação dos dados. As MQs são calculadas dividindo-se as SQs de cada fonte de variação pelos seus respectivos graus de liberdade. Na Tabela 2 estão representadas de forma resumida as SQs e as MQs descritas anteriormente.

**Tabela 2.** Resumo das equações referentes às SQs e MQs utilizadas para ANOVA, adaptado de Skoog e colaboradores<sup>64</sup>.

Parâmetro	Soma Quadrática (SQ)	Graus de Liberdade (GL)	Média quadrática
Regressão, SQR	$\sum_{i=1}^n (\hat{y}_i - \underline{y})^2$	p-1	$MQR = \frac{SQR}{p-1}$
Resíduo, SQres	$\sum_{i=1}^n (y_i - \hat{y}_i)^2$	n-p	$MQres = \frac{SQres}{n-p}$
Total, SQT	$\sum_{i=1}^n (y_i - \underline{y})^2$	n-1	
Erro puro, SQep	$\sum_{i=1}^m \sum_{j=1}^n (y_{ij} - \underline{y}_i)^2$	n-m	$MQep = \frac{SQep}{n-m}$
Falta de ajuste, SQfaj	$\sum_{i=1}^m \sum_{j=1}^n (\hat{y}_i - \underline{y}_i)^2$	m-p	$MQfaj = \frac{SQfaj}{m-p}$

\* SQ, soma quadrática; MQ, média quadrática; n<sub>i</sub>, número de observações; m<sub>i</sub>, número total de níveis no desenho; p, número de parâmetros do modelo;  $\hat{y}_i$ , valor previsto pelo modelo para o nível i;  $\underline{y}$ , média global; y<sub>ij</sub>, réplica realizada em cada nível individual;  $\underline{y}_i$ , média das réplicas realizadas no mesmo conjunto de condições i experimentais.

A significância estatística da regressão pode ser avaliada usando-se a razão entre as médias quadráticas da regressão (MQR) e a média quadrática dos resíduos (MQres), Equação 1. O resultado deve ser comparado com o valor apropriado proveniente da

distribuição de Fisher (teste F), levando-se em consideração seus respectivos GL associados às variâncias da regressão e dos resíduos. Um valor estatisticamente significativo para esta razão deve ser maior que o valor de F tabelado. Isto é uma indicação de que o modelo matemático está bem ajustado aos dados experimentais.

$$F = \frac{MQR}{MQres} \quad (\text{Equação 1})$$

Outra forma de avaliar a qualidade do modelo é pelo teste de falta de ajuste (Equação 2). Se o modelo matemático está bem ajustado aos dados experimentais, a média quadrática da falta de ajuste (MQfaj) assim como a média quadrática do erro puro (MQep) deverão refletir apenas os erros randômicos inerentes ao sistema investigado. Utilizando o teste é possível avaliar se há alguma diferença significativa entre estas duas médias, da mesma forma que foi feito para a avaliação da significância estatística da regressão.

$$F = \frac{MQfaj}{MQep} \quad (\text{Equação 2})$$

Se esta razão for maior que o valor de F tabelado há evidência de falta de ajuste e o modelo deve ser melhorado. Contudo, se este valor é menor que o valor de F tabelado, o modelo ajustado pode ser considerado satisfatório. Em resumo, um modelo será bem ajustado aos dados experimentais se apresentar uma regressão significativa e uma falta de ajuste não significativa. Em outras palavras, a maior parte da observação de variação deve ser descrita pela equação de regressão, e o restante da variação certamente será devido aos resíduos. A maioria das variações relacionadas aos resíduos se deve ao erro puro, e não à falta de ajuste, que está diretamente relacionada à qualidade do modelo.

A visualização da equação do modelo previsto pode ser obtida pelo gráfico de superfície de resposta. Essa representação gráfica, que contém a informação  $n$ -dimensional, é uma superfície delimitadora  $(n-1)$ -dimensional. Geralmente, uma representação 2D de um gráfico tridimensional pode ser desenhada. Portanto, se houver três ou mais variáveis, a visualização do gráfico será possível apenas se uma ou mais variáveis forem fixadas num valor constante.

Na literatura, encontram-se relatos do uso de desenhos experimentais em sistemas contendo MoS<sub>2</sub> nanoestruturado com diversas aplicações<sup>65-68</sup>. Zhang e colaboradores<sup>68</sup>

mostram como nanoestruturas de MoS<sub>2</sub> junto a grafeno podem ser utilizados como sistema de armazenamento de sódio. Yang e colaboradores<sup>67</sup> analisam o comportamento tribológico do MoS<sub>2</sub> mediante análise estatística, além do comportamento térmico num tribossistema baseado em óleo de coco/MoS<sub>2</sub> esfoliado.

Esta dissertação pretende explorar a utilização de ferramentas de estatística aplicada tanto no planejamento como na interpretação de resultados da esfoliação de MoS<sub>2</sub> e sua aplicação na construção de um sensor eletroquímico para íons chumbo.

## **3 Objetivos**

### **3.1 Objetivo geral**

Esta dissertação tem como objetivo investigar as potencialidades da aplicação de eletrodos modificados com nano/microestruturas de ouro e MoS<sub>2</sub> esfoliado para determinação de íons chumbo (II).

### **3.2 Objetivos específicos**

- Esfoliar MoS<sub>2</sub> a partir do material volumoso comercial utilizando o método de exfoliação em fase líquida, LPE.
- Preparar e caracterizar eletrodos em multicamadas constituídas de ouro eletrodepositado e MoS<sub>2</sub> esfoliado e AuNPs sobre a superfície de SPEs.
- Determinar íons chumbo (II) mediante a técnica de Voltametria de Redissolução Anódica com Pulso Diferencial (DP-ASV).
- Otimizar as condições experimentais aplicando desenho experimental (DoE) e Metodologia de superfície resposta (MSR) para determinar as variáveis que afetam a resposta eletroquímica bem como a suas interações.
- Testar a qualidade preditiva do modelo gerado.
- Avaliar a potencial aplicação do eletrodo modificado em conjunto das condições otimizadas para determinação da máxima concentração de íons chumbo (II) segundo a legislação vigente.

## 4 Parte experimental

Neste capítulo estão descritos os materiais, reagentes, e procedimentos utilizados na esfoliação do MoS<sub>2</sub> e sua utilização na modificação dos eletrodos impressos de carbono. Também são apresentadas uma breve descrição das técnicas de caracterização, e das análises voltamétricas.

### 4.1 Materiais e reagentes

Todos os reagentes utilizados possuíam grau analítico (P. A.), e foram utilizados sem nenhum tratamento adicional.

A água utilizada em todos os casos foi a água ultrapura, obtida do sistema de purificação Mili-Q<sup>®</sup> da Millipore, com resistividade > 18,2 MΩ cm a 25 °C. Para a esfoliação foram usados dissulfeto de molibdênio em pó, < 2 μm, Sigma-Aldrich<sup>®</sup>, 99%, e uma solução aquosa de concentração 0,2% (m/v) do polímero cloreto de 3-*n*-propilpiridínio silsesquioxano (SiPy<sup>+</sup>Cl<sup>-</sup>), similar ao de Arguello e colaboradores<sup>69</sup>

Na caracterização eletroquímica foram utilizadas soluções de 1 mmol L<sup>-1</sup> de hexacianoferrato (II), K<sub>4</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>] (Sigma-Aldrich<sup>®</sup>, ≥ 99,5%), em solução eletrolítica 0,1 mol L<sup>-1</sup> de cloreto de potássio, KCl, (Sigma-Aldrich<sup>®</sup>, 0,1 mol L<sup>-1</sup>, ≥ 99%). A solução de ácido cloroáurico, HAuCl<sub>4</sub>, foi preparada a partir da dissolução de ouro em pó (Sigma-Aldrich<sup>®</sup>, ≥ 99,99%) em água régia com posterior diluição para obter uma concentração final de 30 mmol L<sup>-1</sup>. Solução 1000 mg mL<sup>-1</sup> de íons chumbo (II) (Merck<sup>®</sup>) foi utilizada nas análises de voltametria.

### 4.2 Esfoliação em fase líquida do MoS<sub>2</sub>

A esfoliação foi realizada seguindo o protocolo proposto por Backes e colaboradores<sup>36</sup>, porém, com algumas modificações.

#### *4.2.1 Processo de cavitação e banhos de ultrassom*

O ultrassom são ondas mecânicas acústicas que necessitam de um meio para se propagarem. A sonoquímica é um método não convencional de sínteses baseada em dois tipos de ondas ultrassônicas. A primeira de alta frequência (2 a 20 MHz) e baixa intensidade ( $< 1 \text{ W cm}^2$ ), frequentemente empregada em técnicas analíticas, e a segunda constituída de ondas de ultrassom de alta energia, com intensidades na faixa de 10 a 100  $\text{W cm}^2$ , e baixa frequência (20 a 100 kHz)<sup>70</sup>.

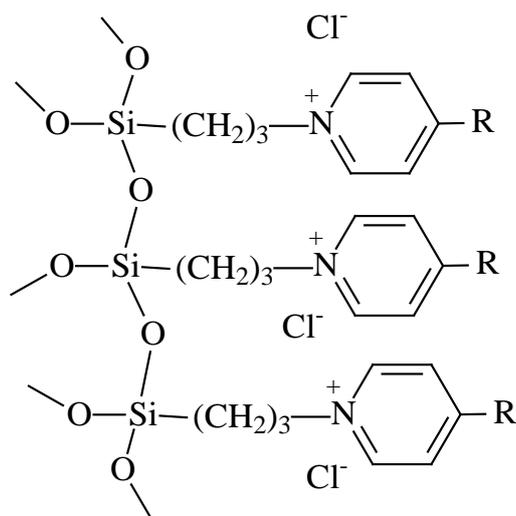
No banho de ultrassom se produz o fenômeno de cavitação, o qual consiste na formação de bolhas, as quais se expandem a uma pressão negativa e implodem violentamente promovendo ondas de choque com muita energia e elevada turbulência<sup>71</sup>.

O processo de cavitação pode ser modificado por fatores tais como o tempo de cavitação, temperatura, volume de amostra além de frequência de cavitação. Dentre esses fatores, o tempo e frequência de cavitação foram os parâmetros escolhidos, por conta da disponibilidade dos banhos de ultrassom no laboratório.

Foram utilizados dois banhos, sendo que um deles opera na frequência de 40 kHz e o outro a 25 kHz, a fim de comprovar qual das frequências era capaz de produzir maior quantidade de material esfoliado. Diferentes intervalos de tempo foram estudados variando entre 2 a 24 horas.

#### *4.2.2 Efeito da concentração do polímero na exfoliação do MoS<sub>2</sub>*

O polímero 3-*n*-propilpiridínio silsesquioxano, SiPy<sup>+</sup>Cl<sup>-</sup>, possui em sua estrutura o grupo 3-*n*-propilpiridínio ligado a um esqueleto de silsesquioxano, como mostra a Figura 4. Este polímero catiônico foi preparado pela primeira vez por Alfaya e colaboradores<sup>72</sup>. Entre as suas principais propriedades podemos citar uma elevada troca iônica, baixa solubilidade em água, e grande capacidade de formação de filmes finos, principalmente em superfícies contendo grupos aluminoís<sup>73</sup>. Sua carga residual positiva permite a adsorção de espécies aniônicas, sendo particularmente útil na construção de sensores eletroquímicos e na imobilização de sistemas nanoparticulados<sup>69,74,75</sup>.



**Figura 4.** Estrutura do polímero SiPy<sup>+</sup>Cl<sup>-</sup>, onde R = H.

A síntese do polímero não forma parte desta dissertação, mas sim a sua utilização na esfoliação do MoS<sub>2</sub>. Foram realizados alguns testes visando determinar a melhor concentração de polímero (m/v) e a quantidade inicial de MoS<sub>2</sub> volumoso, como descreve a Tabela 3:

**Tabela 3.** Concentrações de MoS<sub>2</sub> e SiPy<sup>+</sup>Cl<sup>-</sup> testadas na esfoliação.

Concentração de MoS <sub>2</sub> (mg mL <sup>-1</sup> )	Concentração de SiPy <sup>+</sup> Cl <sup>-</sup> (%) (m/v)
5	0,1
5	0,2
10	0,1
10	0,2

#### 4.2.3 Obtenção de diferentes frações de MoS<sub>2</sub> esfoliado

Como a dispersão estoque é composta por nanofolhas de MoS<sub>2</sub> esfoliado com uma variedade de tamanhos, tornasse necessária uma separação previa em função do tamanho das nanofolhas visando sua futura aplicação. Para isso, a dispersão estoque foi submetida a centrifugação em diferentes velocidades de rotação sendo, 2000, 4000, 6000, 8000, 10000, 12000 rotações por minuto por um período de 30 minutos. O intuito desta etapa é separar a dispersão em amostras com dimensões mais ou menos uniformes. Após cada

centrifugação o sobrenadante foi transferido para outro recipiente, enquanto que o precipitado foi redisperso para análises espectrofotométricas usando as técnicas de espectroscopia de absorção UV-Vis e espectroscopia Raman<sup>36</sup>.

### 4.3 Preparação do eletrodo modificado

A intensidade de corrente está diretamente relacionada com a área efetiva do eletrodo e da sua capacidade de transferência de elétrons. Desta forma a sensibilidade das técnicas voltamétricas podem ser melhoradas através de modificações na superfície dos eletrodos de trabalho. Essas modificações podem ser realizadas de diferentes maneiras, utilizando diversos tipos de materiais e/ou reagentes. Já os métodos podem ser classificados em quatro categorias, de acordo com as diferentes reações que ocorrem no interior ou na superfície de um eletrodo: (I) adsorção, (II) formação de ligação covalente, (III) polimerização eletroquímica e (IV) deposição eletroquímica. A fim de melhorar a seletividade e a intensidade da resposta eletroquímica na determinação de íons chumbo (II), são utilizados eletrodos modificados com os mais diversos tipos de materiais<sup>76</sup>.

O método de adsorção é o mais frequentemente empregado devido à sua facilidade de execução. Na sua forma mais simples, é despejado uma pequena quantidade de uma solução ou dispersão na superfície do eletrodo, o qual é deixado em repouso a temperatura ambiente ou sob aquecimento para permitir a evaporação do solvente. Após este período, uma película estável constituída apenas pelos compostos modificadores irá permanecer na superfície<sup>76</sup>. Outra técnica consiste na imersão do eletrodo na solução ou dispersão, o qual ficará completamente submerso e posteriormente exposto ao ar para remover a mistura e formar o filme.

A deposição eletroquímica ou eletrodeposição é um método conhecido e muito aplicado para produzir recobrimentos metálicos sobre suportes condutores. O processo envolve a redução dos íons metálicos presentes na solução eletrolítica, aplicando um potencial fixo por um tempo determinado (método potenciostático) ou realizando ciclos sucessivos de varredura de potencial (método potenciodinâmico).

A primeira etapa da eletrodeposição envolve a redução do íon metálico ( $M^+ + ne \rightarrow M$ ) na superfície do substrato (eletrodo de carbono ou algum outro eletrodo metálico) para formar ad-átomos ou átomos adsorvidos, que irão ocupar sítios energeticamente

favoráveis. Os próximos átomos reduzidos irão se depositar sobre esses primeiros, formando pequenos núcleos. Conforme mais átomos são depositados, esses núcleos irão crescendo em forma paralela ou perpendicular, gerando pequenas estruturas que adotam formatos mais definidos. A partir da formação de uma monocamada de metal, a eletrodeposição já não mais acontecerá sobre o substrato original, e sim sobre o próprio metal eletrodepositado<sup>77</sup>.

A eletrodeposição de ouro, amplamente utilizada na microeletrônica, vem sendo cada vez mais utilizada na modificação de eletrodos de carbono para aplicações analíticas<sup>78,79</sup>.

Neste trabalho foram utilizados eletrodos impressos de carbono (SPE) da marca DropSens (Metrohm) modelo 110. Esses eletrodos, são microcélulas eletroquímicas constituídas de uma placa de cerâmica contendo o eletrodo de trabalho (disco central de carbono de 4 mm de diâmetro), o contra-eletrodo (na forma de um semicírculo de carbono), e um eletrodo pseudo-referência de prata.

Primeiramente foi realizada uma eletrodeposição de ouro na superfície dos eletrodos SPE, seguido de uma deposição da dispersão de MoS<sub>2</sub>. Após secagem do eletrodo foi realizada uma segunda eletrodeposição de ouro com o intuito de gerar nanopartículas de ouro (AuNPs) sobre as folhas de MoS<sub>2</sub>. As etapas do procedimento são apresentadas na Figura 5 e detalhadas a continuação.



**Figura 5.** Esquema representativo das diferentes etapas da preparação do eletrodo modificado.

A primeira eletrodeposição de ouro foi realizada recobrendo o eletrodo com 50  $\mu\text{L}$  da solução de ácido cloroáurico 30  $\text{mmol L}^{-1}$  em solução eletrolítica de Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,1 mol

L<sup>-1</sup>. O eletrodo foi mantido na posição horizontal. Para promover a redução do ouro foi aplicado um potencial fixo de -0,6 V por um tempo de 600 segundos, após o qual o eletrodo foi lavado cuidadosamente com água ultrapura, e deixado em temperatura ambiente para secagem.

Na sequência, foi depositada uma alíquota de 5 µL da dispersão de MoS<sub>2</sub> 2D, resultante da centrifugação a 6000 rotações por minuto, sobre as estruturas de ouro formadas. Este volume foi depositado na forma de gotículas até o volume total ser utilizado. Para secagem, o eletrodo ficou em repouso por uma hora.

Antes de realizar a segunda eletrodeposição de ouro, foi realizado um pré tratamento eletroquímico, o qual consistiu de 10 ciclos voltamétricos na faixa de potencial de -0,2 V a 1,1 V em uma solução de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,5 mol L<sup>-1</sup>, com a finalidade de homogeneizar a superfície. As AuNPs foram eletrodepositadas realizando 5 ciclos consecutivos na faixa de potencial de 0,2 V a -0,6 V a uma velocidade de varredura de 200 mV s<sup>-1</sup>. Estas condições foram adaptadas da literatura<sup>80</sup>.

Os eletrodos modificados foram denominados da seguinte maneira: SPE (sem modificação), SPE/Au (com ouro eletrodepositado), SPE/Au/MoS<sub>2</sub> (com MoS<sub>2</sub> esfoliado adicionado sobre o ouro eletrodepositado), e SPE/Au/MoS<sub>2</sub>/AuNPs (com ouro eletrodepositado sobre o eletrodo SPE/Au/MoS<sub>2</sub>).

## **4.4 Métodos e técnicas utilizados na caracterização**

### *4.4.1 Espectroscopia UV-Vis*

A espectroscopia de absorção eletrônica UV-Vis é uma técnica analítica que determina as propriedades ópticas como transmitância, absorbância, refletância das amostras líquidas ou sólidas. Ela tem se mostrado na literatura como uma das técnicas chaves na caracterização de materiais bidimensionais (2D). Dado que os espectros fornecem certos parâmetros que podem ser correlacionados com as características estruturais e eletrônicas do material presente na dispersão.

Quando se tem soluções de sistemas moleculares, a interação do feixe de luz com as moléculas ou íons provoca majoritariamente o processo de absorção e como o

espalhamento é suficientemente fraco ele pode ser ignorado. Nestes casos, a equação 3 é utilizada. Onde a quantidade de luz absorvida depende da concentração ( $c$ ), o caminho óptico ( $b$ ), e o coeficiente de absorção ( $\alpha$ ). Nesse caso, a absorção é igual a extinção.

$$A = -\log T = \log \frac{P_0}{P} = abc \quad (\text{Equação 3})$$

Porém, há diferenças que devem ser consideradas em amostras em dispersões, especialmente quando os processos de espalhamento de luz, produzido pela interação do feixe com materiais sólidos 2D, tornam-se importantes<sup>81</sup>. Segundo Gustav Mie<sup>82</sup> em sistemas esféricos com dimensões da ordem ou maiores do que o comprimento de onda da radiação incidente, têm-se um coeficiente de extinção ( $\varepsilon$ ) que é a combinação dos coeficientes de absorção ( $\alpha$ ) e de espalhamento da radiação ( $\sigma$ ), como mostrado na Equação 4.

$$\varepsilon(\lambda) = \alpha(\lambda) + \sigma(\lambda) \quad (\text{Equação 4})$$

A intensidade da extinção da luz se relaciona com o coeficiente de extinção mediante a equação 5:

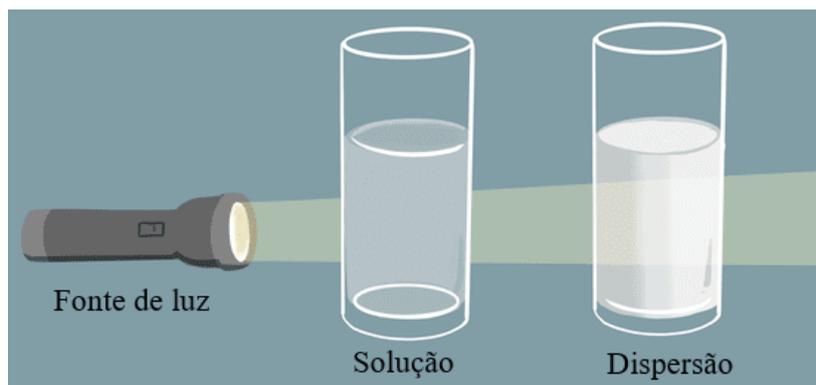
$$A = \log \frac{P_0}{P} = 0,43 N b \varepsilon \quad (\text{Equação 5})$$

Onde ( $P_0$ ) e ( $P$ ) são as intensidades da radiação eletromagnética incidentes e transmitida. ( $A$ ) é absorvância, a qual é definida como  $A = \log (P_0/P)$ ,  $N$  é a densidade de partícula e  $b$  o caminho óptico.

Por este motivo, os espectros obtidos de dispersões como por exemplo a dispersão de MoS<sub>2</sub> esfoliado, na qual as partículas presentes possuem tamanhos laterais  $> 50$  nm, o espectro é denominado de espectro de extinção e este carrega informações tanto da absorção como do espalhamento de luz como ilustrado na Figura 6.

Dessa forma, se o espectrofotômetro for configurado para o modo de transmissão, a extinção óptica medida ( $Ext$ ) deverá incluir tanto a contribuição da absorção como do espalhamento e a Equação 5 deve ser sutilmente modificada para a Equação 6:

$$Ext = -\log T = \log \frac{P_0}{P} = \varepsilon bc \quad (\text{Equação 6})$$

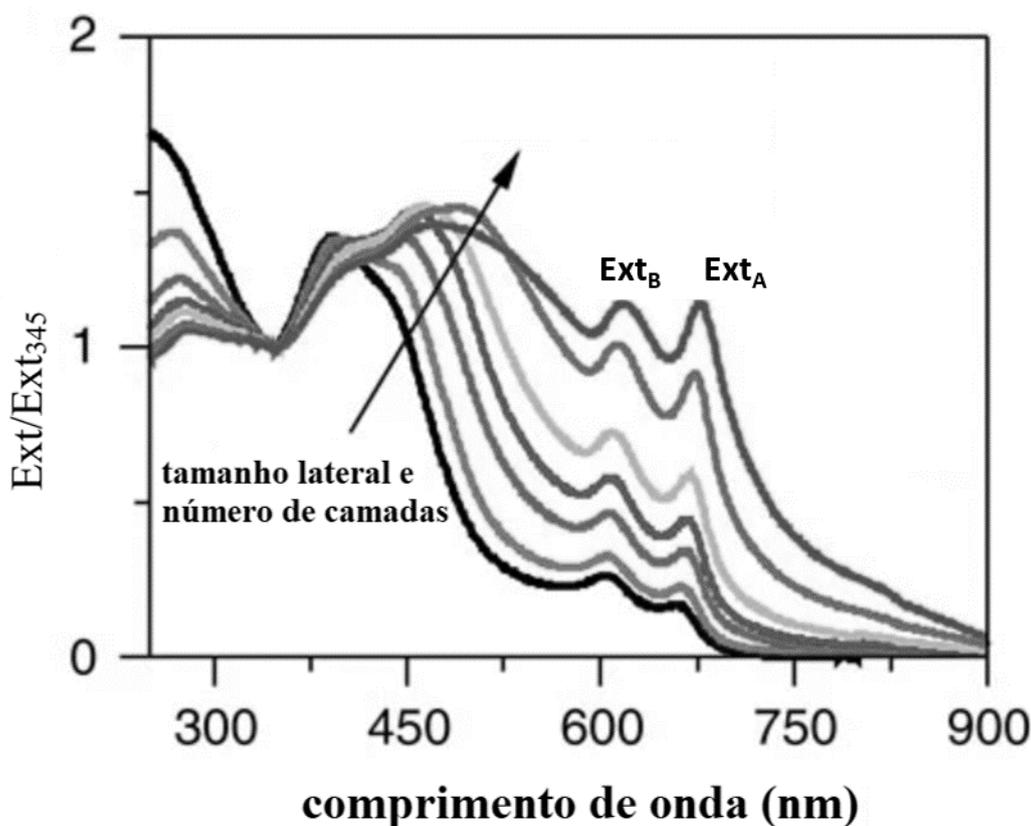


**Figura 6.** Representação dos fenômenos de absorção e espalhamento de luz presentes numa dispersão<sup>83</sup>.

Segundo Harvey e colaboradores<sup>84</sup>, o espalhamento de luz é um fenômeno onipresente nas dispersões, onde a falta de uniformidades locais no índice de refração provoca desvios na trajetória dos raios de luz incidente. O espalhamento de luz é geralmente elástico, isto é, a intensidade do feixe de luz modifica-se angularmente em relação ao detector quando o tamanho da partícula começa a ficar próximo ao comprimento de onda da luz incidente. Dessa maneira, a intensidade de espalhamento aumenta com o aumento do tamanho de partícula.

Backes e colaboradores<sup>85</sup> demonstraram que o tamanho e a espessura das nanofolhas de MoS<sub>2</sub> esfoliado em dispersões podem ser determinados considerando os efeitos de bordas e o confinamento quântico nos espectros ópticos. Para produzir dispersões com diferentes espessuras e distribuições de tamanho lateral de MoS<sub>2</sub>, esses autores utilizaram a técnica de centrifugação, através da qual obtiveram diferentes frações resultantes da aplicação de velocidades de rotação crescentes. Dessa forma, a primeira fração, a mais concentrada e contendo nanofolhas maiores, foi resultante da centrifugação à uma menor velocidade de rotação (500 rpm), e a última fração, a mais diluída e com camadas mais finas, foi obtida aplicando uma maior velocidade (5500 rpm). O resíduo sólido, recolhido após cada centrifugação, foi resuspenso em água para realizar a leitura no espectrofotômetro. A Figura 7 mostra os espectros obtidos, que foram normalizados com o valor mínimo de  $\lambda = 345$  nm. Eles são tratados como espectros de extinção e não de absorção, por tratar-se de dispersões e não soluções ( $T = 10^{-Ext}$ , onde T é a transmitância). Embora o espalhamento de luz esteja sempre presente, as informações codificadas em um espectro de absorção podem ser efetivamente extraídas do espectro de

extinção. Assim, o coeficiente de extinção,  $\epsilon$ , no  $\lambda = 345$  nm permite estimar a concentração do MoS<sub>2</sub> esfoliado disperso para dispersões de qualquer comprimento.



**Figura 7.** Espectros de extinção das diferentes frações de MoS<sub>2</sub> esfoliado, a direção da seta indica as frações mais diluídas, gráfico adaptado de Backes e colaboradores<sup>85</sup>.

Esses autores também encontraram que existe uma relação entre o comprimento lateral médio das nanofolhas de MoS<sub>2</sub>,  $L$ , com a razão entre o pico B ( $\lambda = 605$  nm) e o mínimo local a 345 nm,  $Ext_B/Ext_{345}$ . De acordo com a Equação 7, pode ser esperado que um aumento de  $L$  provoque um aumento de  $Ext_B/Ext_{345}$ , sendo assim esta relação pode ser usada para determinar o valor de  $L$ .

$$L_{(\mu m)} = \frac{3,5 \times Ext_B/Ext_{345 \text{ nm}} - 0,14}{11,5 - Ext_B/Ext_{345 \text{ nm}}} \quad (\text{Equação 7})$$

Outra relação de interesse, Equação 8, é encontrada quando se avalia a posição do pico A. Percebe-se que ela se desloca, sutilmente, com a variação da espessura da nanofolha no sistema esfoliado, ou seja, com o número de camadas. Como os espectros

de extinção para dispersões MoS<sub>2</sub> incluem uma contribuição de um fundo de espalhamento dependente do tamanho, o  $\lambda_A$  aumenta à medida que o número de camadas por nanofolha,  $n$ , aumenta. Assim, embora a equação seja precisa apenas para  $n < 10$ , essa não é uma limitação séria, pois o processo de exfoliação líquida, LPE, normalmente gera dispersões com  $n < 10$ . Além disso, as propriedades do MoS<sub>2</sub> tornam-se volumosas quando  $n$  se aproxima de 10.

$$n = 2,3 \times 10^{36} e^{-54,888/\lambda_A} \quad (\text{Equação 8})$$

Em resumo, uma análise detalhada do espectro de extinção das dispersões de MoS<sub>2</sub> esfoliado nos permitirá a obtenção de informações referentes ao tamanho lateral, espessura das camadas presente nos flocos e concentração.

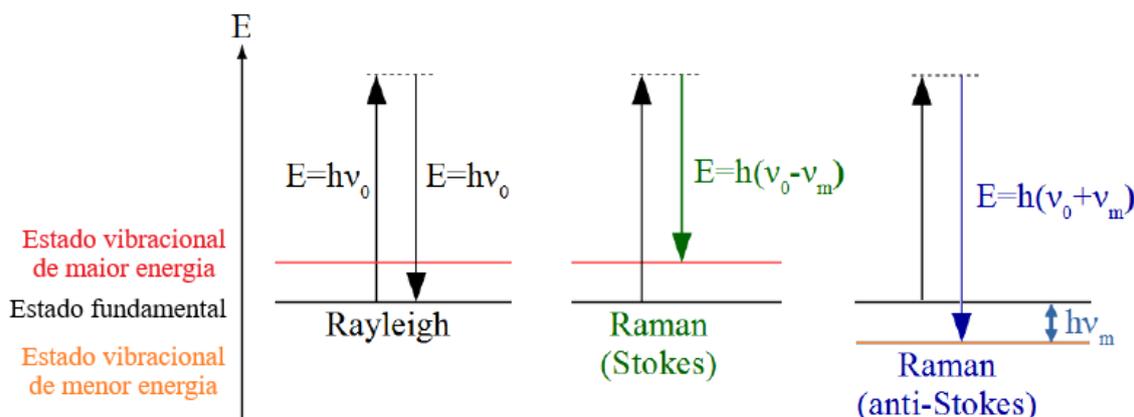
A caracterização da dispersão foi realizada por medidas espectrofotométricas na região do Ultravioleta e Visível na faixa de comprimento de onda de 800 a 300 nm, usando um espectrofotômetro UV-Vis da marca Varian Cary 50 Conc com cubetas de quartzo de caminho óptico igual a 1 cm.

#### 4.4.2 Espectroscopia Raman

A espectroscopia Raman permite estudar e caracterizar as propriedades vibracionais e eletrônicas dos nanomateriais, de forma rápida e não destrutiva. Ela é amplamente utilizada tanto em pesquisa numa escala laboratorial.

Quando as moléculas, que inicialmente se encontram em uma frequência de vibração inicial  $\nu_0$ , são excitadas pelos fótons incidentes, passam a um estado vibracional excitado, que após um curto período de tempo, decaem rapidamente liberando energia. O decaimento pode acontecer através de um processo elástico, isto é, quando o fóton incidente e o espalhado têm a mesma frequência, também conhecido como Espalhamento Rayleigh. Porém, quando as moléculas decaem para um estado vibracional diferente do inicial, acontece o espalhamento inelástico, que pode ser de dois tipos. No primeiro caso, se o estado final for de menor energia, um fóton de maior frequência será emitido ( $\nu_0 + \nu_m$ ) e o Espalhamento Raman é dito de anti-Stokes, onde  $\nu_m$  é a frequência da molécula. Por outro lado, se o estado final for de maior energia, o fóton emitido terá frequência

menor ( $\nu_0 - \nu_m$ ), no chamado Espalhamento Stokes<sup>86</sup>. A Figura 8 ilustra os tipos de espalhamentos.



**Figura 8.** Esquema mostrando as diferenças entre Espalhamento Rayleigh, Espalhamento Raman Stokes e Espalhamento Raman anti-Stokes), adaptado de Copetti<sup>86</sup>.

As linhas espectrais Raman de Stokes e anti-Stokes são extremadamente fracas. A intensidade total do feixe espalhado é aproximadamente 1/1000 da intensidade incidente, e destas apenas  $10^{-4}$  da intensidade espalhada está presente nas linhas Raman. Como resultado a intensidade Raman é menor que  $10^{-7}$  da intensidade do feixe incidente.

O efeito de espalhamento inelástico foi observado pela primeira vez pelo pesquisador indiano Chandrasekhara Venkata Raman no ano de 1923. Porém, somente com o surgimento do laser como uma fonte de intensidade de luz, coerente e monocromática, que as amplitudes do sinal Raman foram melhor detectadas. Assim surgiu o conceito de Espalhamento Raman Estimulado. Na espectroscopia Raman, costuma-se analisar as linhas de emissão correspondentes ao espalhamento Stokes, pois, estas costumam ser muito mais intensas que as anti-Stokes, devido aos estados vibracionais de menor energia serem bem mais povoados que os de maior energia. Por outro lado, as bandas anti-Stokes são mais adequadas para amostras fluorescentes, devido a fluorescência causar interferência nas bandas de Stokes.

Uma vibração é Raman ativa se uma das componentes do tensor de polarizabilidade variar durante o movimento vibratório. Na espectroscopia Raman, mede-se a intensidade do feixe espalhado em função do deslocamento ( $\nu_m$ ) de sua frequência em relação à frequência do feixe original. Entretanto, é usual expressar esse deslocamento

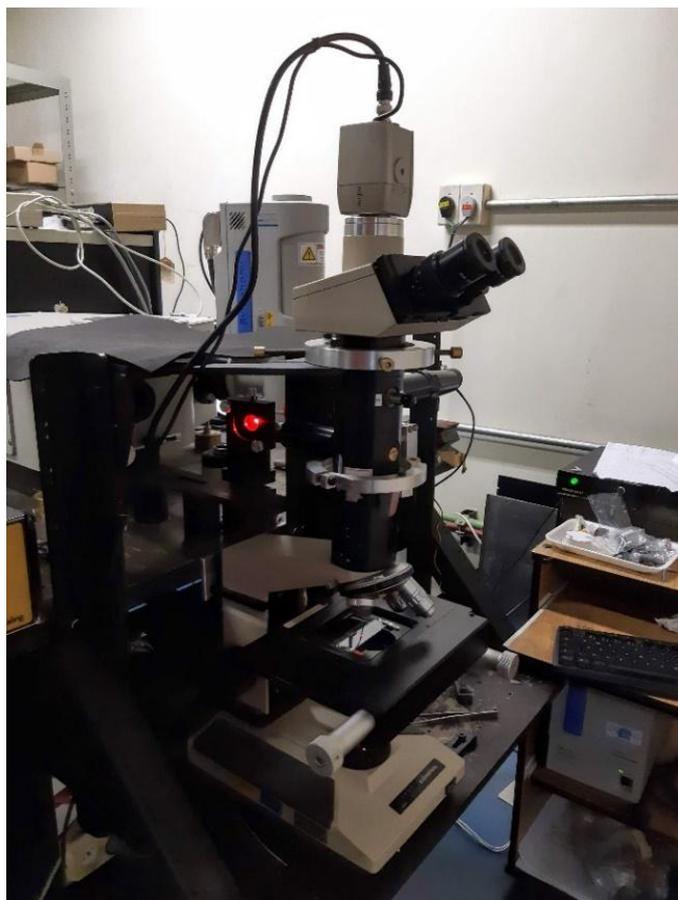
em termos do número de onda  $k$ , que está diretamente relacionado à frequência da seguinte forma:  $k = \frac{\nu_m}{C}$  em que  $C$  é o módulo da velocidade da luz. Por essa razão,  $\text{cm}^{-1}$  é a unidade comumente usada.

Uma mudança na polarizabilidade durante a vibração molecular é um requisito essencial para obter o espectro Raman da amostra<sup>87</sup>. As vibrações em rede podem ser classificadas com base na apresentação irreduzível do grupo de simetria dos cristais. No caso do dissulfeto de molibdênio, a célula unitária a nível volumoso consiste de duas unidades X-M-X com um total de seis átomos, o que sugere que existem 18 modos de fônons (3 acústico e 15 modos ópticos). Ele pertence ao grupo pontual  $D_{6h}$ , as vibrações da rede podem ser expressas pelas representações irreduzíveis como se segue:

$$\Gamma \equiv A_{1g} \oplus 2A_{2u} \oplus 2B_{2g} \oplus B_{1u} \oplus E_{1g} \oplus 2E_{1u} \oplus 2E_{2g} \oplus E_{2u}$$

Onde os modos  $A_{1g}$ ,  $E_{1g}$  e os dois  $E_{2g}$  são ativos no Raman. Os modos  $A_{2u}$  e  $E_{1u}$  são modos acústicos ativos na região do infravermelho, já os modos  $B_{2g}$ ,  $B_{1u}$  e  $E_{2u}$  são inativos (silenciosos) referentes a fônons.

Os espectros Raman analisados nesta dissertação foram obtidos utilizando uma fonte laser de He-Ne (comprimento de onda 633,8 nm) com potência de 10 mW como fonte de excitação, acoplado a um microscópio Olympus magnificação de 50x para focalizar o feixe do laser. O espectrômetro utilizado é um Horiba-Jobin Yvon modelo iHR320, com detector refrigerado a nitrogênio líquido, cuja fotografia é mostrada na Figura 9.



**Figura 9.** Sistema Raman Horiba-Jobin Yvon modelo iHR320.

#### *4.4.3 Microscopia Eletrônica*

A microscopia eletrônica de varredura (MEV) fornece informações sobre a morfologia do material. Além disso, através da espectroscopia de raios X por dispersão de energia (EDX ou EDS) é possível obter a nível semi-quantitativo a composição química elementar e também mapear a presença deles em determinadas regiões da amostra.

Imagens de microscopia do material sintetizado neste trabalho foram registrados mediante o microscópio eletrônico de varredura marca Zeiss modelo EVO MA10, usando voltagem de 10 a 20 kV, corrente de filamento de 2.72 A e detector secundário e retroespalhado. As amostras em pó foram fixadas na superfície de um *stub* (porta amostra de alumínio), com auxílio de uma fita de carbono dupla face, e recobertas com uma fina camada de ouro em algumas delas.

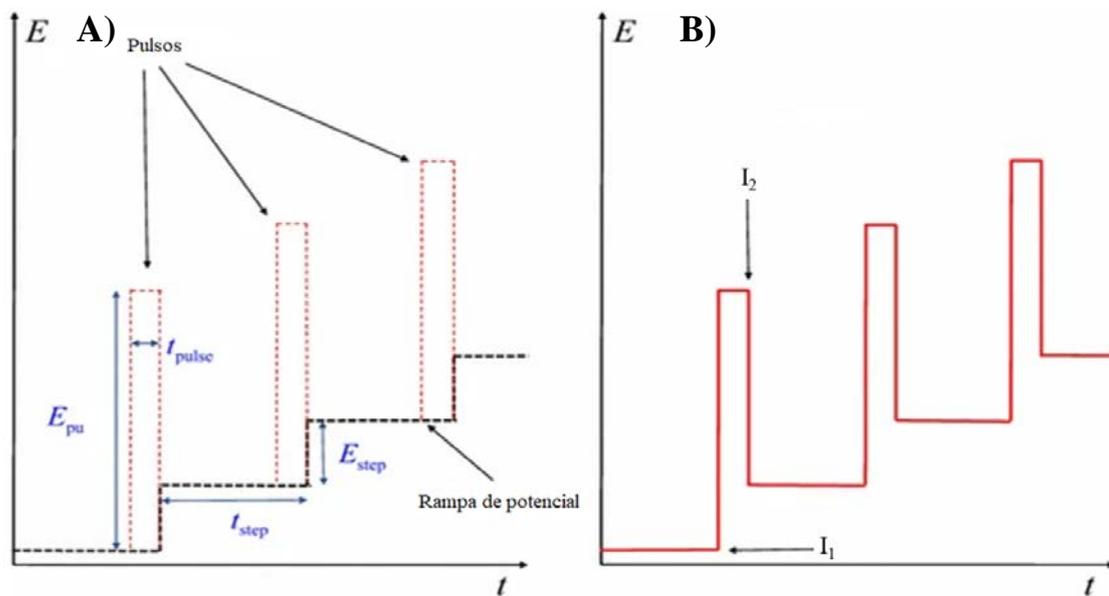
#### 4.4.4 Voltametria de redissolução anódica com pulso diferencial

A voltametria de redissolução anódica (ASV) é uma técnica eletroanalítica extremamente sensível, utilizada na determinação de espécies químicas a nível de traço. Ela inclui duas etapas principais: a de pré-concentração e a de dissolução.

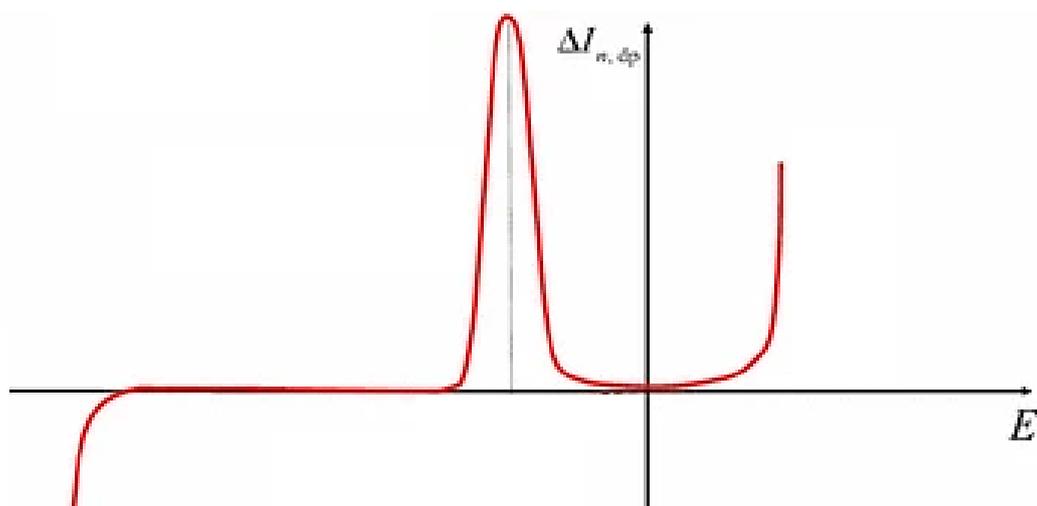
A etapa de pré-concentração envolve a deposição ou adsorção do analito na superfície do eletrodo de trabalho. Para o efeito é aplicado um potencial constante, suficientemente negativo, para promover a redução dos cátions metálicos, por um tempo que pode variar de poucos segundos até alguns minutos, dependendo da sensibilidade e da estabilidade da resposta analítica. Esta etapa de acumulação é a responsável pelo aumento significativo da sensibilidade da técnica.

Após alguns segundos em repouso, é realizada a etapa de pré-concentração, a qual consiste em aplicar uma varredura de potencial na direção anódica para reoxidar os metais. A posição e intensidade do pico resultante é característico da espécie em análise, e depende do material no qual o eletrodo é constituído e/ou modificado e da solução eletrolítica. Nesta etapa são frequentemente utilizadas as técnicas de voltametria de pulso diferencial ou voltametria de onda quadrada.

A voltametria de pulso diferencial (DPV) é a técnica mais utilizada na etapa de redissolução. A Figura 10 mostra uma representação de como é aplicado o potencial em função do tempo na DPV. O sinal de excitação corresponde a uma rampa de potencial linearmente crescente em função do tempo ( $E$  versus  $t$ ), sobre a qual é aplicado um pulso de potencial de amplitude entre 10 a 100 mV ( $E_{pu}$ ) durante 50 a 60 ms ( $t_{pulse}$ ). A corrente é mensurada antes da aplicação do pulso no ponto ( $I_1$ ) e outro no final da aplicação  $I_2$ . O voltamograma resultante consiste em picos de corrente ( $\Delta I = I_2 - I_1$ ) cuja intensidade é proporcional a concentração do analito. Desta forma, a contribuição da corrente capacitiva é compensada, aumentando a razão  $\frac{I_f}{I_c}$  (corrente faradaica/corrente capacitiva), aumentando a sensibilidade da técnica. Na Figura 11 pode ser observado o perfil de um voltamograma típico.



**Figura 10.** A) Representação do sinal de excitação em DPV mostrando a combinação entre a rampa de potencial, e os períodos de pulso com amplitudes constante. B)  $I_1$  e  $I_2$  são os locais de amostragem da corrente antes e após o pulso, respectivamente, adaptado de Scholz<sup>88</sup>.



**Figura 11.** Voltamograma típico resultante da voltametria de pulso diferencial, adaptado de Scholz<sup>88</sup>.

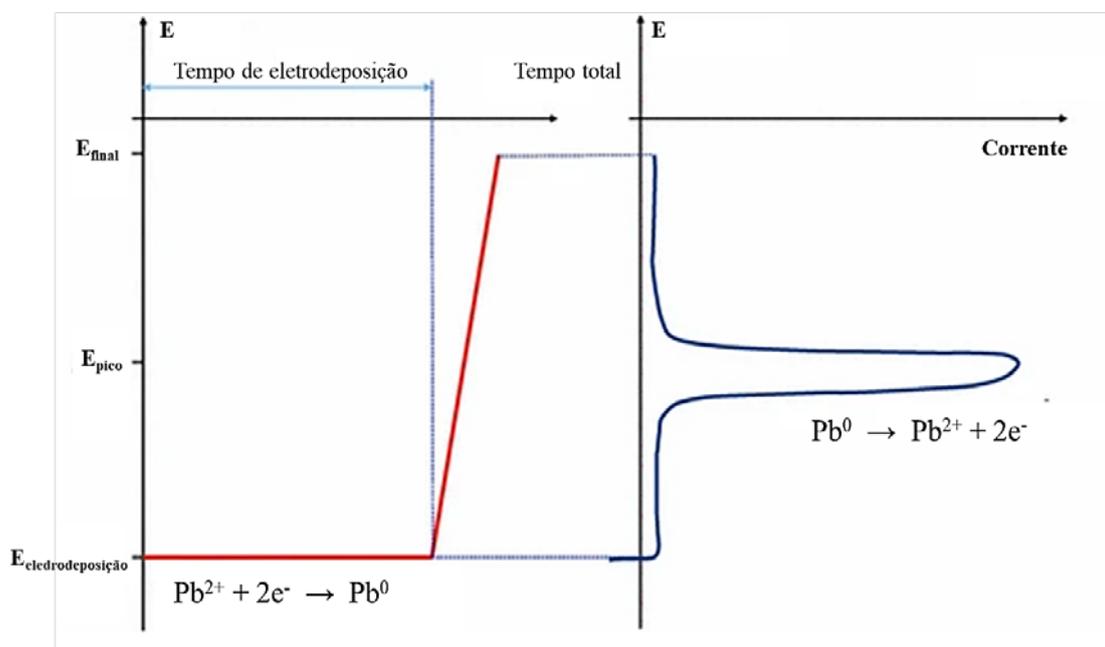
A área do pico está derivada da Equação 9<sup>76,88,89</sup>.

$$i_p = \frac{nFAD^{1/2}c}{\sqrt{\pi t_m}} \left( \frac{1 - \sigma}{1 + \sigma} \right) \quad (\text{Equação 9})$$

Onde:

- $i_p$ = corrente do pico ( $\mu\text{A}$ )
- $n$ = número de eletros da reação redox
- $F$ = constante de Faraday (coulombs)
- $A$ = área do eletrodo ( $\text{cm}^2$ )
- $t_m$ = tempo entre as amostragens de corrente (s)
- $D$ = coeficiente de difusão ( $\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$ )
- $c$ = concentração do analito ( $\text{mmol L}^{-1}$ )
- $\sigma = e^{(nFE_{pu}/2RT)}$
- $E_{pu}$ = amplitude do pulso

A Figura 12 mostra uma representação esquemática das etapas envolvidas na voltametria de redissolução anódica com pulso diferencial (DP-ASV).



**Figura 12.** Esquema mostrando as etapas de pré-concentração e redissolução na determinação de íons chumbo por DP-ASV, adaptado de Scholz<sup>88</sup>.

As medidas eletroquímicas foram realizadas utilizando o  $\mu\text{Stat 400}$  Bipotenciostato/Galvanostato da marca DropSens (Metrohm) controlado pelo software

DropView 8400, Figura 13. Além do potenciostato da marca Autolab (modelo PGSTAT128N) controlado pelo software NOVA 2.0.1.



**Figura 13.** Esquema de montagem efetuado para as determinações voltamétricas.

#### 4.5 Desenho experimental

O desenho experimental foi utilizado com o intuito de estudar os efeitos do tempo de pré-concentração, da velocidade de varredura e da amplitude de pulso, no sinal analítico. Um dos desenhos experimentais mais usados para o ajuste de funções quadráticas é o Composto Central<sup>60,90-92</sup>. Para a otimização foi utilizado o Software MODDE V.12 (Umetrics, Umea, Suécia). As variáveis (fatores) otimizadas estão descritas na Tabela 4.

**Tabela 4.** Fatores selecionados para realização do desenho experimental.

Variável	Abreviação	Unidades	Intervalo
Tempo de eletrodeposição	ExpT	s	60 – 150
Velocidade de varredura	ScrV	mV s <sup>-1</sup>	28 – 52
Amplitude de pulso	Epu	mV	26 – 74

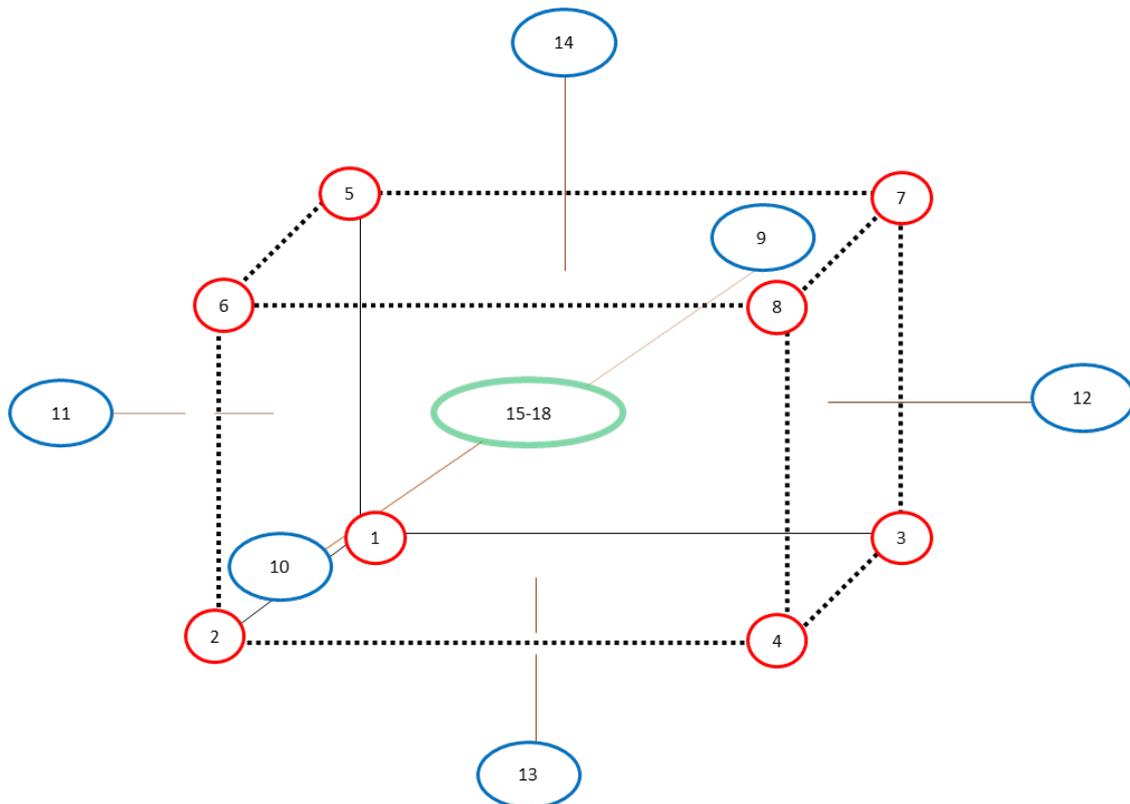
Tabela 5 mostra a configuração do desenho experimental. As variáveis foram testadas em 2 níveis diferentes, organizados em um planejamento composto central  $2^3$ . Foram realizados 18 experimentos em duplicata e de forma aleatória para minimizar o efeito de variáveis não controladas. Os mesmos foram classificados para comporem o planejamento composto central da seguinte forma:

- Pontos de vértice: experimentos 1 a 8, normalizadas entre -1 e +1.
- Pontos axiais ou estrela: experimentos 9 a 14, normalizados entre  $-\sqrt{2}$  e  $+\sqrt{2}$ .
- Ponto central: experimentos 15 a 18 correspondem as quatro réplicas no ponto central, normalizado em 0.

Na Figura 14, é possível observar a região espacial contemplada pelos experimentos realizados.

**Tabela 5.** Planejamento composto central para 3 variáveis.

Experimento	ExpT	Normalizado	ScrV	Normalizado	Epu	Normalizado
1	60	-1	28	-1	26	-1
2	150	1	28	-1	26	-1
3	60	-1	52	1	26	-1
4	150	1	52	1	26	-1
5	60	-1	28	-1	74	1
6	150	1	28	-1	74	1
7	60	-1	52	1	74	1
8	150	1	52	1	74	1
9	30	$-\sqrt{2}$	40	0	50	0
10	180	$\sqrt{2}$	40	0	50	0
11	105	0	20	$-\sqrt{2}$	50	0
12	105	0	60	$\sqrt{2}$	50	0
13	105	0	40	0	10	$-\sqrt{2}$
14	105	0	40	0	90	$\sqrt{2}$
15	105	0	40	0	50	0
16	105	0	40	0	50	0
17	105	0	40	0	50	0
18	105	0	40	0	50	0



**Figura 14.** Região do espaço contemplada pelos experimentos do planejamento composto central. Os vértices do cubo representam os experimentos 1 a 8, as elipses azuis representam os pontos axiais, experimentos 9 a 14 e a elipse verde representa as réplicas do ponto central referente aos experimentos de 15 a 18.

#### 4.6 Tratamento estatístico dos dados

Nesta dissertação foram utilizados métodos “não supervisionados” de reconhecimento de padrões, como a análise por agrupamentos hierárquicos (HCA) e a análise por componentes principais (PCA), na identificação das melhores condições de esfoliação do MoS<sub>2</sub>.

HCA é um método de reconhecimento de padrões, adequado para descobrir e identificar objetos próximos do espaço experimental como uma representação de sua similaridade. Enquanto que o PCA é um método estatístico multivariado utilizado para projetar os dados em um espaço de dimensão menor. A dimensionalidade do conjunto de dados é reduzida sem que as relações entre as amostras sejam afetadas, resultando em informações separadas e ampliadas, o que favorece sua visualização e interpretação<sup>93</sup>.

As dispersões de MoS<sub>2</sub>, preparadas pela adição inicial de 10 mg mL<sup>-1</sup> de MoS<sub>2</sub> em solução aquosa de 0,2% do SiPy<sup>+</sup>Cl<sup>-</sup> após às 24 horas de sonicação, foram centrifugadas a diferentes velocidades (2000, 4000, 6000, 8000, 10000, e 12000 rotações por minuto). O método de HCA foi aplicado nos espectros de absorção UV-Vis das amostras, utilizando a distância euclidiana e o método de Ward mediante o programa ChemoStat<sup>94</sup>. A PCA foi realizada na opção "*Meancenter*", para centrar os dados na média.

#### **4.7 Outros equipamentos**

Para centrifugação foi utilizada a micro centrífuga Eppendorf<sup>®</sup> Minispin<sup>®</sup> Plus com velocidades de até 12000 rotações por minuto (RCF<sub>máx</sub>: 12,100 x g). Para esfoliação do MoS<sub>2</sub> foi empregado um banho ultrassom USC-1450 da marca Unique, com potência ultrassônica de 135 Watts RMS, frequência igual a 25 kHz, e capacidade de 2,8 litros. Nas análises voltamétricas foi utilizado um agitador magnético IKA HRT 8068 Color Squid com capacidade de agitação variando de 0 a 1500 rotações por minuto.

#### **4.8 Softwares utilizados no tratamento de dados**

Foram usados os programas ChemoStat<sup>94</sup>, e o programa livre GNU Octave escrito por John W. Eaton<sup>95</sup>.

## 5 Resultados e discussão

### 5.1 Processo de esfoliação em fase líquida do MoS<sub>2</sub>

#### 5.1.1 Ajuste das condições experimentais

A esfoliação em fase líquida (LPE) foi realizada utilizando banho de ultrassom. Para tal foram testados dois banhos, um de menor frequência (25 kHz) que apresenta uma baixa densidade de cavitação e penetração, porém com implosões de alta energia e outro de maior frequência (40 kHz) que oferece uma alta densidade de penetração, e cavitação com implosões de média energia. Além de diferentes banhos, as amostras foram submetidas a diferentes tempos de sonicação que variaram entre 2 e 24 horas.

As amostras resultantes do processo de esfoliação, utilizando o banho ultrassom de 25 kHz, nos tempos de sonicação abaixo de 12 horas, não apresentaram a formação de dispersão e todo o MoS<sub>2</sub> volumoso adicionado se depositou no fundo do frasco após as 12 horas em repouso, ou seja, não ocorreu esfoliação. Nos tempos de sonicação acima de 12 horas ocorre a formação da dispersão, porém os resultados não são comparáveis aos obtidos quando se utiliza um banho de 40 kHz.

Acredita-se que, mesmo com uma menor energia de implosão, o banho de 40 kHz forneceu a energia suficiente para romper as interações intermoleculares existentes entre as lamelas de MoS<sub>2</sub>. Além disso o banho ultrassom de 40 kHz apresenta uma maior densidade de implosões com bolhas de menor tamanho se comparado ao de 25 kHz, sendo que estas bolhas são pequenas o suficiente para penetrar entre as camadas e separá-las via cavitação.

Em relação às concentrações de polímero (m/v) e quantidade inicial de MoS<sub>2</sub> a combinação 10 mg mL<sup>-1</sup> de MoS<sub>2</sub> com 0,2% de SiPy<sup>+</sup>Cl<sup>-</sup> foi selecionada como ótima devido esta combinação apresentar uma menor quantidade de material não esfoliado no fundo do béquer, sendo atribuído a uma maior capacidade de esfoliação e estabilização das folhas de MoS<sub>2</sub> esfoliado.

Dessa forma, para o processo de esfoliação em fase líquida foram escolhidos o banho de 40 kHz, concentração inicial de MoS<sub>2</sub> de 10 mg mL<sup>-1</sup>, concentração do polímero

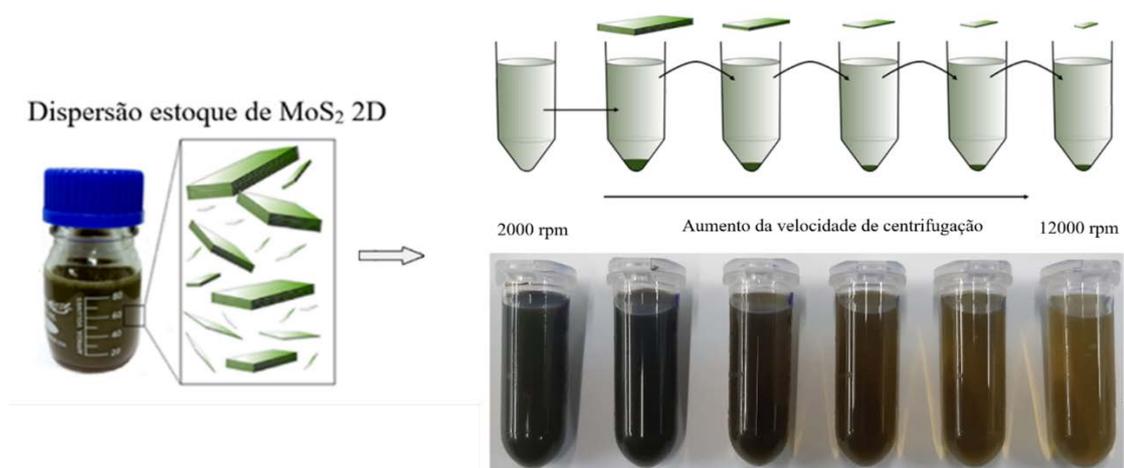
$\text{SiPy}^+\text{Cl}^-$  igual 0,2% e um tempo de sonicação de 24 horas pois nestas condições se tem uma maior quantidade do  $\text{MoS}_2$  esfoliado. Na Figura 15, é mostrado o esquema de montagem das amostras no banho de ultrassom.



**Figura 15.** Esquema ilustrativo da montagem do sistema para LPE, adaptado de Backes e colaboradores<sup>36</sup>.

### 5.1.2 Seleção de tamanho das dispersões de $\text{MoS}_2$ esfoliado

Após às 24 horas de banho ultrassom operando em 40 kHz, a dispersão de  $\text{MoS}_2$  ficou em repouso durante 12 horas, para que as partículas não esfoliadas decantassem lentamente para o fundo do recipiente, evitando assim, o arraste do material esfoliado pelas partículas grandes durante a centrifugação. O líquido sobrenadante foi coletado e nomeado de dispersão estoque de  $\text{MoS}_2$  2D, composta por nanofolhas com tamanhos aleatórios. Para separação por tamanho, alíquotas da dispersão estoque foram submetidas a diferentes velocidades de centrifugação, 2000, 4000, 6000, 8000, 10000 e 12000 rotações por minuto. A Figura 16 mostra um esquema ilustrativo das etapas envolvidas no processo de separação por centrifugação, as dispersões resultantes foram avaliadas por espectroscopia de absorção UV-Vis.



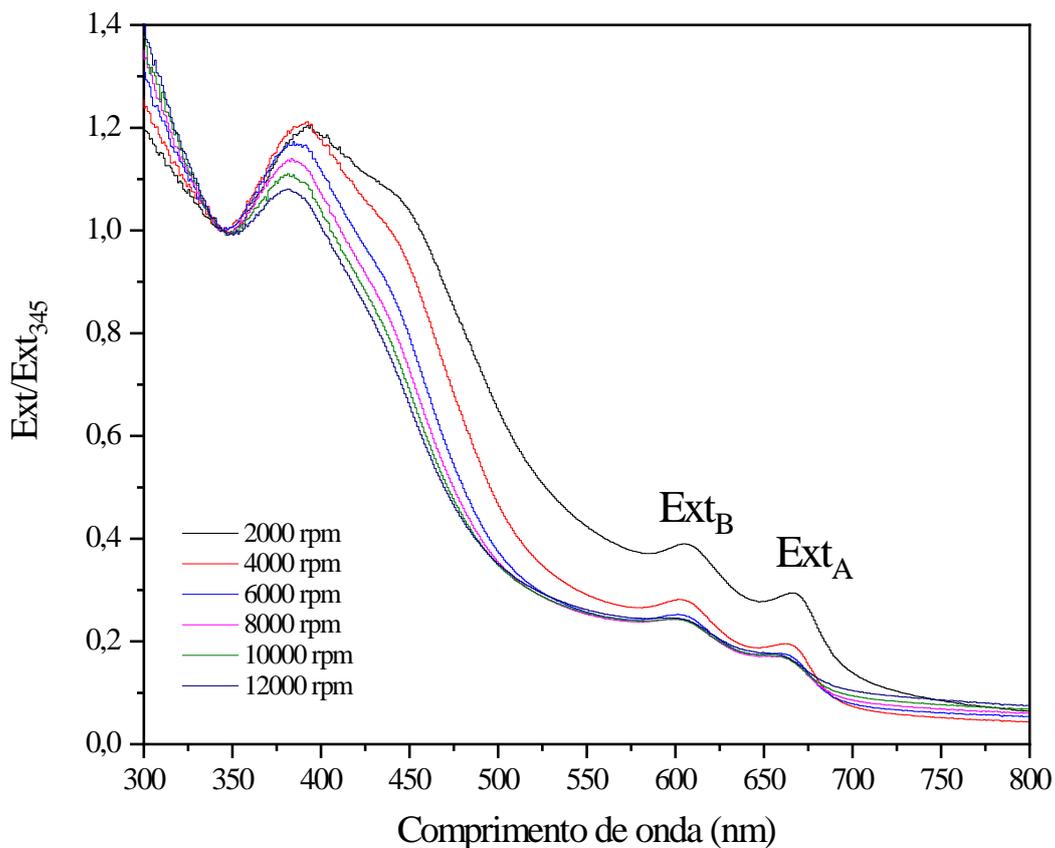
**Figura 16.** Esquema ilustrativo das etapas do processo de separação por centrifugação.

Após cada etapa de centrifugação sobrenadante passa para próxima etapa e o precipitado é redisperso em água. A fotografia embaixo mostra as diferentes amostras obtidas em função das velocidades de centrifugação trabalhadas, adaptado de Backes e colaboradores<sup>36</sup>.

## 5.2 Espectroscopia de Absorção UV-Vis

Como os espectros de extinção UV-Vis apresentam informações tanto da absorção como do espalhamento de luz é possível obter informações sobre a concentração e dimensionalidade do MoS<sub>2</sub> esfoliado presente nas dispersões. Os espectros obtidos são apresentados na Figura 17, nos quais podem ser observados as bandas características do MoS<sub>2</sub> esfoliado, os excitons A e B situados em aproximadamente 670 e 610 nm, respectivamente. Além disso, também está presente um pico alargado próximo a 450 nm atribuído aos excitons C e D, que diminui de intensidade nas frações recolhidas a maior velocidade de rotação. Já o MoS<sub>2</sub> volumoso não apresenta bandas de absorção e, portanto, não estará representado junto dos espectros das amostras esfoliadas.

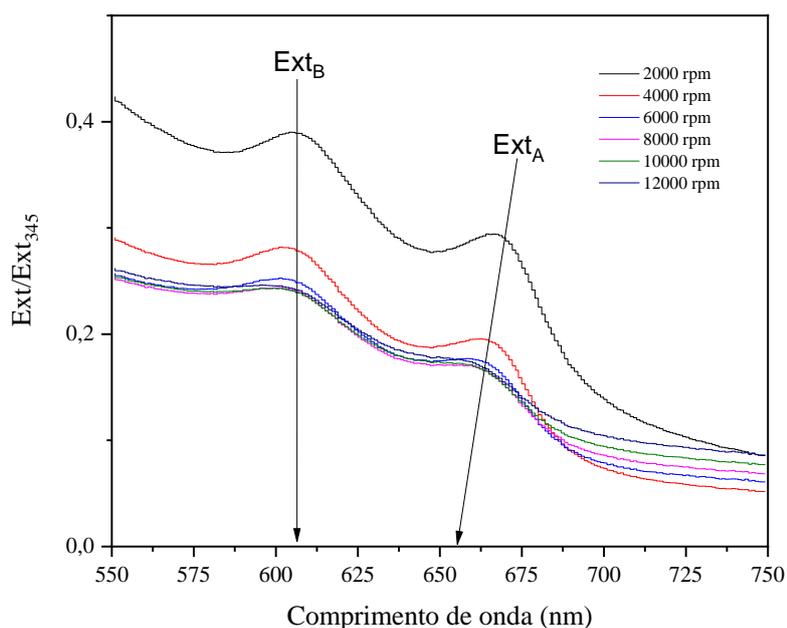
O polímero SiPy<sup>+</sup>Cl<sup>-</sup> não apresenta bandas na região estudada. De acordo com Magosso e colaboradores<sup>74</sup>, SiPy<sup>+</sup>Cl<sup>-</sup> apresenta duas bandas, uma a 254 nm e outra a 224 nm, referentes as transições  $\pi$ - $\pi^*$  do anel piridínico, e as transições de empilhamento  $\pi$ - $\pi^*$ , respectivamente.



**Figura 17.** Espectros de absorção (região 300 a 800 nm) normalizados em 345 nm das amostras obtidas após diferentes velocidades de centrifugação.

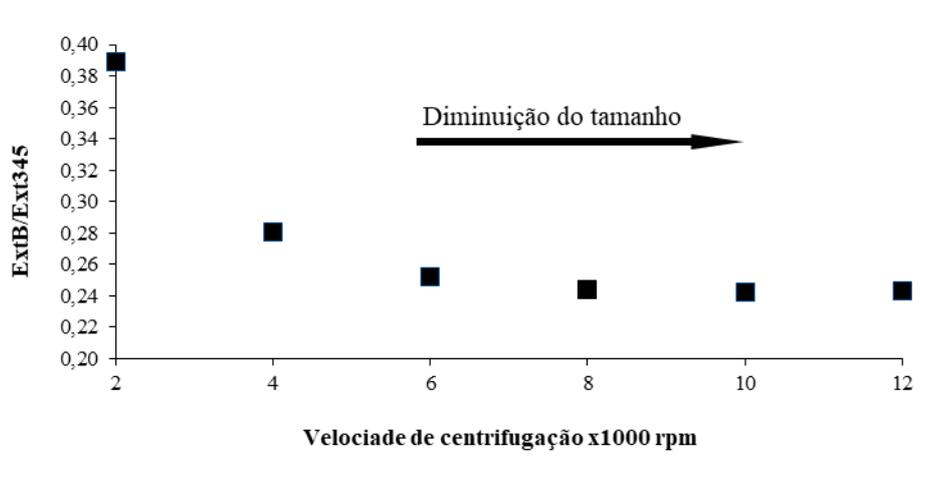
Seguindo o trabalho de Backes e colaboradores<sup>85</sup> os espectros foram normalizados em relação ao mínimo local a 345 nm, pois este comprimento de onda é governado pelo processo de absorção, ou seja, é uma região do espectro onde não ocorrem variações espectrais, decorrentes do fenômeno de espalhamento de luz, dependentes das dimensões das partículas de MoS<sub>2</sub> esfoliado.

Restringindo o comprimento de onda entre 550 e 750 nm, Figura 18, é possível observar duas tendências nos espectros de extinção das amostras submetidas a diferentes velocidades de centrifugação.



**Figura 18.** Espectros de absorção (região de 550 a 750 nm) normalizados em 345 nm das amostras obtidas após diferentes velocidades de centrifugação. Ext<sub>B</sub> indica à tendência da intensidade do pico referente ao exciton B e Ext<sub>A</sub> indica à tendência da posição do pico referente ao exciton A.

A Figura 19 mostra uma tendência da diminuição da relação Ext<sub>B</sub>/Ext<sub>345</sub> conforme aumenta a velocidade de centrifugação. Assim, com o aumento da velocidade podem-se obter frações de MoS<sub>2</sub> esfoliado com menor tamanho das nanofolhas.



**Figura 19.** Gráfico da razão Ext<sub>B</sub>/Ext<sub>345</sub> em função da velocidade de centrifugação.

O tamanho lateral médio ( $L$ ) das nanofolhas de MoS<sub>2</sub> nas diferentes amostras, foram calculados utilizando a Equação 7, os resultados são apresentados na Tabela 6. Como pode ser observado, quanto maior a velocidade de rotação menor o tamanho lateral das nanofolhas, condizente com o fato de que nanofolhas menores apresentam maior dificuldade para sedimentar. É importante destacar que a principal causa de agregação são as forças atrativas de Van der Waals entre as partículas e uma forma de prevenir está relacionado à afinidade da partícula com o solvente, neste caso pela presença do polímero SiPy<sup>+</sup>Cl<sup>-</sup>.

$$L_{(\mu m)} = \frac{3,5 \times Ext_B / Ext_{345} - 0,14}{11,5 - Ext_B / Ext_{345}} \quad (\text{Equação 7})$$

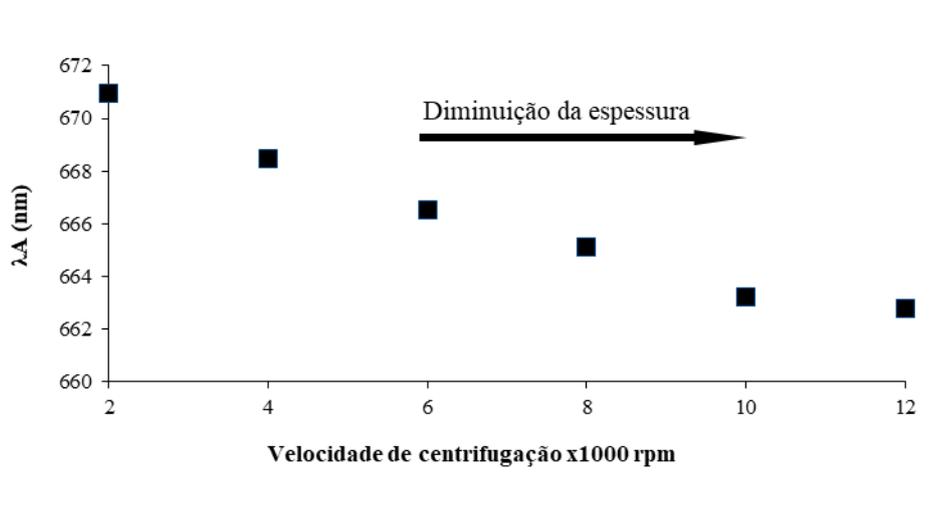
**Tabela 6.** Velocidades de centrifugação versus Tamanho lateral.

<b>Velocidade de centrifugação</b>	<b>Tamanho lateral (<math>L</math>)</b>
<b>(rpm)</b>	<b>(nm)</b>
2000	110
4000	75
6000	66
8000	64
10000	63
12000	63

Como mostrado na Figura 18, as amostras apresentam um ligeiro deslocamento do exciton A, Ext<sub>A</sub>, que pode ser atribuído ao fundo de espalhamento de luz presente nas dispersões de MoS<sub>2</sub> esfoliado. Como essa contribuição depende do tamanho das nanofolhas, é possível supor que o efeito será menor nas frações com menor valor de  $L$ , obtidas a maiores velocidades de rotação, corroborando com os resultados reportados por Backes e colaboradores<sup>85</sup>. O gráfico de comprimento de onda ( $\lambda_A$ ) versus velocidade de centrifugação, Figura 20, mostra uma relação quase linear. Assim, é possível estimar o número de camadas ( $n$ ) a partir do valor de  $\lambda_A$ , usando a Equação 8.

$$n = 2,3 \times 10^{36} e^{-54,888/\lambda_A} \quad (\text{Equação 8})$$

Os valores calculados do número de camadas ( $n$ ) são apresentados na Tabela 7. A partir destes resultados, pode-se observar que a medida em que a velocidade de centrifugação aumenta o número de camadas ( $n$ ) diminui. Dessa forma, as amostras recolhidas a maiores velocidades de rotação além de menor tamanho lateral de MoS<sub>2</sub> esfoliado também apresentam menor espessura.



**Figura 20.** Gráfico que relaciona a posição do exciton Ext<sub>A</sub> ( $\lambda_A$ ) com a velocidade de centrifugação.

**Tabela 7.** Número de camadas ( $n$ ) calculadas utilizando informações do espectro de extinção.

Velocidade de centrifugação (rpm)	Número de camadas ( $n$ )
2000	7
4000	5
6000	4
8000	3
10000	2
12000	2

De acordo com Backes e colaboradores<sup>85</sup> também é possível determinar, a partir do espectro de extinção, a concentração de MoS<sub>2</sub> esfoliado disperso de cada amostra separada pela centrifugação, a partir da expressão  $Ext = \epsilon bc$ . Na Tabela 8 estão descritas as concentrações calculadas a partir das intensidades de pico do Ext<sub>A</sub> e o  $\epsilon$ , determinado ao comprimento de onda de 345 nm, possui um valor de  $\langle \epsilon \rangle \approx 69 \text{ mL mg}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ .

**Tabela 8.** Concentrações de MoS<sub>2</sub> esfoliado após cada etapa de centrifugação em diferentes velocidades.

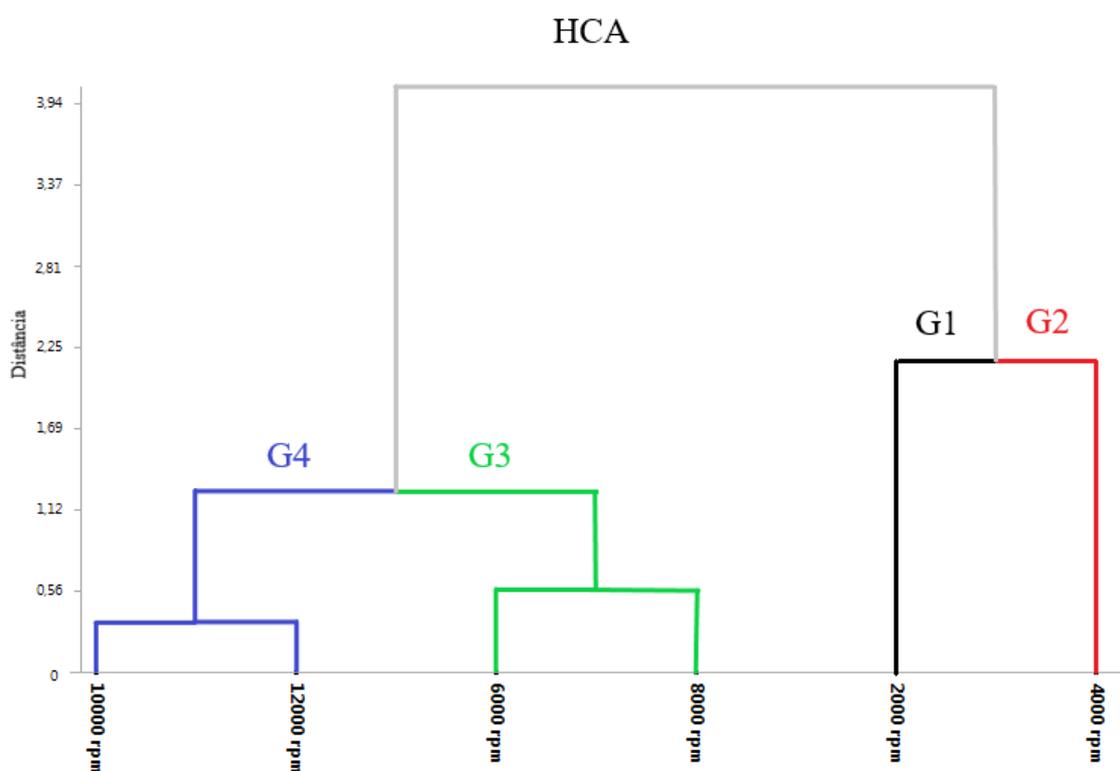
Velocidade de centrifugação (rpm)	Concentração de MoS <sub>2</sub> (mg mL <sup>-1</sup> )
2000	0,015
4000	0,013
6000	0,012
8000	0,011
10000	0,011
12000	0,011

Os parâmetros ( $L$ ), ( $n$ ), e concentração de MoS<sub>2</sub> esfoliado em cada amostra separada pela centrifugação mostram certas tendências úteis na caracterização do material esfoliado. Mas para determinar a velocidade de centrifugação ótima torna-se necessário utilizar ferramentas capazes de elucidar qual a melhor fração baseada em parâmetros analíticos para isso os métodos “não supervisionados” de reconhecimento de padrões mostram-se ideais.

### 5.2.1 HCA e PCA

A partir dos espectros medidos por espectroscopia de absorção UV-Vis nas diferentes amostras, e utilizando o software ChemoStat<sup>®</sup>, foi possível realizar uma análise exploratória multivariada, utilizando HCA e PCA com o objetivo de investigar algumas semelhanças e diferenças entre elas. A Figura 21 mostra o dendograma obtido por HCA dos dados espectrais, que resultou na formação de 4 grupos distintos. Esses grupos se

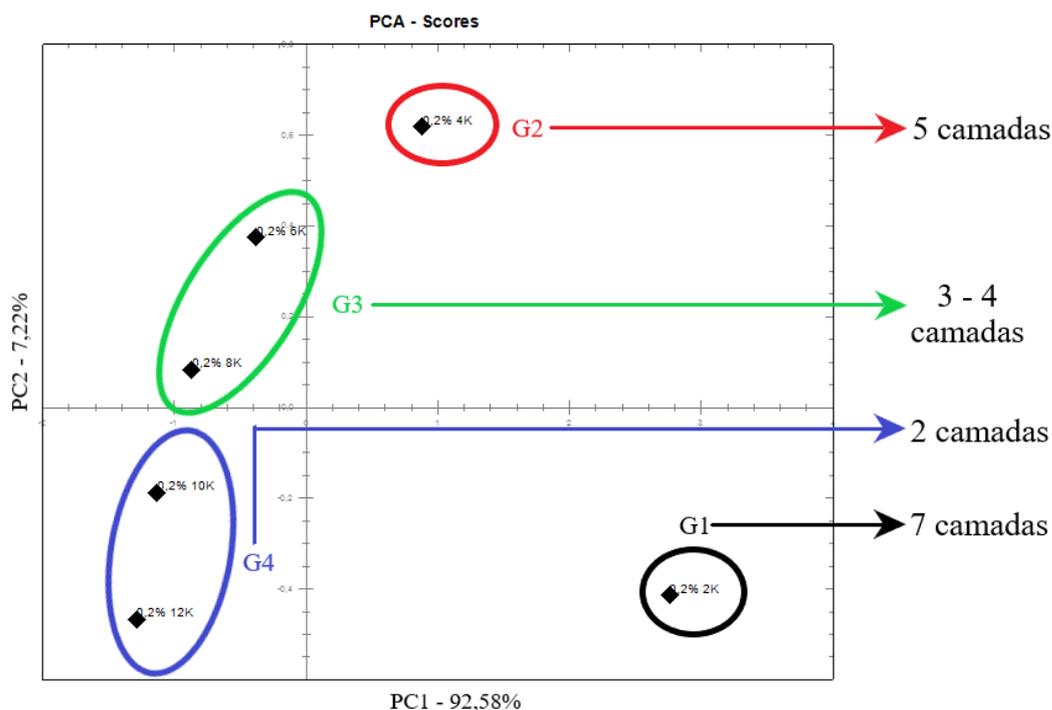
formaram em função, principalmente, do aumento da espessura do MoS<sub>2</sub> esfoliado presente na dispersão. O primeiro grupo contém as amostras em que a dispersão é constituída por nanofolhas com 7 camadas de espessura. O segundo grupo é formado pelas amostras com espessura intermediária, igual 5 camadas. O terceiro grupo de amostras com espessura variando entre 3 e 4 camadas. O quarto grupo representa a dispersão composta por MoS<sub>2</sub> esfoliado com o menor número de camadas, quando submetido a uma centrifugação de 12000 rotações por minuto, foi possível alcançar um valor igual a duas camadas.



**Figura 21.** Dendrograma obtido a partir da análise hierárquica de cluster usando o conjunto de dados espectrais por HCA, representando os diferentes grupos de amostras (G1, G2, G3 e G4).

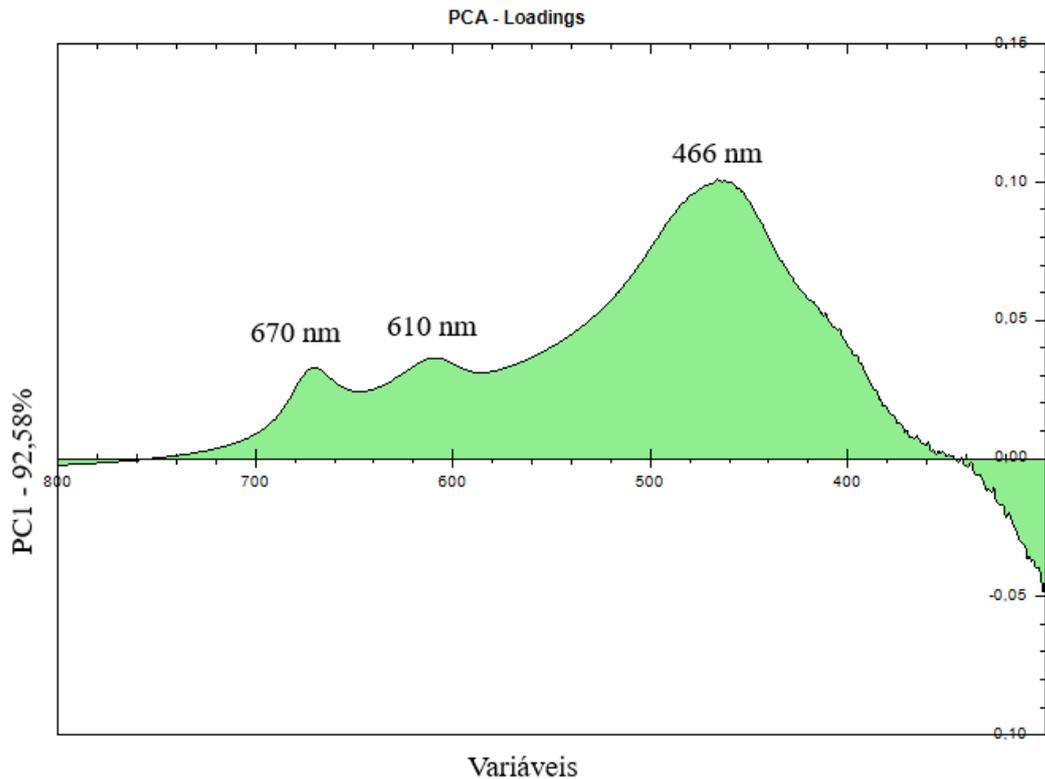
Neste estudo, o PCA foi utilizado para discriminar a quantidade de camadas (S-Mo-S) das nanofolhas MoS<sub>2</sub> esfoliadas que estão presentes na dispersão após ser submetida a uma etapa de centrifugação em diferentes velocidades de rotação. A Figura 22 mostra o gráfico de *scores* no plano do primeiro e segundo componente principais (PCs) para as dispersões de MoS<sub>2</sub> esfoliados e centrifugados em diferentes velocidades, que juntos representam 99,8% da variabilidade total. Onde claramente, o PC1, com

92,58% da variância total, identifica 2 grandes grupos. O PC2, com apenas 7,22% da variância total explicada, apresenta uma disposição de separação de mais dois grupos, totalizando a formação dos quatro agrupamentos formados anteriormente pela HCA que são separados pela quantidade de camadas. Sendo possível perceber que a medida em que a velocidade de centrifugação aumenta a quantidade de camadas tende a diminuir.



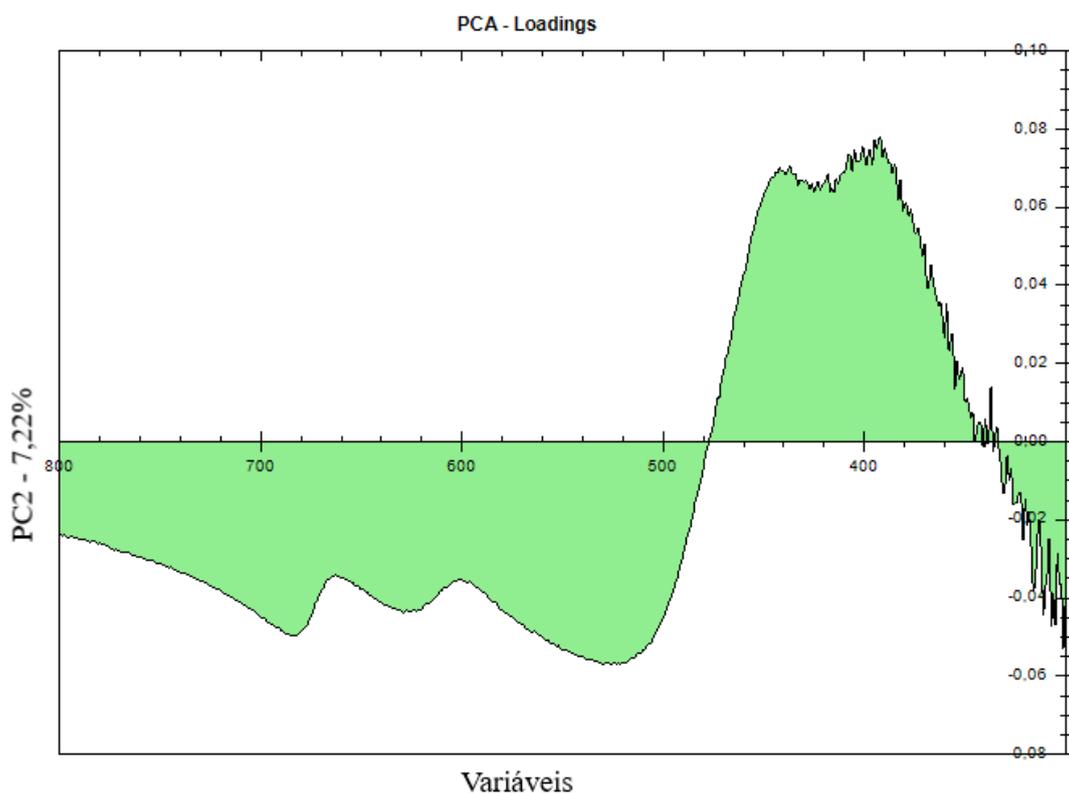
**Figura 22.** Gráfico de *scores* visualizados na PC1 vs. PC2, referentes aos espectros de absorção UV-Vis (região de 300-800 nm) de seis amostras de MoS<sub>2</sub> esfoliado.

As Figura 23 e Figura 24 apresentam os gráficos de pesos ou “loadings” usando o PC1 e o PC2 versus o número da variável (sub espectro do conjunto de dados). O gráfico de *loadings* fornece informações sobre quais bandas de absorção (comprimento de onda) contribuíram principalmente para a separação de amostras de MoS<sub>2</sub> esfoliado de acordo com os valores dos PCs.



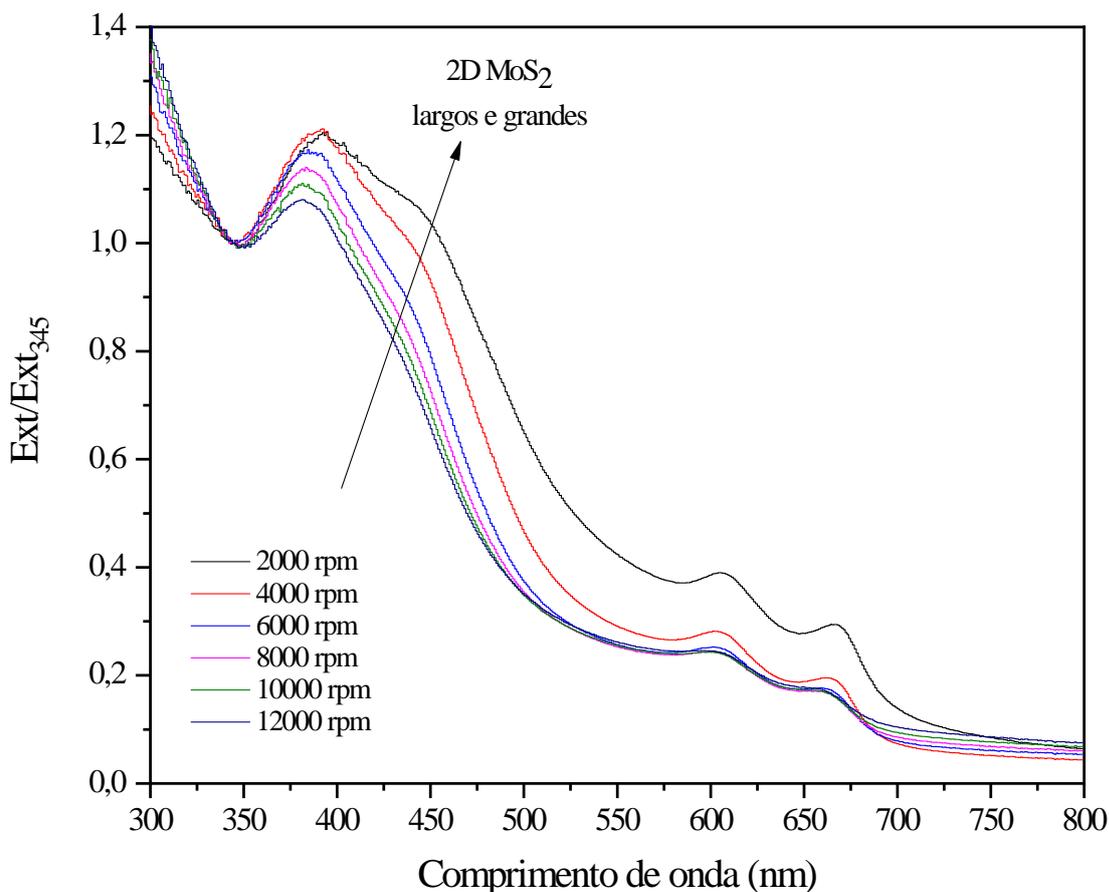
**Figura 23.** Gráfico de *loadings* do PC1 mostrando os picos em 610 nm (Ext<sub>B</sub>), 670 nm (Ext<sub>A</sub>) e um pico largo com máximo em 466 nm, o qual apresenta sobreposição dos picos referentes aos excitons C e D característicos do polítipo 2H de MoS<sub>2</sub>. O eixo Variáveis é o número de onda (nm).

Os *loadings* do PC1, Figura 23, mostraram uma forte influência positiva dos picos situados em 610 e 670 nm, que são os picos referentes aos Ext<sub>A</sub> e Ext<sub>B</sub>, respectivamente. Pois, quanto maior o comprimento da nanofolha mais intenso será o pico situado em 610 nm e mais positivos os *scores* das amostras em relação ao PC1.



**Figura 24.** Gráfico de *loadings* do PC2, onde aparece uma flutuação do espectro de absorção UV-Vis causado pelo fundo de espalhamento decorrente do aumento das dimensões das nanofolhas do MoS<sub>2</sub> esfoliado. O eixo Variáveis é o número de onda (nm).

A Figura 24 apresenta os *loadings* do PC2, no qual há uma influência negativa dos comprimentos de onda situados entre 800 e 500 nm. Este fato pode ser atribuído ao aumento da linha de base e ao pequeno deslocamento dos picos de absorção presentes nas frações que contém nanofolhas de MoS<sub>2</sub> maiores, que causam uma intensificação do fenômeno de espalhamento de luz. O lado positivo do PC2 é caracterizado pelo pico largo em 450 nm, o qual está relacionado ao aumento do número de camadas presentes no MoS<sub>2</sub> esfoliado, como indicado na Figura 25.



**Figura 25.** Espectros de extinção das dispersões de MoS<sub>2</sub> esfoliado obtidos na região de 300 a 800 nm normalizados em 345 nm.

A combinação da espectroscopia de absorção UV-Vis com HCA e PCA foi empregada para tentar discriminar as frações obtidas a diferentes velocidades de centrifugação. Como resultado da análise, foi perceptível que, até certo ponto, há diferenças significativas entre estas. A amostra escolhida na modificação dos eletrodos foi a fração resultante de 6000 rotações por minuto, pertencente ao Grupo 3 (G3) no dendograma HCA, e no gráfico de *scores* do PC1 versus PC2. O Grupo 3 corresponde as dispersões que contém nanofolhas variando de 3-4 camadas, e que apresenta ao mesmo tempo uma boa concentração de MoS<sub>2</sub> disperso, o que é ideal para realização das caracterizações eletroquímicas almejadas nesta dissertação.

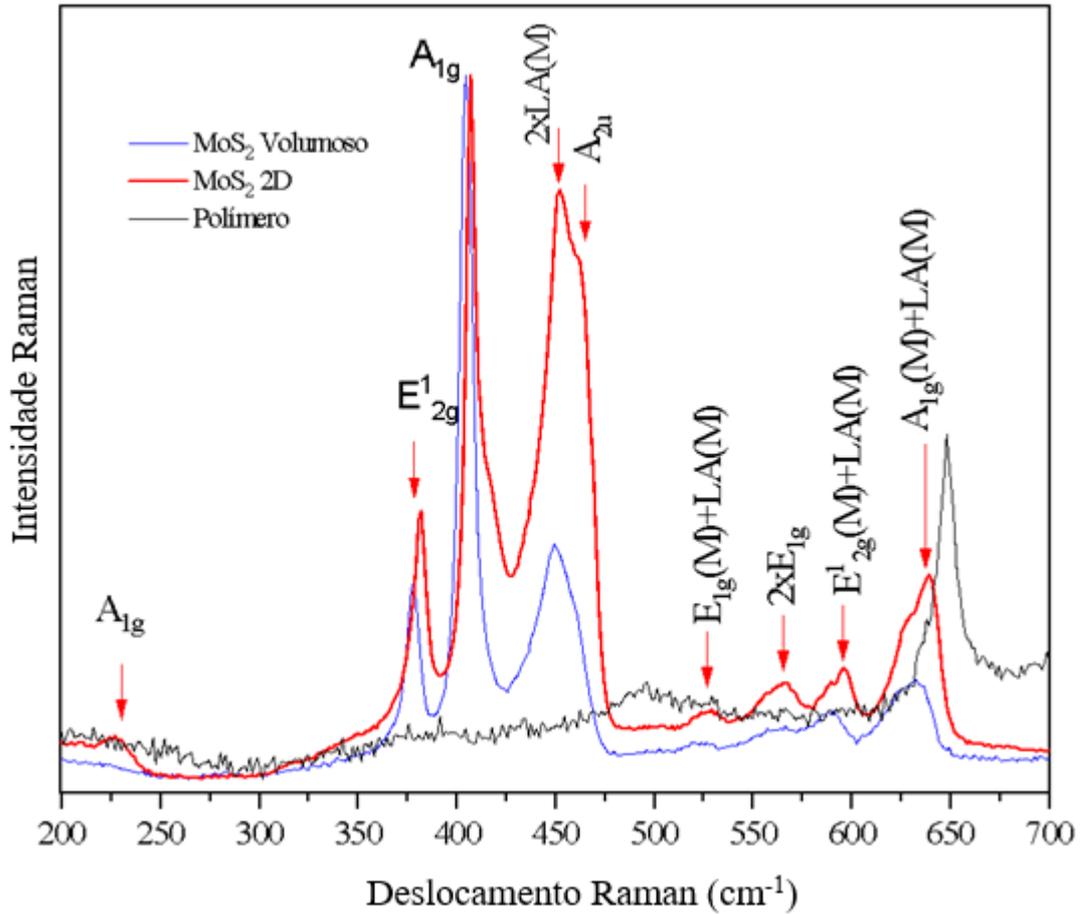
### 5.3 Espectroscopia Raman

A espectroscopia Raman tem se mostrado como uma ferramenta muito importante na análise de materiais bidimensionais. Ela oferece informações referentes aos modos vibracionais de primeira e segunda ordem, além de auxiliar no estudo dos fônons. Nesta dissertação, espectros Raman foram obtidos das amostras de MoS<sub>2</sub> volumoso e esfoliado a fim de observar possíveis alterações na estrutura cristalina causados durante o processo de esfoliação<sup>96</sup>.

Quando a amostra de MoS<sub>2</sub> é excitada com uma linha laser de 632,8 nm (linha vermelha) cria-se uma condição de Raman ressonante, isso faz com que modos vibracionais adicionais sejam observados no espectro, resultando em uma maior quantidade de informações que não são comumente observadas nas linhas de laser de 514,5 nm ou 532 nm (linha verde). Esse fenômeno ocorre devido a energia da linha de excitação vermelha (1,96 eV) ser muito próxima a energia das bandas eletrônicas referentes aos excitons A e B (2,0 eV)<sup>97,98</sup>.

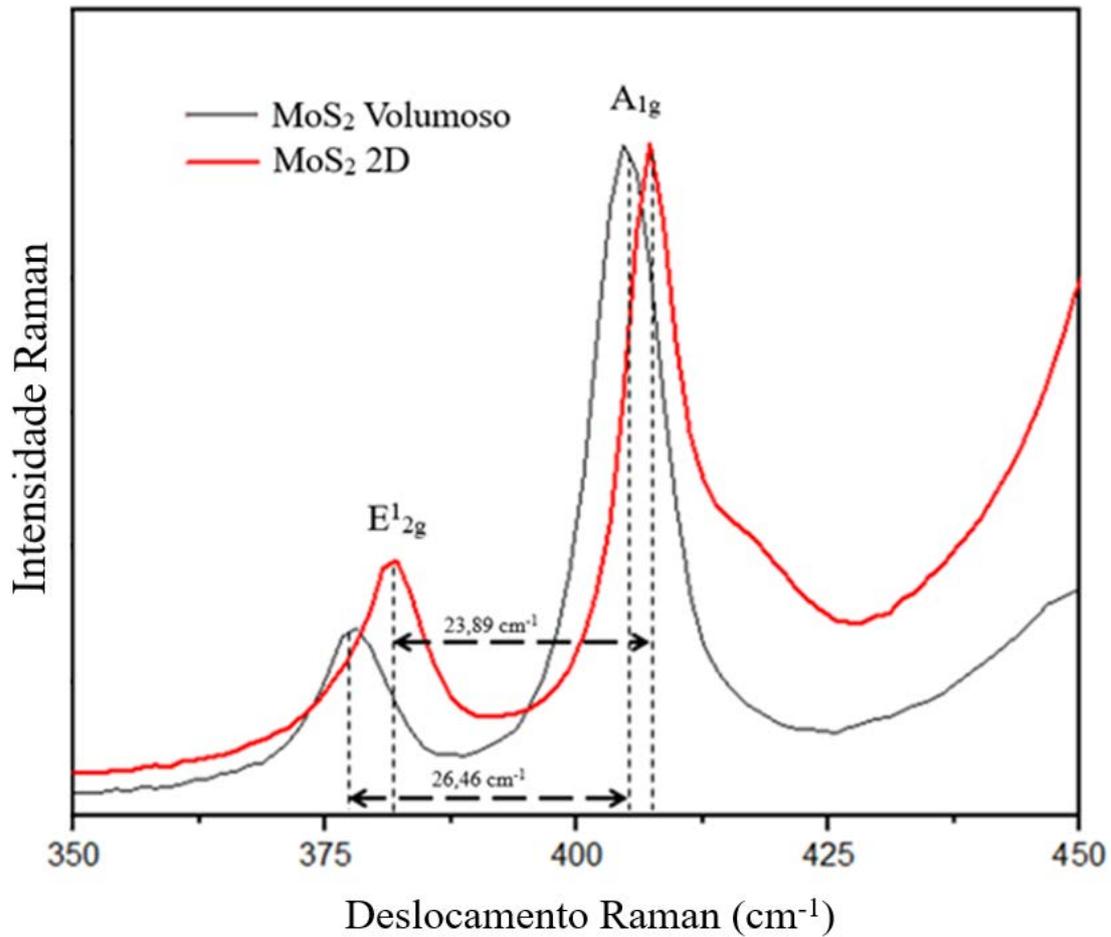
Os espectros Raman das amostras de MoS<sub>2</sub> volumoso e esfoliado, referente a amostra centrifugada à 6000 rpm, e do polímero utilizado na etapa de esfoliação podem ser visualizados na Figura 26, assim como a atribuição espectroscópica das bandas no intervalo analisado. O pico situado em 232 cm<sup>-1</sup> é atribuído a um modo acústico longitudinal LA(M)<sup>99,100</sup>. O pico em aproximadamente 450 cm<sup>-1</sup>, corresponde ao modo 2xLA(M) atribuído a dois fônons LA(M). Os picos em 529, 572, 601 e 643 cm<sup>-1</sup> são de ordem superior que envolvem processos multifônicos, os quais foram atribuídos como E<sub>1g</sub>(M)+LA(M), 2xE<sub>1g</sub>, E<sup>1</sup><sub>2g</sub>(M)+LA(M) e A<sub>1g</sub>(M)+LA(M), respectivamente<sup>101</sup>. Sendo um forte indicativo da não ocorrência de defeitos na estrutura do material durante o processo de esfoliação.

O espectro Raman do polímero, Figura 26, apresenta poucos modos ativos nesta região espectral<sup>74</sup>. Sendo que uma banda se localiza em 498 cm<sup>-1</sup> estando associada ao grupo silicato e uma banda intensa a 648 cm<sup>-1</sup>, o qual refere-se ao anel de piridínico. Além de outras duas bandas que acima de 1000 cm<sup>-1</sup>, porém, as intensidades e posições das bandas do polímero não são capazes de afetar a aquisição do espectro Raman do MoS<sub>2</sub> esfoliado.



**Figura 26.** Espectro Raman ressonante das amostras de MoS<sub>2</sub> volumoso, esfoliado (MoS<sub>2</sub> 2D) e do polímero utilizado na etapa de LPE.

Para melhor visualização, a Figura 27 apresenta o espectro Raman na região entre 350 e 450 cm<sup>-1</sup>, na qual é possível perceber uma variação da distância entre as bandas E<sup>1</sup><sub>2g</sub> (~383 cm<sup>-1</sup>) e A<sub>1g</sub> (~408 cm<sup>-1</sup>). De acordo com a literatura, essa diferença está relacionada com a quantidade de camadas que constituem o MoS<sub>2</sub> esfoliado, podendo variar de 18,4 cm<sup>-1</sup> para uma única camada até valores a acima de 25,1 cm<sup>-1</sup> onde o material perde suas propriedades nanométricas<sup>99,100</sup>. Neste caso, os valores encontrados foram 23,89 e 26,46 cm<sup>-1</sup> para o MoS<sub>2</sub> esfoliado e volumoso, respectivamente.



**Figura 27.** Espectro Raman ressonante das amostras de MoS<sub>2</sub> volumoso e esfoliado (MoS<sub>2</sub> 2D) com destaque para a região entre 350 e 450 cm<sup>-1</sup>.

A distância entre as bandas E<sup>1</sup><sub>2g</sub> e A<sup>1</sup><sub>g</sub> ( $\Delta f$ ) foi utilizada na Equação 10, proposta por Jiao e colaboradores<sup>102</sup>, para calcular o número de camadas ( $n$ ) no MoS<sub>2</sub> volumoso e esfoliado. Na Tabela 9 são apresentados os resultados.

$$\Delta f = 25,45 - \frac{15,42}{1 + 1,44n^{0,9}} \quad (cm^{-1}) \quad (\text{Equação 10})$$

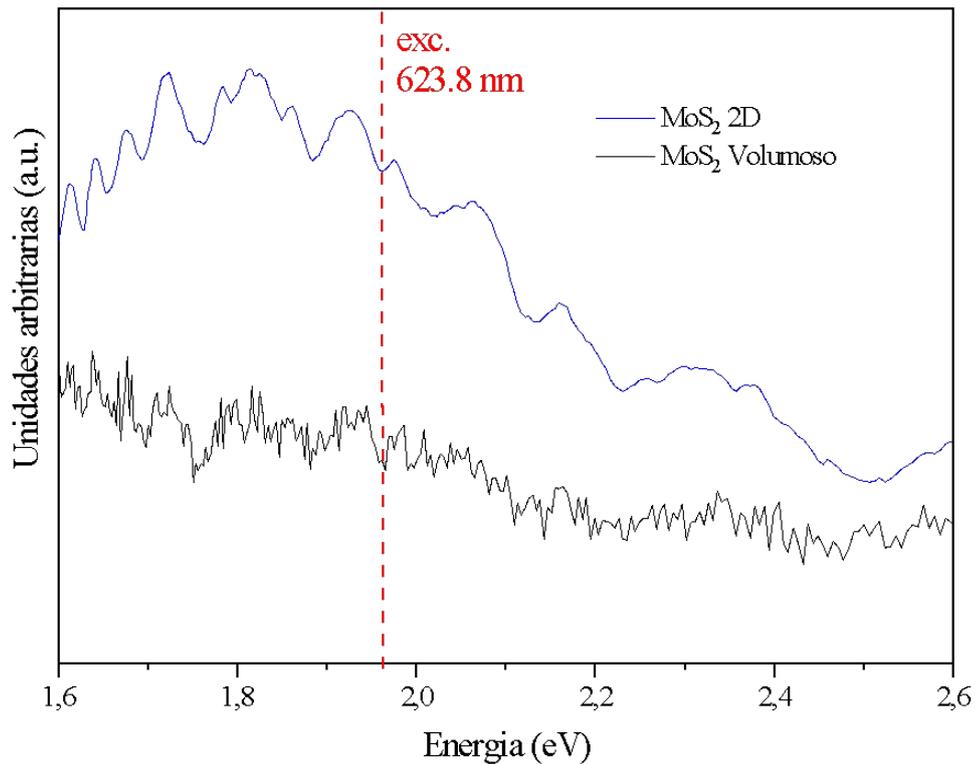
**Tabela 9.** Número de camadas calculados ( $n$ ) do MoS<sub>2</sub> 2D\*\*.

$\Delta f$ (cm <sup>-1</sup> )	Número de camadas ( $n$ )	Nome da amostra
23,89	4	MoS <sub>2</sub> 2D
26,30	113	MoS <sub>2</sub> volumoso
18,40	1	Monocamada*.
25,10	9	Volumoso*

\*Valores retirados do trabalho desenvolvido por Golasa e colaboradores<sup>100</sup>.

\*\*Número de camadas calculados ( $n$ ) a partir da Equação 10, onde  $\Delta f$  é a diferença entre as posições das bandas A<sub>1g</sub> e E<sub>2g</sub> em cm<sup>-1</sup>.

Quando uma amostra apresenta propriedades luminescentes como no caso do MoS<sub>2</sub> esfoliado, o espectro Raman pode ser utilizado para analisar sinais de luminescência<sup>103</sup>. Assim, um espectro de luminescência foi obtido na faixa de 1000 cm<sup>-1</sup> a 1441 cm<sup>-1</sup> do espectro Raman, para o qual foi subtraído o efeito da linha de luz vermelha (623,8 nm). O eixo “x” foi convertido da unidade de frequência a unidade de energia. Na Figura 28 é apresentado o espectro do MoS<sub>2</sub> esfoliado, no qual pode ser observada uma curva máxima próxima a 1,80 eV (686 nm) associada a uma transição dos excitons<sup>98</sup>, em comparação ao MoS<sub>2</sub> volumoso o qual não apresentou sinal.



**Figura 28.** Espectro de luminescência das amostras MoS<sub>2</sub> volumoso em preto e esfoliado (MoS<sub>2</sub> 2D) em azul, respectivamente. A energia de excitação do laser, exc (632.8 nm), está representada pela linha tracejada vermelha.

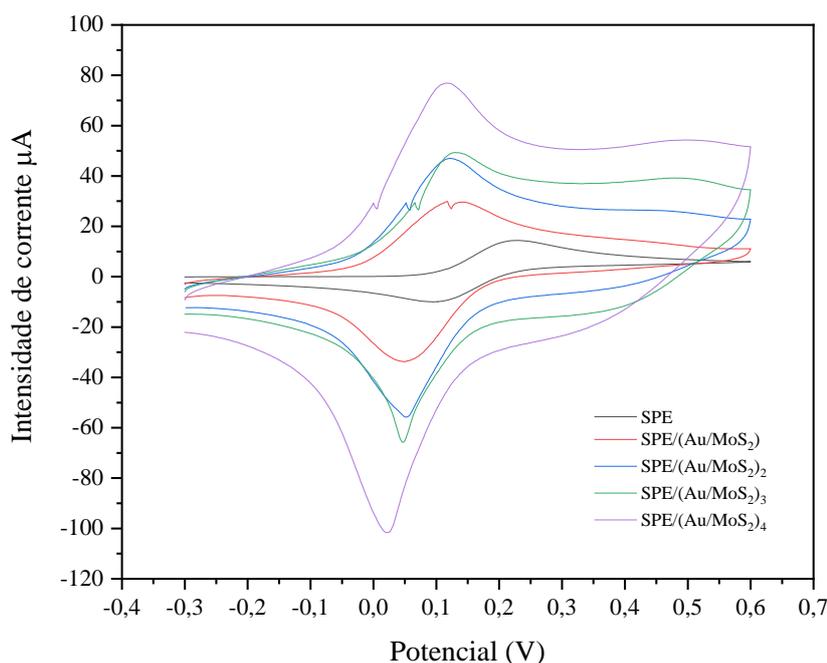
A espectroscopia Raman é uma ferramenta que nos permitiu estudar a dispersão produzida após a centrifugação em 6000 rpm. O resultado do número de camadas para a dispersão de MoS<sub>2</sub> esfoliado coincide com os valores encontrados pela espectroscopia de absorção UV-Vis. Como resultado, nossas amostras apresentam em média 4 camadas. Além disso, foi possível observar que não foram criados defeitos nem alterações na estrutura do material, ocorrendo apenas o processo de esfoliação.

## 5.4 Caracterização eletroquímica e morfológica dos eletrodos modificados

Conforme foi determinado anteriormente, utilizando os métodos não supervisionados como HCA e PCA em conjunto com as técnicas espectroscópicas UV-Vis e Raman, a amostra MoS<sub>2</sub> esfoliado aplicada na caracterização eletroquímica foi obtida nas seguintes condições: 10 mg mL<sup>-1</sup> de MoS<sub>2</sub> inicial, solução 0,2% de SiPy<sup>+</sup>Cl<sup>-</sup> e 24 horas de cavitação. A partir daqui esta amostra será chamada de MoS<sub>2</sub> 2D.

### 5.4.1 Efeito da modificação do eletrodo na resposta eletroquímica

Com o intuito de aumentar a área real efetiva do eletrodo e melhorar a transferência de elétrons, a superfície do eletrodo impresso de carbono (SPE) foi modificada primeiramente através da eletrodeposição de ouro, que foi realizada aplicando um potencial de -0,6 V durante 150 segundos (SPE/Au). Seguidamente, foi depositada uma gota da dispersão de MoS<sub>2</sub> 2D sobre a superfície de ouro (SPE/Au/MoS<sub>2</sub>). A Figura 29 mostra os voltamogramas cíclicos obtidos em solução 0,1 mol L<sup>-1</sup> de KCl na presença de 1 mmol L<sup>-1</sup> de K<sub>4</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>] a uma velocidade de varredura de 50 mV s<sup>-1</sup>. Como pode ser observado, a modificação do eletrodo afetou a resposta eletroquímica diminuindo substancialmente a diferença de potencial ( $\Delta E$ ) que foi de 130 mV para 95 mV, além de aumentar a intensidade de corrente. Também foi constatado que uma sequência de eletrodeposição de ouro seguido da deposição de MoS<sub>2</sub> na superfície do eletrodo, SPE/(Au/MoS<sub>2</sub>)<sub>n</sub>, onde “n” é o número de camadas consecutivas depositadas. Mostrou que as modificações consecutivas otimizam a intensidade do sinal, como consequência provavelmente do aumento da área superficial ocasionado provavelmente pela presença do MoS<sub>2</sub> 2D.

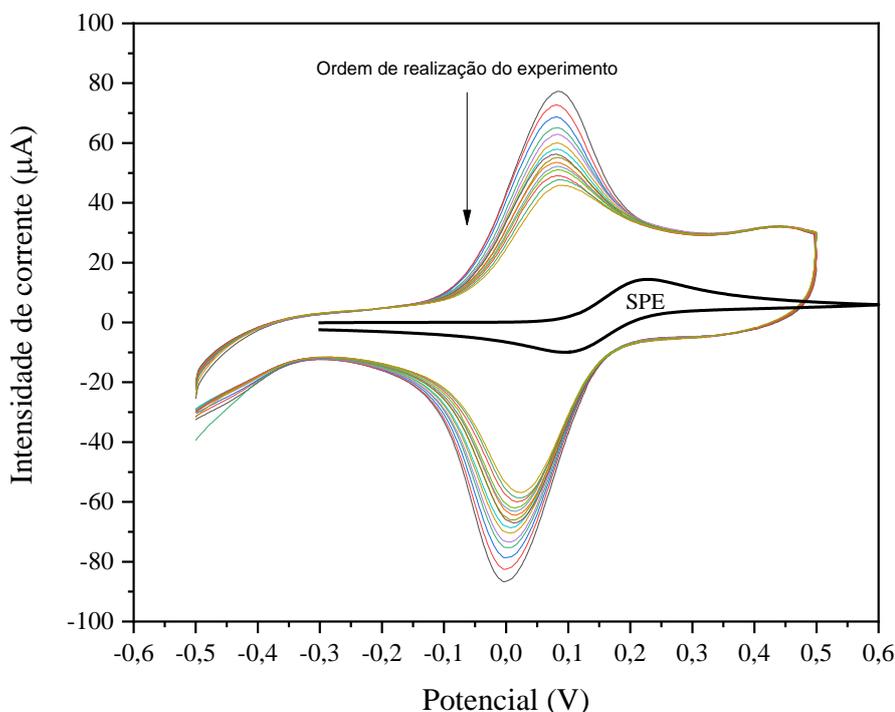


**Figura 29.** Voltamogramas cíclicos mostrando a influência da modificação do eletrodo, com camadas sobreposta de (Au/MoS<sub>2</sub>) até um máximo de 4 camadas consecutivas, no sinal redox de 1 mmol L<sup>-1</sup> de K<sub>4</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>] em solução de KCl 0,1 mol L<sup>-1</sup>.

#### 5.4.2 Influência do polímero utilizado no processo de LPE

Alfaya e colaboradores<sup>72</sup> já tinham relatado a utilização do polímero SiPy<sup>+</sup>Cl<sup>-</sup> na modificação de eletrodos. A fim de avaliar o efeito do SiPy<sup>+</sup>Cl<sup>-</sup>, foi depositado uma gota da solução 0,2% (m/V) sobre a superfície do eletrodo modificado com ouro. Após a secagem foram determinados voltamogramas cíclicos sucessivos na presença de K<sub>4</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>] para verificar a possível contribuição e a sua estabilidade na resposta eletroquímica. Os voltamogramas são apresentados na Figura 30. Como pode ser observado a presença do polímero melhorou consideravelmente a resposta do par redox, como consequência das cargas residuais positivas do polímero que estariam favorecendo a adsorção do ânion [Fe(CN)<sub>6</sub>]<sup>-4</sup>. Porém, há uma diminuição da intensidade durante os ciclos voltamétricos, o que estaria indicando que parte do revestimento de SiPy<sup>+</sup>Cl<sup>-</sup> se desprende ao longo das medições devido a fraca adesão do SiPy<sup>+</sup>Cl<sup>-</sup> na superfície do eletrodo. Na presença do MoS<sub>2</sub> 2D, a diminuição também ocorre, porém é menor e somente acontece nos primeiros 3 ciclos. Fornecendo um indício de que a interação Au-

S é capaz de manter o MoS<sub>2</sub> 2D aderido firmemente na superfície do eletrodo. Evitando assim, que o mesmo se desprenda como no caso do eletrodo modificado só com a solução polimérica.

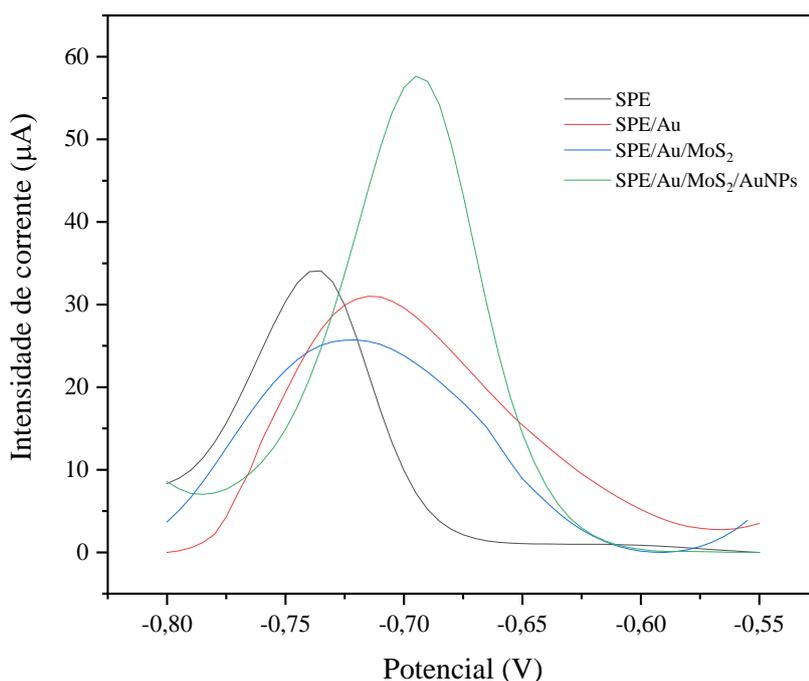


**Figura 30.** Resposta eletroquímica do eletrodo SPE/Au modificado com SiPy<sup>+</sup>Cl<sup>-</sup> na presença de 1 mmol L<sup>-1</sup> de K<sub>4</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>] em 0,1 mol L<sup>-1</sup> de KCl. SPE sem modificar em preto.

#### 5.4.3 Avaliação dos eletrodos modificados na determinação de íons chumbo (II)

Para determinação de íons chumbo (II), a modificação do eletrodo foi realizada em uma única etapa de eletrodeposição do ouro seguido da deposição de MoS<sub>2</sub> 2D, obtido após a centrifugação de 6000 rpm, ao invés de várias etapas como mostrado na Figura 29. Essa alteração foi realizada com o intuito de diminuir o tempo despendido na preparação do eletrodo, especialmente o tempo de espera entre as secagens, e tendo em vista que não havia diferenças significativas na resposta do eletrodo modificado. A Figura 31 mostra a resposta eletroquímica dos eletrodos SPE, SPE/Au, SPE/Au/MoS<sub>2</sub>, e SPE/Au/MoS<sub>2</sub>/AuNPs na presença de 5 µg mL<sup>-1</sup> de íons chumbo (II) em solução aquosa

de  $\text{H}_2\text{SO}_4$   $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ . A voltametria de redissolução anódica com pulso diferencial (DP-ASV) foi realizada aplicando um potencial de  $-0,8 \text{ V}$  durante 180 segundos para promover a pré-concentração dos íons chumbo (II) sob condições de agitação. Após 5 s de tempo de equilíbrio, foi efetuada a varredura no sentido anódico, na faixa de potencial de  $-0,8 \text{ V}$  a  $-0,55 \text{ V}$ , com amplitude de pulso de  $50 \text{ mV}$ , e velocidade de varredura igual a  $40 \text{ mV s}^{-1}$ .



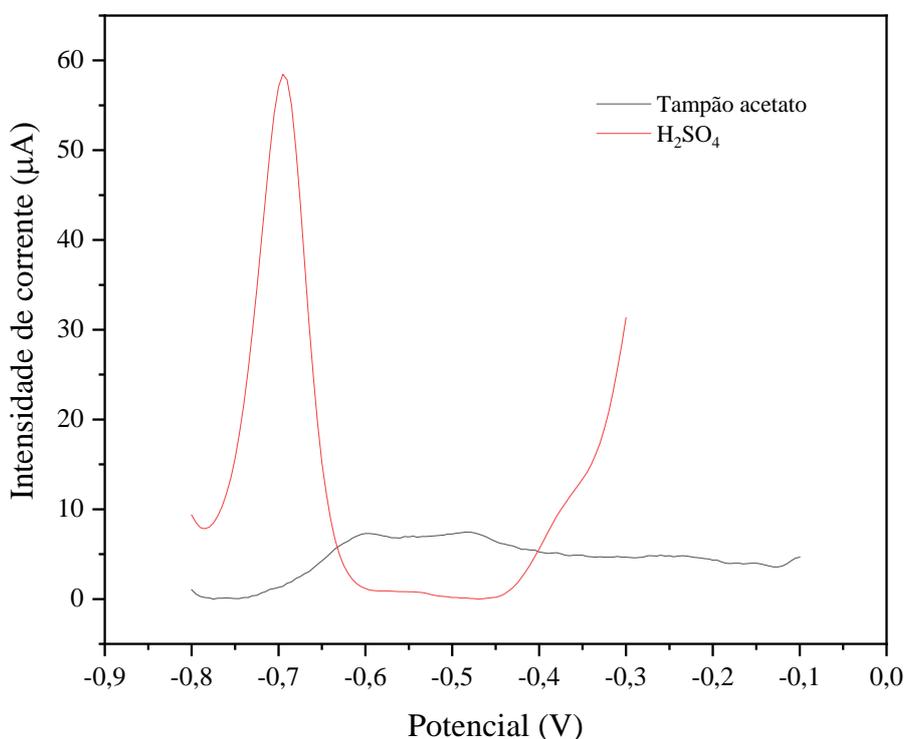
**Figura 31.** Voltamogramas de redissolução anódica com pulso diferencial dos diferentes eletrodos modificados para  $5 \mu\text{g mL}^{-1}$  de íons chumbo (II) em solução aquosa  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  de  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .

Na Figura 31, nota-se um alargamento juntamente de um pequeno deslocamento dos picos de oxidação após a modificação com ouro (SPE/Au) e MoS<sub>2</sub> 2D (SPE/Au/MoS<sub>2</sub>) proveniente da sobreposição de picos decorrente da formação de diferentes sítios ativos para adsorção dos íons chumbo (II). Portanto, acredita-se que a presença da primeira camada de ouro sirva como uma base para melhor adesão do MoS<sub>2</sub> na superfície do eletrodo por meio da ligação Au-S, que já está bem descrita na literatura<sup>104</sup>. Já o MoS<sub>2</sub> 2D tem a função de fornecer sítios ativos para adsorção de uma maior quantidade de íons Chumbo (II) ocasionando um aumento da intensidade de

corrente. No entanto, como o revestimento não ocorreu de forma homogênea, uma maior quantidade depositou-se nas bostas do eletrodo, é evidenciada a sobreposição de picos impedindo assim uma intensidade de sinal aprimorada.

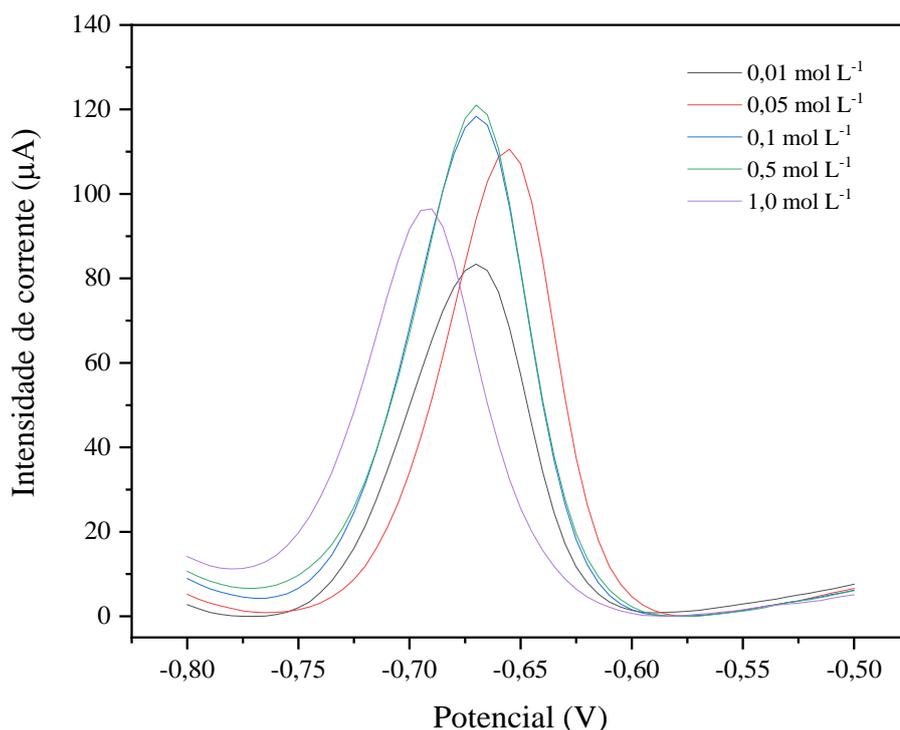
Contudo, o aumento significativo ocorre somente a partir da adição de AuNPs (SPE/Au/MoS<sub>2</sub>/AuNPs) provavelmente, por conta de um aumento e de uma homogeneização da área superficial. Dessa forma conclui-se que o eletrodo modificado SPE/Au/MoS<sub>2</sub>/AuNPs apresenta uma boa resposta para a determinação de íons chumbo (II) por DP-ASV e será utilizada nas determinações posteriores.

Como o eletrodo SPE/Au/MoS<sub>2</sub>/AuNPs gerou uma maior intensidade de corrente ele foi selecionado para realização dos experimentos a seguir. Primeiramente, uma solução tampão acetato (pH 4) foi testada como solução eletrolítica com o intuito de trabalhar sob condições mais brandas de pH, porém não foi capaz de fornecer uma intensidade de corrente semelhante a obtida em solução de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. A Figura 32 mostra os voltamogramas registrados nas soluções para os dois eletrólitos testados.



**Figura 32.** Voltamogramas de redissolução anódica com pulso diferencial utilizando o eletrodo SPE/Au/MoS<sub>2</sub>/AuNPs para os dois eletrólitos testados, tampão acetato (pH 4) e H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (0,05 mol L<sup>-1</sup>) na presença de 5 µg mL<sup>-1</sup> de íons chumbo (II).

Além disso, foi avaliado o efeito da concentração de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  na resposta eletroquímica dos íons chumbo, para isso, foram testadas as concentrações de 0,01, 0,05, 0,1, 0,5 e 1 mol  $\text{L}^{-1}$ . Na Figura 33 são mostrados os voltamogramas, onde pode ser observado que as concentrações de 0,1 e 0,5 mol  $\text{L}^{-1}$ , destacados em azul e verde, respectivamente, apresentaram maior intensidade de corrente. Destas duas, a concentração 0,1 mol  $\text{L}^{-1}$  de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  foi escolhida por ser mais diluída.

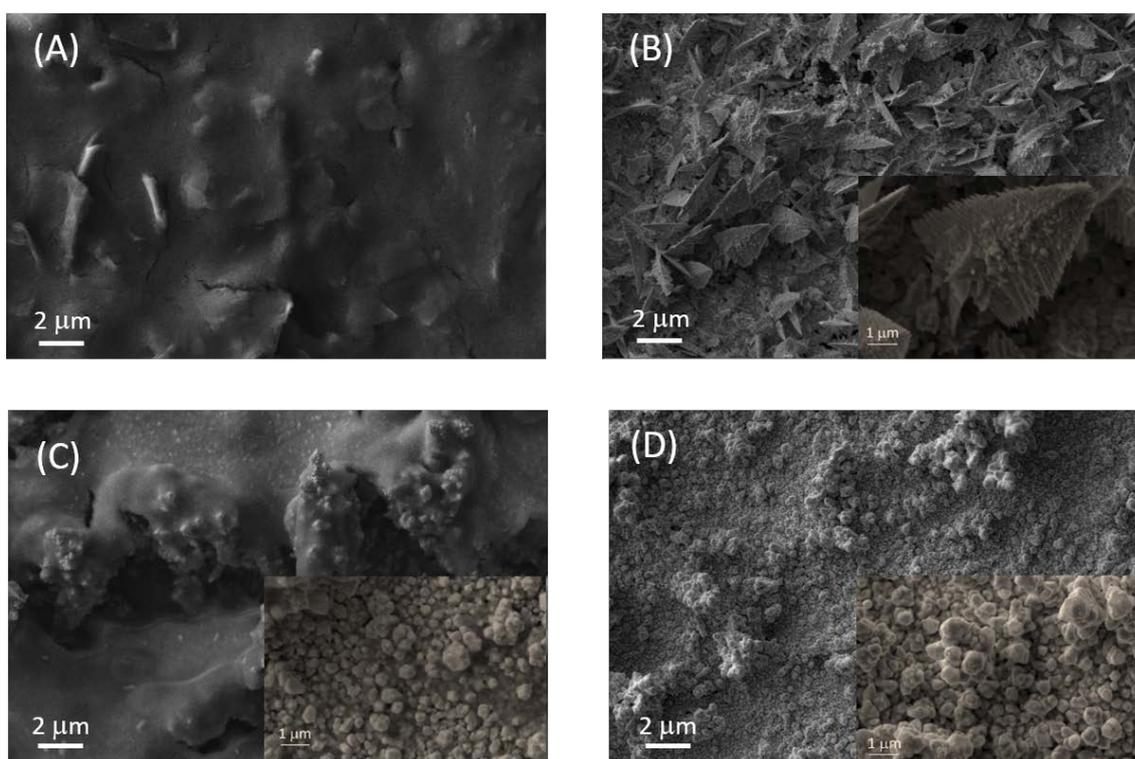


**Figura 33.** Voltamogramas de redissolução anódica com pulso diferencial obtidos para concentrações de  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , 0,01, 0,05, 0,1, 0,5 e 1 mol  $\text{L}^{-1}$  usando o eletrodo SPE/Au/MoS<sub>2</sub>/AuNPs.

#### 5.4.4 Imagens de microscopia dos eletrodos modificados

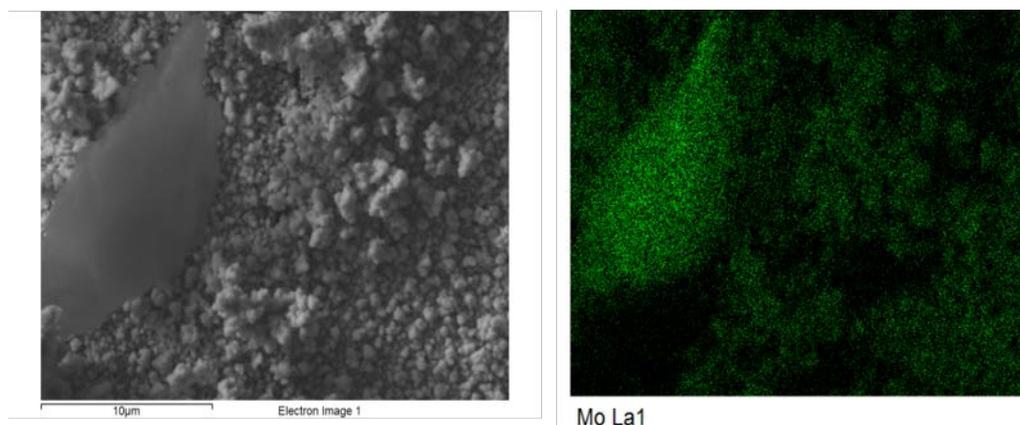
As superfícies dos eletrodos modificados foram analisadas mediante a técnica de microscopia eletrônica de varredura (MEV). A Figura 34 mostra as imagens de MEV. Por se tratar de um eletrodo impresso de carbono, a superfície do eletrodo sem modificar (A) não é totalmente lisa, ficando mais expostas algumas placas de grafite. Após a eletrodeposição do ouro, a mudança foi visualmente perceptível, o eletrodo adquiriu uma

coloração amarelada característica do ouro. No microscópio foi observada a formação de microestruturas com base triangular e extremidades pontiagudas assemelhando a uma seta (B), uniformemente distribuídas em toda a superfície. Estruturas de ouro com certa semelhança, porém mais alongados, já foram relatados pelo nosso grupo<sup>105</sup>. O recobrimento com MoS<sub>2</sub> 2D sobre as estruturas de ouro não foi tão homogêneo (C), por causa, provavelmente da metodologia empregada, a qual consistiu em depositar uma gota sobre o eletrodo e deixar em repouso para secar a temperatura ambiente. Este processo deve ter favorecido que as nanofolhas maiores acabassem sendo depositadas em maior quantidade nas bordas do eletrodo. Finalmente, a segunda eletrodeposição de ouro (D) gerou estruturas mais granulares, muito menos organizadas que as primeiras, porém de menor tamanho que conferem ao eletrodo uma maior área superficial, como demonstrado na Figura 32, onde o eletrodo SPE/Au/MoS<sub>2</sub>/AuNPs apresentou maior intensidade de sinal.

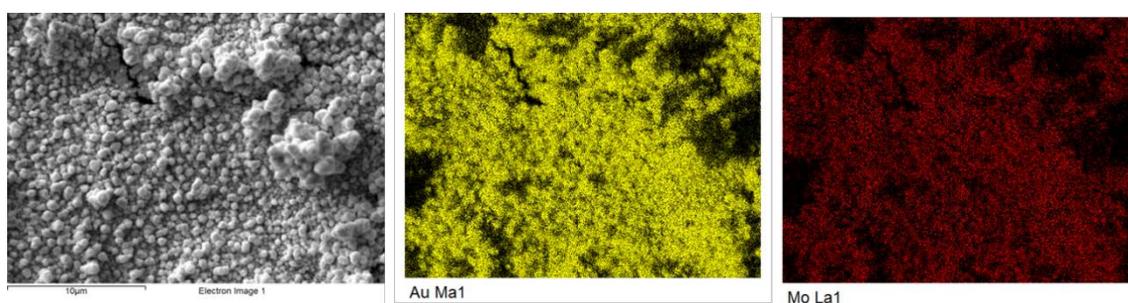


**Figura 34.** Imagens de microscopia eletrônica de varredura mostrando as superfícies dos eletrodos SPE (A), SPE/Au (B), SPE/Au/MoS<sub>2</sub> (C), e SPE/Au/MoS<sub>2</sub>/AuNPs (D), com algumas imagens inseridas em maior magnificação para melhor visualização.

Nas Figura 35 e Figura 36 são apresentados mapeamentos de distribuição dos elementos molibdênio no eletrodo SPE/Au/MoS<sub>2</sub> e molibdênio e ouro no eletrodo SPE/Au/MoS<sub>2</sub>/AuNPs, obtidos através da análise por EDS acoplado ao MEV. Embora não tenha sido possível obter maiores informações, as imagens indicam que esses elementos estão presentes e uniformemente distribuídos nas regiões analisadas.



**Figura 35.** Análise de mapeamento elementar mostrando a distribuição do molibdênio (Mo, em verde) em uma região da superfície do eletrodo SPE/Au/MoS<sub>2</sub>.



**Figura 36.** Análise de mapeamento elementar mostrando a presença dos elementos ouro (Au, em amarelo) e molibdênio (Mo, em vermelho) em uma região da superfície do eletrodo SPE/Au/ MoS<sub>2</sub>/AuNPs.

### 5.5 Desenhos experimentais (DoE)

Como detalhado na seção experimental, foram estudadas a influência do tempo de eletrodeposição, a velocidade de varredura e a amplitude de pulso na resposta eletroquímica dos íons chumbo (II) utilizando DP-ASV. Para isso foram realizados 18

experimentos em duplicata, o resultado das médias pode ser visualizado na Tabela 10. Utilizando o desenho experimental composto central foi possível determinar quais foram os fatores significativos e as possíveis interações entre eles.

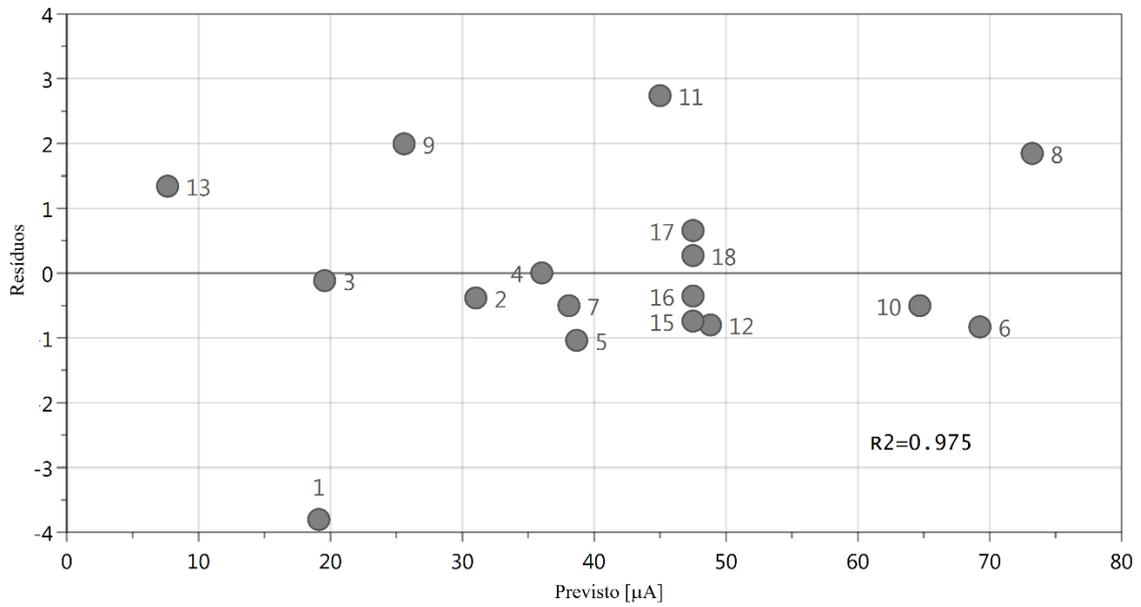
**Tabela 10.** Resultados obtidos no planejamento composto central para 3 variáveis.

Experimento	ExpT	Normalizado	ScrV	Normalizado	Epu	Normalizado	Resposta ( $\mu\text{A}$ )
1	60	-1	28	-1	26	-1	13.71
2	150	1	28	-1	26	-1	29.97
3	60	-1	52	1	26	-1	19.26
4	150	1	52	1	26	-1	36.08
5	60	-1	28	-1	74	1	36.59
6	150	1	28	-1	74	1	67.45
7	60	-1	52	1	74	1	37.05
8	150	1	52	1	74	1	76.63
9	30	$-\sqrt{2}$	40	0	50	0	30,00
10	180	$\sqrt{2}$	40	0	50	0	63.38
11	105	0	20	$-\sqrt{2}$	50	0	50.19
12	105	0	60	$\sqrt{2}$	50	0	46.6
13	105	0	40	0	10	$-\sqrt{2}$	10.71
14	105	0	40	0	90	$\sqrt{2}$	80.04
15	105	0	40	0	50	0	44.61
16	105	0	40	0	50	0	45.99
17	105	0	40	0	50	0	50,00
18	105	0	40	0	50	0	48.56

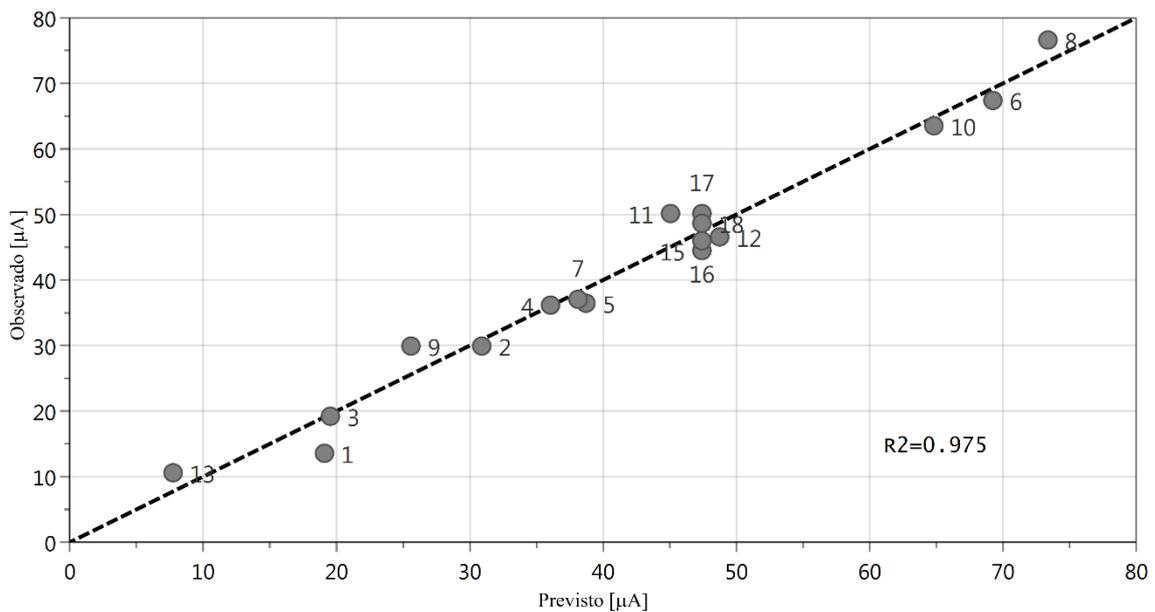
\*ExpT: Tempo de eletrodeposição (s); ScrV: Velocidade de varredura ( $\text{mV s}^{-1}$ ); Epu: Amplitude do pulso (mV).

Primeiramente, foi verificado a distribuição dos resíduos, considerando uma distribuição normal, no qual os experimentos devem estar dentro de uma faixa que corresponde à quatro desvios padrão. O experimento 14 ficou fora deste intervalo sendo considerado *outlier*, logo, foi removido do desenho, e o modelo precisou ser recalculado. Dessa forma, como pode ser observado na Figura 37, os resíduos ficaram dispostos de forma aleatória, ou seja, são homocedásticos com valores próximos de zero, o que já indica um bom ajuste do modelo. Na Figura 38 já é perceptível uma boa concordância

entre as respostas experimentais e o que foi previsto pelo modelo em estudo, apontando uma boa capacidade de fazer previsões.

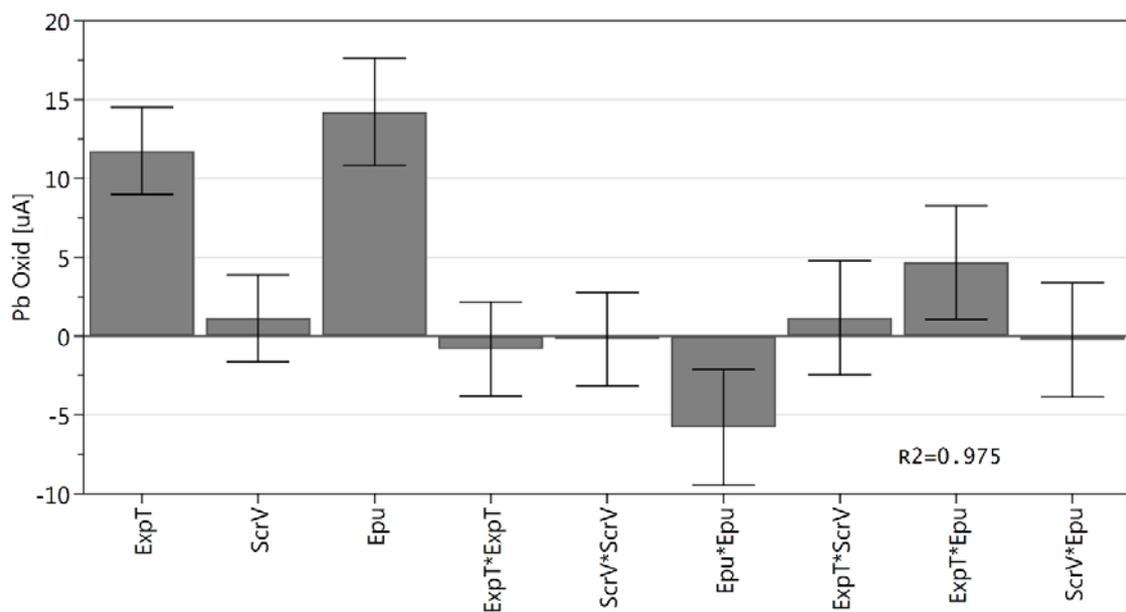


**Figura 37.** Resposta prevista em função do resíduo do modelo proposto



**Figura 38.** Resposta experimental em função da resposta prevista.

Após a análise do modelo, foi verificado se todos os coeficientes utilizados no DoE foram significantes. De acordo com a Figura 39 e Tabela 11, as variáveis que influenciaram na resposta foram o tempo de eletrodeposição, a amplitude de pulso, e a interação entre estas. Considerando o intervalo de confiança de 95% os demais não apresentaram efeito maior que a variação (ou erro) experimental, como é demonstrado pela barra intervalo de confiança ao cortar o eixo X (ou das abscissas), conseqüentemente, podem ser removidos do desenho. Com isso, a etapa de triagem de variáveis está finalizada. O seguinte passo é recalculando o modelo considerando apenas os coeficientes significantes visando propor um modelo que melhor se correlacione com a resposta a ser estudada.



**Figura 39.** Representação dos coeficientes e seus intervalos de confiança.

**Tabela 11.** Coeficientes calculados, valores em vermelho representam os coeficientes não significativos que podem ser excluídos num intervalo de 95% de confiança.

Variáveis Interações	Coeficiente	Erro Padrão	P	Intervalo de Confiança ( $\pm$ )
ExpT	11.7408	1.17216	2.11641e-05	2.77175
ScrV	1.12992	1.17216	0.367175	2.77175
Epu	14.2085	1.44392	2.37884e-05	3.41437
ExpT*ExpT	-0.819841	1.25945	0.535852	2.97815
ScrV*ScrV	-0.206041	1.25944	0.874672	2.97815
Epu*Epu	-5.791	1.5577	0.00747894	3.68341
ExpT*ScrV	1.16	1.52581	0.471928	3.60801
ExpT*Epu	4.67	1.52581	0.018306	3.60801
ScrV*Epu	-0.252499	1.52581	0.87324	3.60801

### 5.5.1 Refinamento do modelo

Anteriormente, foi efetuado um desenho experimental composto central no qual foram testadas 3 variáveis em 5 níveis diferentes. A partir da avaliação estatística dos resultados do DoE (ou da avaliação dos coeficientes) foi verificado que, apenas o tempo de deposição, a amplitude do pulso e a interação destas, foram significantes na intensidade de corrente na determinação de íons chumbo (II) por DP-ASV. Nesta etapa o modelo foi recalculado e novamente analisado para aumentar sua precisão.

Os parâmetros do modelo recalculado estão na Tabela 12. Como mostrado, o primeiro valor de F calculado é 30,20 sendo muito maior do que o valor Tabelado (3,68) num intervalo de confiança de 95%. O modelo pode ser considerado confiável, ou seja, existe diferença significativa entre as respostas obtidas (intensidade de corrente) e estas diferenças originam-se das combinações entre as variáveis e não à erros inerentes aos experimentos.

**Tabela 12.** Descrição sucinta da Tabela ANOVA para o modelo recalculado.

Parâmetro	GL	Soma Quadrática	Média Quadrática	Teste F	F Tabelaado	SD*
Regressão	9	5062.64	562.516			23.71
Resíduos	7	130.373	18.6247	30.20	<b>3.68</b>	4.31
Total	16	5193.01	324.563			18.01
Erro puro	3	17.8294	5.94313			2.43
Falta de ajuste	4	112.544	28.1359	4.73	<b>9.12</b>	5.30
		$R^2 = 0.975$			$R^2 \text{ adj.} = 0.943$	

\*SD: Desvio padrão

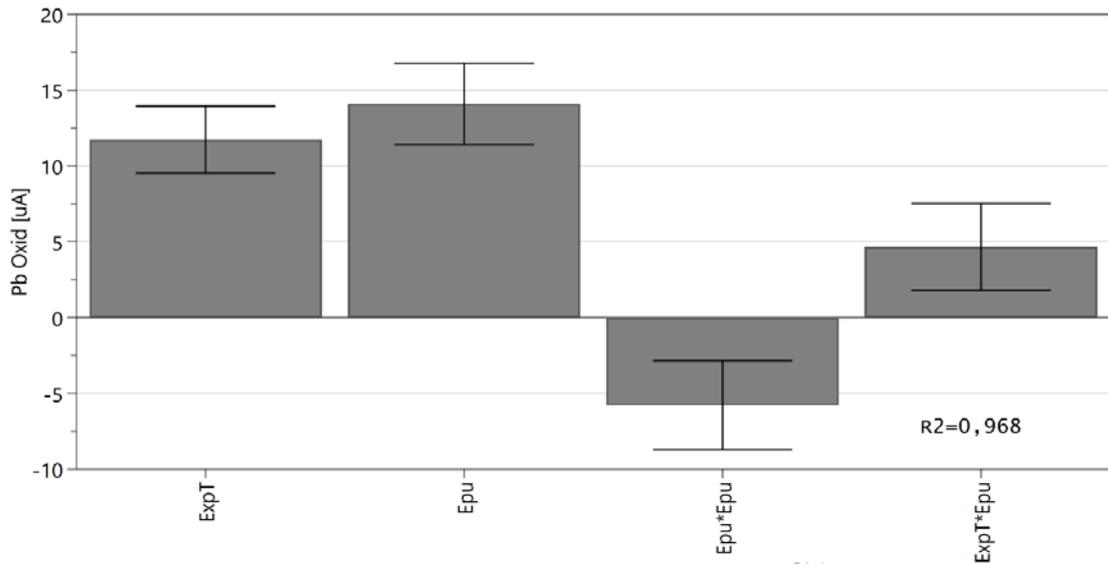
O segundo teste F, Tabela 12, foi proveniente da razão entre a média quadrática da falta de ajuste e do erro puro. Sendo o valor calculado menor do que o Tabelaado, as médias não diferem estatisticamente, refletindo apenas erros aleatórios o que é ideal para o modelo que não precisa ser aprimorado. Em resumo, o modelo está bem ajustado aos dados experimentais porque sua regressão é significativa e possui uma falta de ajuste não significativa. Ou seja, a maior parte da observação de variação é descrita pela regressão, e o restante da variação pode ser atribuída aos resíduos que estão refletindo apenas erros aleatórios<sup>90</sup>.

Concluída a verificação do modelo, a próxima etapa foi verificar novamente os coeficientes e confirmar se as variáveis e suas interações são significativas. Os respectivos coeficientes e intervalos de confiança (95%) estão representados na Figura 40. Desta vez nenhum coeficiente foi não significativo, e a capacidade de predição do modelo permaneceu boa como demonstra a Figura 41. Observa-se os valores da resposta estão próximos à linha reta, apresentando desvios positivos e negativos, e não havendo um comportamento tendencioso, o que confirma o bom ajuste de modelo com os valores mostrados na Tabela 12. Com estas informações é possível propor um modelo, representado numa equação. A qual descreve o melhor comportamento experimental:

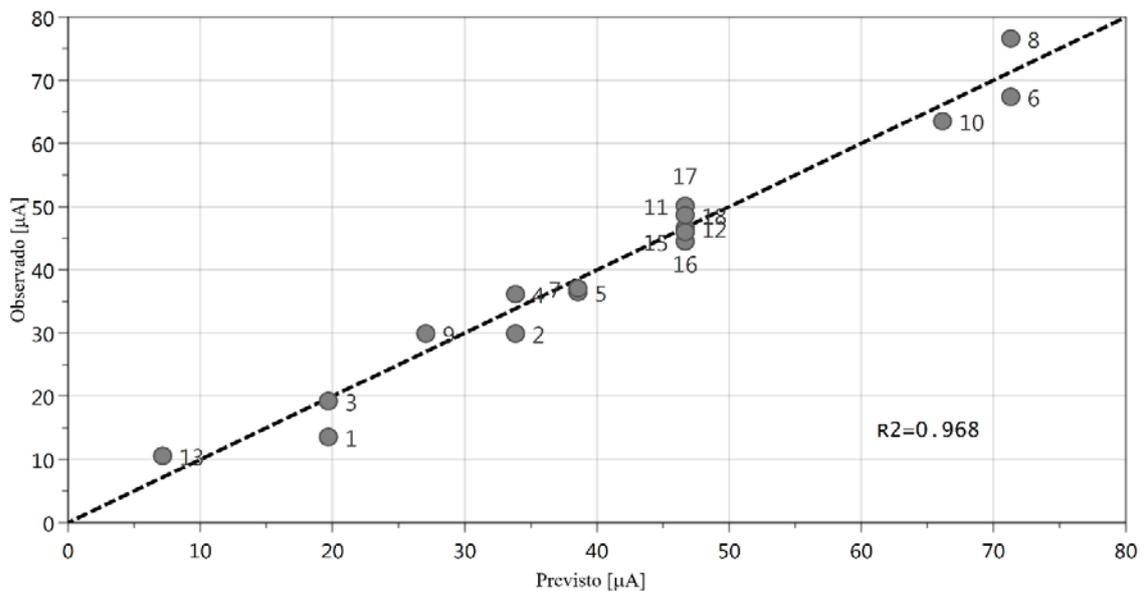
$$\mu A = 46,62 + (11,74 \times ExpT) + (14,09 \times Epu) - (5,77 \times Epu^2) + (4,67 \times ExpT \times Epu)$$

(±2,65)      (±2,20)      (±2,68)      (±2,93)      (±2,87)

Com o modelo proposto, é possível gerar a superfície de resposta Figura 42. Como a velocidade de varredura não teve significância sobre a resposta ela foi fixada em  $40 \text{ mV s}^{-1}$ . Os resultados da superfície de resposta mostram que as variáveis tempo de deposição e amplitude de pulso, utilizados no desenho experimental, são capazes de aumentar a resposta voltamétrica na determinação de íons chumbo (II).

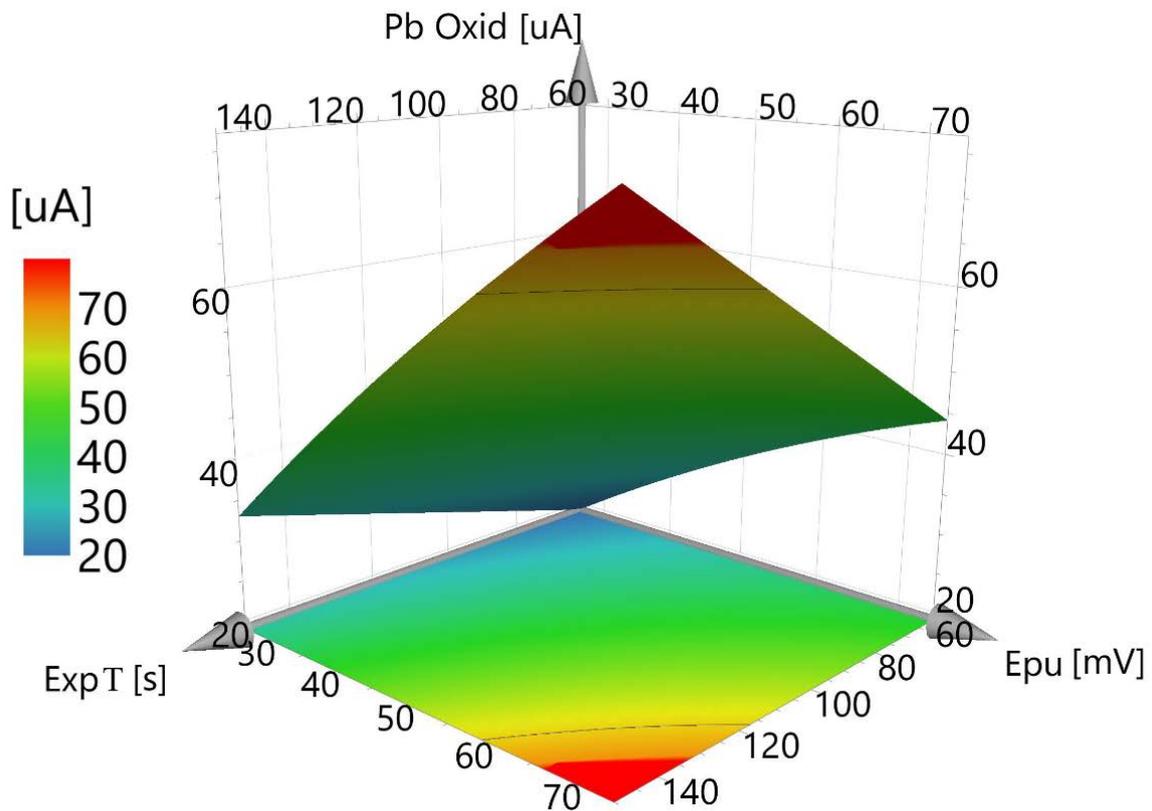


**Figura 40.** Visualização dos coeficientes e seus intervalos de confiança após o modelo ser recalculado.

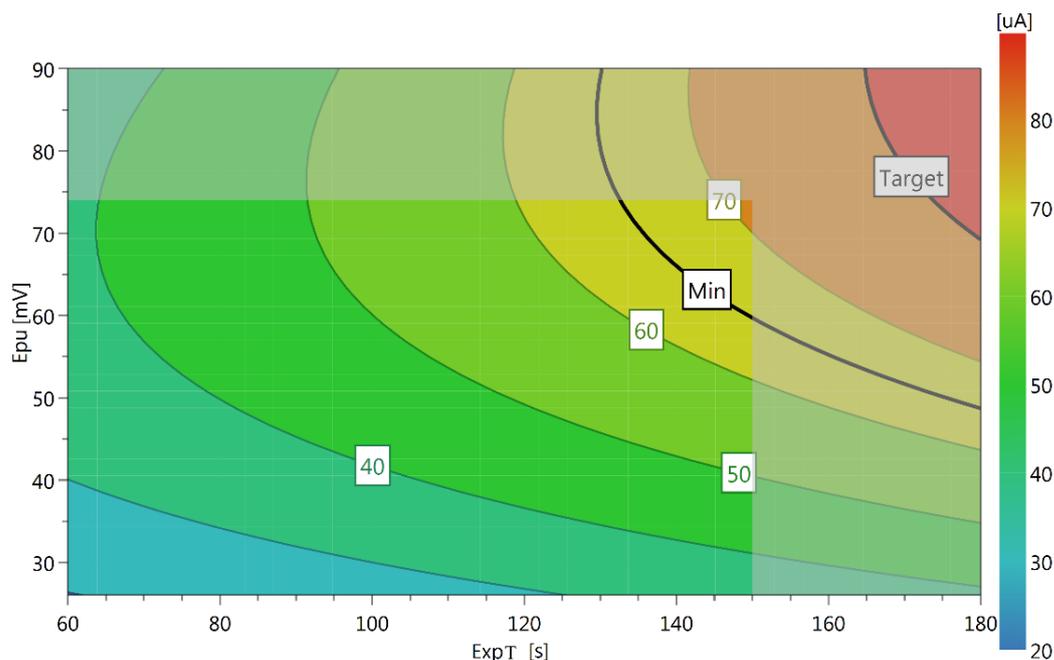


**Figura 41.** Resposta experimental em função da resposta prevista após o modelo ser recalculado.

O gráfico de contorno, na Figura 43, é a vista superior da superfície de resposta. Nele é possível ver que há uma região na qual a intensidade de corrente é mais elevada, indicando que os experimentos deveriam ser efetuados numa região em que os tempos de eletrodeposição fossem maiores acarretando num incremento da intensidade de corrente. Entretanto, o objetivo do estudo não foi só determinar condições experimentais que gerassem altas intensidades de corrente, mas também num tempo curto de análise.



**Figura 42.** Superfície de resposta relacionando as duas variáveis significantes na determinação de íons chumbo (II).

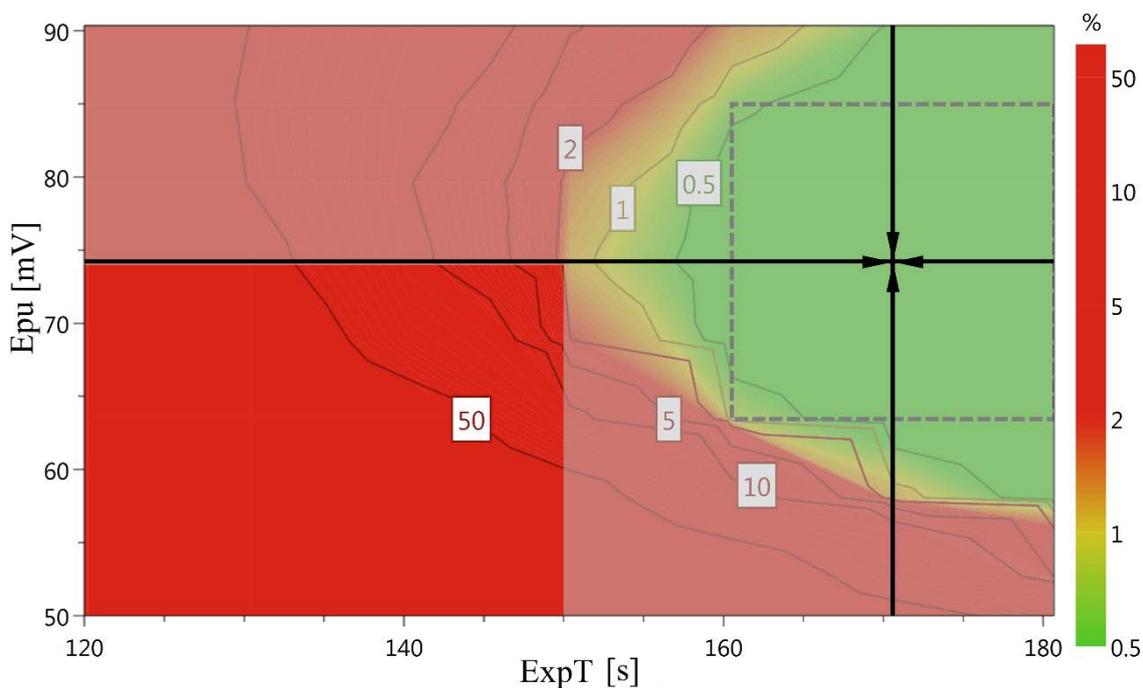


**Figura 43.** Gráfico de contorno do modelo proposto, buscando uma resposta mínima de 65  $\mu\text{A}$ .

Para determinar com precisão qual a faixa de trabalho foi preciso realizar um ajuste fino. Para isso, foi utilizado o cálculo de simulação de Monte Carlo a qual permite determinar a melhor condição experimental considerando o valor mínimo desejado. A partir desse ponto, se considera o máximo de variação para um parâmetro e os demais são fixados numa condição ideal, com isso é desenhado o hiper-cubo que se observa na Figura 44. Onde é possível determinar com precisão a região onde a resposta contempla o valor mínimo de 65  $\mu\text{A}$  com um erro menor que 5%. Para a variável tempo de eletrodeposição, essa região de máximo situa-se entre 170 a 180 segundos, e para a variável amplitude de pulso a região está localizada entre 75 e 80 mV.

A fim de testar a qualidade preditiva do modelo gerado, é importante verificar se os valores obtidos estão de acordo com os calculados. Assim, foram realizados dois experimentos adicionais que estão apresentados nas Tabela 13 e Tabela 14. O experimento 19, que corresponde a região de máximo, foi realizado utilizando tempo de eletrodeposição de 180 segundos e amplitude de pulso igual à 85 mV. Como pode ser visto o valor experimental ficou muito próximo do valor previsto pelo modelo. Além disso, se considerarmos os intervalos de confiança (com 95% de confiança) dos coeficientes da Equação 11 nos níveis alto e baixo, temos uma faixa de resposta que

corresponde à 73,13 a 97,58, ou seja, o valor obtido experimentalmente (Experimento 19, Tabela 13) pertence a esta faixa. Finalmente, podemos dizer que este teste comprovou que o modelo possui uma boa capacidade preditiva.



**Figura 44.** Otimização do modelo após a simulação de Monte Carlo e projeção do hipercubo. A região demarcada na figura se refere à probabilidade (%) de não encontrar valores acima de 65  $\mu\text{A}$ , definido anteriormente como meta do desenho experimental.

**Tabela 13.** Experimento extra realizado para verificar a qualidade do modelo proposto para a condição de máximo gerada pela simulação de Monte Carlo.

Experimento	ExpT (s)		Epu (mV)		Resposta experimental ( $\mu\text{A}$ )	Resposta prevista ( $\mu\text{A}$ )
	Real	Normalizado	Real	Normalizado		
8 (ótimo)	150	1	74	1	73,30	76,63
19	180	1,68	85	1,66	87,71	86,24

O experimento 20 foi realizado considerando a concentração máxima de íons chumbo (II) permitida para água potável baseando-se no anexo XX da Portaria de Consolidação nº 5<sup>106</sup>. Observa-se na Tabela 14 que a intensidade de corrente foi de 17,32  $\mu\text{A}$ , este valor encontrasse dentro da região contemplada pelo modelo gerado pelo DoE.

**Tabela 14.** Teste da intensidade de corrente para uma concentração de 0,01 mg L<sup>-1</sup>.

<b>Experimento</b>	<b>Concentração de íons chumbo (II)</b>	<b>Resposta (<math>\mu\text{A}</math>)</b>	<b>Faixa modelo (<math>\mu\text{A}</math>)</b>
20	0,01 mg L <sup>-1</sup>	17,32	7,69 – 73,69

## 6 Conclusões e perspectivas

### 6.1 Conclusões

Na presente dissertação, MoS<sub>2</sub> foi esfoliado em banho ultrassom utilizando uma solução do polímero 3-*n*-propilpiridínio silsesquioxano, SiPy<sup>+</sup>Cl<sup>-</sup>, quando utilizou-se 10 mg mL<sup>-1</sup> de MoS<sub>2</sub> inicial, solução 0,2% de SiPy<sup>+</sup>Cl<sup>-</sup> e 24 horas de cavitação se obteve a maior quantidade de material disperso.

A solução do polímero mostrou-se favorável na esfoliação e estabilização do MoS<sub>2</sub> esfoliado devido provavelmente a sua carga residual positiva. Sua presença, na superfície do eletrodo, também melhorou significativamente a resposta do par redox de K<sub>4</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>], que justifica a sua escolha e utilização na esfoliação do MoS<sub>2</sub>.

Combinando as técnicas de espectroscopia de absorção UV-Vis, e espectroscopia Raman junto a métodos de análise exploratória multivariada, tais como HCA e PCA. Nos permitiu determinar dentre do conjunto de amostras sintetizadas, que a amostra centrifugada em 6000 rotações por minuto, é constituída MoS<sub>2</sub> 2D dispersos com 4 camadas e 66 nm de tamanho lateral médio, como a melhor de todas. E dessa maneira, esta foi escolhida para ser empregada na caracterização eletroquímica e determinação de íons chumbo (II).

Quando comparado com o eletrodo sem modificar, o eletrodo SPE/Au/MoS<sub>2</sub>/AuNPs melhorou significativamente a intensidade do pico anódico na determinação de íons chumbo (II), mediante uso da voltametria de redissolução anódica com pulso diferencial (DP-ASV), que pode ser atribuída ao aumento da área superficial acompanhado de uma melhora na transferência de elétrons. A solução eletrolítica de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,1 mol L<sup>-1</sup> mostrou um sinal mais intenso que a solução tampão de acetato.

A aplicação do desenho experimental (DoE) em conjunto com a metodologia de superfície de resposta (MSR), permitiu compreender como algumas variáveis típicas da DP-ASV (tempo de deposição, velocidade de varredura, amplitude de pulso) afetam a intensidade de corrente, além de permitir identificar possíveis interações entre estas. Neste caso foram significantes, num intervalo de 95% de confiança, o tempo de deposição, a amplitude de pulso e a interação entre estas variáveis.

Com o modelo matemático previsto projetou-se a superfície de resposta e o gráfico de contorno. A partir do ajuste fino, determinou-se matematicamente a melhor condição experimental. Dessa forma, para variável tempo de deposição foi fixado o valor de 180 segundos com amplitude de pulso igual à 85 mV. Estes resultados corroboram com o objetivo desta dissertação que é obter uma forma rápida de determinação de íons chumbo (II), e neste tempo já se tem uma boa intensidade de corrente.

Executando experimentos adicionais testou-se a capacidade de previsão do modelo. Para isso, foi avaliado se o valor ótimo previsto condiz com o experimental resultando em valores bem próximos, 86,24 e 87,71  $\mu\text{A}$  para o previsto e experimental, respectivamente. No segundo teste avaliou-se a capacidade de obter um sinal mensurável e dentro da faixa contemplada pelo modelo de previsão, para máxima concentração de íons chumbo (II) permitida pelo controle de vigilância da qualidade de água para consumo humano no Brasil. O valor obtido experimentalmente foi igual a 17,32  $\mu\text{A}$ , este resultado se encontra dentro da faixa do modelo gerado pelo DoE.

De modo geral, este trabalho demonstra o grande potencial da aplicação do eletrodo SPE/Au/MoS<sub>2</sub>/AuNPs em conjunto ao DoE e a metodologia de superfície de resposta, no uso da DP-ASV para determinação rápida de íons chumbo em água potável.

## **6.2 Perspectivas**

Como continuidade do trabalho em estudos futuros, visa-se avaliar a faixa linear por meio de uma curva analítica bem como os respectivos limites de detecção e quantificação para íons chumbos (II), assim como conhecer os possíveis interferentes. Como um segundo passo se visa o teste do modelo em amostras reais.

Adicionalmente, pretende-se utilizar o eletrodo SPE/Au/MoS<sub>2</sub>/AuNPs para determinação simultânea de íons de metais pesados explorando ainda mais a capacidade dos métodos eletroanalíticos, que apresentam várias vantagens frente as metodologias clássicas já consolidadas para estes analitos.

## Referências

- (1) Cannon, P.; Norton, F. J. Reaction between Molybdenum Disulphide and Water [8]. *Nature* **1964**, *203* (4946), 750–751. <https://doi.org/10.1038/203750a0>.
- (2) Joensen, P.; Frindt, R. F.; Morrison, S. R. Single-Layer MoS<sub>2</sub>. *Mater. Res. Bull.* **1986**, *21* (4), 457–461. [https://doi.org/10.1016/0025-5408\(86\)90011-5](https://doi.org/10.1016/0025-5408(86)90011-5).
- (3) Yoffe, A. D. Layer Compounds. *Annu. Rev. Mater. Sci.* **1973**, *3* (1), 147–170. <https://doi.org/10.1146/annurev.ms.03.080173.001051>.
- (4) Tenne, R. Inorganic Nanotubes and Fullerene-like Nanoparticles. *Nat. Nanotechnol.* **2006**, *1* (2), 103–111. <https://doi.org/10.1038/nnano.2006.62>.
- (5) Chhowalla, M.; Shin, H. S.; Eda, G.; Li, L. J.; Loh, K. P.; Zhang, H. The Chemistry of Two-Dimensional Layered Transition Metal Dichalcogenide Nanosheets. *Nat. Chem.* **2013**, *5* (4), 263–275. <https://doi.org/10.1038/nchem.1589>.
- (6) Lauritsen, J. V.; Kibsgaard, J.; Helveg, S.; Topsøe, H.; Clausen, B. S.; Lægsgaard, E.; Besenbacher, F. Size-Dependent Structure of MoS<sub>2</sub> Nanocrystals. *Nat. Nanotechnol.* **2007**, *2* (1), 53–58. <https://doi.org/10.1038/nnano.2006.171>.
- (7) Wang, Q. H.; Kalantar-Zadeh, K.; Kis, A.; Coleman, J. N.; Strano, M. S. Electronics and Optoelectronics of Two-Dimensional Transition Metal Dichalcogenides. *Nat. Nanotechnol.* **2012**, *7* (11), 699–712. <https://doi.org/10.1038/nnano.2012.193>.
- (8) O’Neill, A. Liquid Phase Exfoliation of Two Dimensional Crystals, Trinity College - Dublin, Ireland, 2013.
- (9) Ni, J.; Wang, W.; Quintana, M.; Jia, F.; Song, S. Adsorption of Small Gas Molecules on Strained Monolayer WSe<sub>2</sub> Doped with Pd, Ag, Au, and Pt: A Computational Investigation. *Appl. Surf. Sci.* **2020**, *514*, 145911. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2020.145911>.
- (10) Panigrahi, P.; Hussain, T.; Karton, A.; Ahuja, R. Elemental Substitution of Two-Dimensional Transition Metal Dichalcogenides (MoSe<sub>2</sub> and MoTe<sub>2</sub>): Implications for Enhanced Gas Sensing. *ACS Sensors* **2019**, *4* (10), 2646–2653. <https://doi.org/10.1021/acssensors.9b01044>.

- (11) Radisavljevic, B.; Radenovic, A.; Brivio, J.; Giacometti, V.; Kis, A. Single-Layer MoS<sub>2</sub> Transistors. *Nat. Nanotechnol.* **2011**, *6* (3), 147–150. <https://doi.org/10.1038/nnano.2010.279>.
- (12) Thripuranthaka, M.; Kashid, R. V.; Sekhar Rout, C.; Late, D. J. Temperature Dependent Raman Spectroscopy of Chemically Derived Few Layer MoS<sub>2</sub> and WS<sub>2</sub> Nanosheets. *Appl. Phys. Lett.* **2014**, *104* (8), 081911. <https://doi.org/10.1063/1.4866782>.
- (13) Zeng, H.; Dai, J.; Yao, W.; Xiao, D.; Cui, X. Valley Polarization in MoS<sub>2</sub> Monolayers by Optical Pumping. *Nat. Nanotechnol.* **2012**, *7* (8), 490–493. <https://doi.org/10.1038/nnano.2012.95>.
- (14) Fleischauer, P. D.; Lince, J. R.; Bertrand, P. A.; Bauer, R. Electronic Structure and Lubrication Properties of MoS<sub>2</sub>: A Qualitative Molecular Orbital Approach. *Langmuir* **1989**, *5* (4), 1009–1015. <https://doi.org/10.1021/la00088a022>.
- (15) Moore, W. L. Johannes Eck. Enchiridion Locorum Commnium Adversus Lutlierum et Alios Hostes Ecclesiae (1525-1543). *Renaiss. Q.* **1982**, *35* (1), 97–101. <https://doi.org/10.2307/2861468>.
- (16) Ozin, G. A. Panoscopic Materials: Synthesis over “all” Length Scales. *Chem. Commun.* **2000**, No. 6, 419–432. <https://doi.org/10.1039/a905090f>.
- (17) Heising, J.; Kanatzidis, M. G. Structure of Restacked MoS<sub>2</sub> and WS<sub>2</sub> Elucidated by Electron Crystallography. *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121* (4), 638–643. <https://doi.org/10.1021/ja983043c>.
- (18) Benavente, E.; Santa Ana, M. A.; Mendizábal, F.; González, G. Intercalation Chemistry of Molybdenum Disulfide. *Coord. Chem. Rev.* **2002**, *224* (1–2), 87–109. [https://doi.org/10.1016/S0010-8545\(01\)00392-7](https://doi.org/10.1016/S0010-8545(01)00392-7).
- (19) Kan, M.; Wang, J. Y.; Li, X. W.; Zhang, S. H.; Li, Y. W.; Kawazoe, Y.; Sun, Q.; Jena, P. Structures and Phase Transition of a MoS<sub>2</sub> Monolayer. *J. Phys. Chem. C* **2014**, *118* (3), 1515–1522. <https://doi.org/10.1021/jp4076355>.
- (20) Wypych, F. Dissulfeto De Molibdênio, Um Material Multifuncional E Surpreendente: Doze Anos Depois. *Quim. Nov.* **2014**, *37* (7), 1220–1226. <https://doi.org/10.5935/0100-4042.20140150>.

- (21) Coehoorn, R.; Haas, C.; Dijkstra, J.; Flipse, C. J. F.; De Groot, R. A.; Wold, A. Electronic Structure of MoSe<sub>2</sub>, MoS<sub>2</sub>, and WSe<sub>2</sub>. I. Band-Structure Calculations and Photoelectron Spectroscopy. *Phys. Rev. B* **1987**, *35* (12), 6195–6202. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.35.6195>.
- (22) Yoffe, A. D. Electronic Properties of Low Dimensional Solids: The Physics and Chemistry of Layer Type Transition Metal Dichalcogenides and Their Intercalate Complexes. *Solid State Ionics* **1990**, *39* (1–2), 1–7. [https://doi.org/10.1016/0167-2738\(90\)90021-I](https://doi.org/10.1016/0167-2738(90)90021-I).
- (23) Backes, C.; Paton, K. R.; Hanlon, D.; Yuan, S.; Katsnelson, M. I.; Houston, J.; Smith, R. J.; McCloskey, D.; Donegan, J. F.; Coleman, J. N. Spectroscopic Metrics Allow in Situ Measurement of Mean Size and Thickness of Liquid-Exfoliated Few-Layer Graphene Nanosheets. *Nanoscale* **2016**, *8* (7), 4311–4323. <https://doi.org/10.1039/c5nr08047a>.
- (24) Lebègue, S.; Eriksson, O. Electronic Structure of Two-Dimensional Crystals from Ab Initio Theory. *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* **2009**, *79* (11), 115409. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.79.115409>.
- (25) Bazylewski, P.; Van Middelkoop, S.; Divigalpitiya, R.; Fanchini, G. Solid-State Chemiresistors from Two-Dimensional MoS<sub>2</sub> Nanosheets Functionalized with L-Cysteine for In-Line Sensing of Part-Per-Billion Cd<sup>2+</sup> Ions in Drinking Water. *ACS Omega* **2020**, *5* (1), 643–649. <https://doi.org/10.1021/acsomega.9b03246>.
- (26) Escalera-López, D.; Niu, Y.; Yin, J.; Cooke, K.; Rees, N. V.; Palmer, R. E. Enhancement of the Hydrogen Evolution Reaction from Ni-MoS<sub>2</sub> Hybrid Nanoclusters. *ACS Catal.* **2016**, *6* (9), 6008–6017. <https://doi.org/10.1021/acscatal.6b01274>.
- (27) Bang, G. S.; Nam, K. W.; Kim, J. Y.; Shin, J.; Choi, J. W.; Choi, S. Y. Effective Liquid-Phase Exfoliation and Sodium Ion Battery Application of MoS<sub>2</sub> Nanosheets. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2014**, *6* (10), 7084–7089. <https://doi.org/10.1021/am4060222>.
- (28) Guo, J.; Jiang, J.; Zheng, Z.; Yang, B. Enhanced Performance of Multilayer MoS<sub>2</sub> Transistor Employing a Polymer Capping Layer. *Org. Electron.* **2017**, *40*, 75–78. <https://doi.org/10.1016/j.orgel.2016.10.043>.

- (29) Tang, D. M.; Kvashnin, D. G.; Najmaei, S.; Bando, Y.; Kimoto, K.; Koskinen, P.; Ajayan, P. M.; Yakobson, B. I.; Sorokin, P. B.; Lou, J.; Golberg, D. Nanomechanical Cleavage of Molybdenum Disulphide Atomic Layers. *Nat. Commun.* **2014**, *5* (1), 1–8. <https://doi.org/10.1038/ncomms4631>.
- (30) Wu, J.; Zhou, Y.; Nie, W.; Chen, P. One-Step Synthesis of Ag<sub>2</sub>S/Ag@MoS<sub>2</sub> Nanocomposites for SERS and Photocatalytic Applications. *J. Nanoparticle Res.* **2018**, *20* (1). <https://doi.org/10.1007/s11051-017-4106-1>.
- (31) Wang, Z.; Mi, B. Environmental Applications of 2D Molybdenum Disulfide (MoS<sub>2</sub>) Nanosheets. *Environ. Sci. Technol.* **2017**, *51* (15), 8229–8244. <https://doi.org/10.1021/acs.est.7b01466>.
- (32) Dungey, K. E.; Curtis, M. D.; Penner-Hahn, J. E. Structural Characterization and Thermal Stability of MoS<sub>2</sub> Intercalation Compounds. *Chem. Mater.* **1998**, *10* (8), 2152–2161. <https://doi.org/10.1021/cm980034u>.
- (33) Yousefi, R.; Cheraghizade, M. Semiconductor/Graphene Nanocomposites: Synthesis, Characterization, and Applications. In *Applications of Nanomaterials*; Elsevier, 2018; pp 23–43. <https://doi.org/10.1016/b978-0-08-101971-9.00002-8>.
- (34) Samadi, M.; Sarikhani, N.; Zirak, M.; Zhang, H.; Zhang, H. L.; Moshfegh, A. Z. Group 6 Transition Metal Dichalcogenide Nanomaterials: Synthesis, Applications and Future Perspectives. *Nanoscale Horizons* **2018**, *3* (2), 90–204. <https://doi.org/10.1039/c7nh00137a>.
- (35) Liu, C.; Wang, Q.; Jia, F.; Song, S. Adsorption of Heavy Metals on Molybdenum Disulfide in Water: A Critical Review. *J. Mol. Liq.* **2019**, *292*, 111390. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2019.111390>.
- (36) Backes, C.; Higgins, T. M.; Kelly, A.; Boland, C.; Harvey, A.; Hanlon, D.; Coleman, J. N. Guidelines for Exfoliation, Characterization and Processing of Layered Materials Produced by Liquid Exfoliation. *Chem. Mater.* **2017**, *29* (1), 243–255. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.6b03335>.
- (37) Cunningham, G.; Lotya, M.; Cucinotta, C. S.; Sanvito, S.; Bergin, S. D.; Menzel, R.; Shaffer, M. S. P.; Coleman, J. N. Solvent Exfoliation of Transition Metal Dichalcogenides: Dispersibility of Exfoliated Nanosheets Varies Only Weakly between Compounds. *ACS Nano* **2012**, *6* (4), 3468–3480.

<https://doi.org/10.1021/nn300503e>.

- (38) Bonaccorso, F.; Bartolotta, A.; Coleman, J. N.; Backes, C. 2D-Crystal-Based Functional Inks. *Adv. Mater.* **2016**, 6136–6166. <https://doi.org/10.1002/adma.201506410>.
- (39) Smith, R. J.; King, P. J.; Lotya, M.; Wirtz, C.; Khan, U.; De, S.; O'Neill, A.; Duesberg, G. S.; Grunlan, J. C.; Moriarty, G.; Chen, J.; Wang, J.; Minett, A. I.; Nicolosi, V.; Coleman, J. N. Large-Scale Exfoliation of Inorganic Layered Compounds in Aqueous Surfactant Solutions. *Adv. Mater.* **2011**, 23 (34), 3944–3948. <https://doi.org/10.1002/adma.201102584>.
- (40) O'Neill, A.; Khan, U.; Coleman, J. N. Preparation of High Concentration Dispersions of Exfoliated MoS<sub>2</sub> with Increased Flake Size. *Chem. Mater.* **2012**, 24 (12), 2414–2421. <https://doi.org/10.1021/cm301515z>.
- (41) Kajbafvala, M.; Farbod, M. Effective Size Selection of MoS<sub>2</sub> Nanosheets by a Novel Liquid Cascade Centrifugation: Influences of the Flakes Dimensions on Electrochemical and Photoelectrochemical Applications. *J. Colloid Interface Sci.* **2018**. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2018.05.026>.
- (42) Varrla, E.; Paton, K. R.; Backes, C.; Harvey, A.; Smith, R. J.; McCauley, J.; Coleman, J. N. Turbulence-Assisted Shear Exfoliation of Graphene Using Household Detergent and a Kitchen Blender. *Nanoscale* **2014**, 6 (20), 11810–11819. <https://doi.org/10.1039/c4nr03560g>.
- (43) Varrla, E.; Backes, C.; Paton, K. R.; Harvey, A.; Gholamvand, Z.; McCauley, J.; Coleman, J. N. Large-Scale Production of Size-Controlled MoS<sub>2</sub> Nanosheets by Shear Exfoliation. *Chem. Mater.* **2015**, 27 (3), 1129–1139. <https://doi.org/10.1021/cm5044864>.
- (44) Yu, X. L.; He, Y. Application of Box-Behnken Designs in Parameters Optimization of Differential Pulse Anodic Stripping Voltammetry for Lead(II) Determination in Two Electrolytes. *Sci. Rep.* **2017**, 7 (1), 1–8. <https://doi.org/10.1038/s41598-017-03030-2>.
- (45) Guo, Z.; Li, D. di; Luo, X. ke; Li, Y. hui; Zhao, Q. N.; Li, M. meng; Zhao, Y. ting; Sun, T. shuai; Ma, C. Simultaneous Determination of Trace Cd(II), Pb(II) and Cu(II) by Differential Pulse Anodic Stripping Voltammetry Using a Reduced

- Graphene Oxide-Chitosan/Poly-L-Lysine Nanocomposite Modified Glassy Carbon Electrode. *J. Colloid Interface Sci.* **2017**, *490*, 11–22. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2016.11.006>.
- (46) Zhang, X.; Zhang, Y.; Ding, D.; Zhao, J.; Liu, J.; Yang, W.; Qu, K. On-Site Determination of Pb<sup>2+</sup> and Cd<sup>2+</sup> in Seawater by Double Stripping Voltammetry with Bismuth-Modified Working Electrodes. *Microchem. J.* **2016**, *126*, 280–286. <https://doi.org/10.1016/j.microc.2015.12.010>.
- (47) Li, P. H.; Li, Y. X.; Chen, S. H.; Li, S. S.; Jiang, M.; Guo, Z.; Liu, J. H.; Huang, X. J.; Yang, M. Sensitive and Interference-Free Electrochemical Determination of Pb(II) in Wastewater Using Porous Ce-Zr Oxide Nanospheres. *Sensors Actuators, B Chem.* **2018**, *257*, 1009–1020. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2017.11.061>.
- (48) Shimizu; Braunger; Riul. Heavy Metal/Toxins Detection Using Electronic Tongues. *Chemosensors* **2019**, *7* (3), 36. <https://doi.org/10.3390/chemosensors7030036>.
- (49) Hwang, J. H.; Islam, M. A.; Choi, H.; Ko, T. J.; Rodriguez, K. L.; Chung, H. S.; Jung, Y.; Lee, W. H. Improving Electrochemical Pb<sup>2+</sup> Detection Using a Vertically Aligned 2D MoS<sub>2</sub> Nanofilm. *Anal. Chem.* **2019**, *91* (18), 11770–11777. <https://doi.org/10.1021/acs.analchem.9b02382>.
- (50) Wongkaew, N.; Simsek, M.; Griesche, C.; Baeumner, A. J. Functional Nanomaterials and Nanostructures Enhancing Electrochemical Biosensors and Lab-on-a-Chip Performances: Recent Progress, Applications, and Future Perspective. *Chem. Rev.* **2019**, *119* (1), 120–194. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.8b00172>.
- (51) Deshmukh, M. A.; Celiesiute, R.; Ramanaviciene, A.; Shirsat, M. D.; Ramanavicius, A. EDTA\_PANI/SWCNTs Nanocomposite Modified Electrode for Electrochemical Determination of Copper (II), Lead (II) and Mercury (II) Ions. *Electrochim. Acta* **2018**, *259*, 930–938. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2017.10.131>.
- (52) Sun, Y.-F.; Sun, J.-H.; Wang, J.; Pi, Z.-X.; Wang, L.-C.; Yang, M.; Huang, X.-J. Sensitive and Anti-Interference Stripping Voltammetry Analysis of Pb(II) in Water Using Flower-like MoS<sub>2</sub>/RGO Composite with Ultra-Thin Nanosheets. *Anal.*

- (53) Palisoc, S.; Vitto, R. I. M.; Natividad, M. Determination of Heavy Metals in Herbal Food Supplements Using Bismuth/Multi-Walled Carbon Nanotubes/Nafion Modified Graphite Electrodes Sourced from Waste Batteries. *Sci. Rep.* **2019**, *9* (1), 1–13. <https://doi.org/10.1038/s41598-019-54589-x>.
- (54) Rowley-Neale, S. J.; Smith, G. C.; Banks, C. E. Mass-Produced 2D-MoS<sub>2</sub>-Impregnated Screen-Printed Electrodes That Demonstrate Efficient Electrocatalysis toward the Oxygen Reduction Reaction. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2017**, *9* (27), 22539–22548. <https://doi.org/10.1021/acsami.7b05104>.
- (55) Barton, J.; García, M. B. G.; Santos, D. H.; Fanjul-Bolado, P.; Ribotti, A.; McCaul, M.; Diamond, D.; Magni, P. Screen-Printed Electrodes for Environmental Monitoring of Heavy Metal Ions: A Review. *Microchim. Acta* **2016**, *183* (2), 503–517. <https://doi.org/10.1007/s00604-015-1651-0>.
- (56) Tukur, S. A.; Yusof, N. A.; Hajian, R. Gold Nanoparticles-Modified Screen-Printed Electrode for Determination of Pb(II) Ion Using Linear Sweep Anodic Stripping Voltammetry. *IEEE Sens. J.* **2015**, *15* (5), 2780–2784. <https://doi.org/10.1109/JSEN.2014.2379283>.
- (57) Yao, Y.; Wu, H.; Ping, J. Simultaneous Determination of Cd(II) and Pb(II) Ions in Honey and Milk Samples Using a Single-Walled Carbon Nanohorns Modified Screen-Printed Electrochemical Sensor. *Food Chem.* **2019**, *274*, 8–15. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2018.08.110>.
- (58) Bernalte, E.; Arévalo, S.; Pérez-Taborda, J.; Wenk, J.; Estrela, P.; Avila, A.; Di Lorenzo, M. Rapid and On-Site Simultaneous Electrochemical Detection of Copper, Lead and Mercury in the Amazon River. *Sensors Actuators, B Chem.* **2020**, *307*, 127620. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2019.127620>.
- (59) Ali Zamani, A.; Reza Yafthian, M.; Parizanganeh, A. Multivariate Statistical Assessment of Heavy Metal Pollution Sources of Groundwater around a Lead and Zinc Plant. *Iran. J. Environ. Heal. Sci. Eng.* **2012**, *9* (29), 1–10. <https://doi.org/10.1186/1735-2746-9-29>.
- (60) Montgomery, D. C. *Design and Analysis of Experiments*, 7th ed.; Sons, J. W. &

- Ed.; John Wiley & Sons: Hoboken, New Jersey, 2009.
- (61) Rodrigues Pereira Filho, E. E. *Planejamento Fatorial Em Química: Maximizando a Obtenção de Resultados*, 1st ed.; EdUSFCar: São Carlos - SP, Brasil, 2015.
- (62) Barros Neto, B. de. *Como Fazer Experimentos : Pesquisa e Desenvolvimento Na Ciência e Na Indústria*, 4th ed.; Bookman, Ed.; Bookman: Porto Alegre, 2010.
- (63) Spiegel, M. R. *Estatística*, 3rd ed.; Pearson - Makron Books, 1994.
- (64) Skoog, D. A.; West, D. M.; Holler, F. J.; Crouch, S. R. *Fundamentos De Química Analítica*, 8th ed.; Pioneira Thompson Learning: São Paulo - SP, Brasil, 2006.
- (65) Alipour, A.; Zarinabadi, S.; Azimi, A.; Mirzaei, M. Adsorptive Removal of Pb(II) Ions from Aqueous Solutions by Thiourea-Functionalized Magnetic ZnO/Nanocellulose Composite: Optimization by Response Surface Methodology (RSM). *Int. J. Biol. Macromol.* **2020**, *151*, 124–135. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2020.02.109>.
- (66) Koshy, C. P.; Rajendrakumar, P. K.; Thottackkad, M. V. Evaluation of the Tribological and Thermo-Physical Properties of Coconut Oil Added with MoS<sub>2</sub> Nanoparticles at Elevated Temperatures. *Wear* **2015**, *330–331*, 288–308. <https://doi.org/10.1016/j.wear.2014.12.044>.
- (67) Yang, J.; Fridrici, V.; Messaadi, M.; Kapsa, P. The Effect of Porous Substrate on the Tribological Performance of a MoS<sub>2</sub> Based Coating in Fretting by Statistical Analysis. *Wear* **2015**, *330–331*, 122–135. <https://doi.org/10.1016/j.wear.2015.01.018>.
- (68) Zhang, Y.; Yu, S.; Wang, H.; Zhu, Z.; Liu, Q.; Xu, E.; Li, D.; Tong, G.; Jiang, Y. A Novel Carbon-Decorated Hollow Flower-like MoS<sub>2</sub> Nanostructure Wrapped with RGO for Enhanced Sodium-Ion Storage. *Chem. Eng. J.* **2018**, *343*, 180–188. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2018.03.003>.
- (69) Arguello, J.; Magosso, H. A.; Landers, R.; Gushikem, Y. Electrocatalytic Applications of a Sol-Gel Derived Cobalt Phthalocyanine-Dispersed Carbon-Ceramic Electrode. *J. Electroanal. Chem.* **2008**, *617* (1), 45–52. <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2008.01.019>.
- (70) Bernardo, C. O.; Ascheri, J. L. R.; Carvalho, C. W. P. de. Efeito Do Ultrassom Na

- Extração e Modificação de Amidos. *Cienc. Rural* **2016**, 46 (4), 739–746. <https://doi.org/10.1590/0103-8478cr20150156>.
- (71) Mason, T.; Peters, D. *Practical Sonochemistry: Uses and Applications of Ultrasound*, 2 edição.; Woodhead Publishing, 2002.
- (72) Alfaya, R. V. S.; Gushikem, Y.; Alfaya, A. A. S. N-Propylpyridinium Chloride Silsesquioxane Polymer Film on Graphite: Electrochemical Study of a Hexacyanoferrate (II) Ion Immobilized Electrode for Oxidation of Ascorbic Acid. *J. Braz. Chem. Soc.* **2000**, 11 (3), 281–285. <https://doi.org/10.1590/S0103-50532000000300014>.
- (73) Fujiwara, S. T.; Gushikem, Y.; Alfaya, R. V. S. Adsorption of FeCl<sub>3</sub>, CuCl<sub>2</sub> and ZnCl<sub>2</sub> on Silsesquioxane 3-n-Propylpyridiniumchloride Polymer Film Adsorbed on Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Coated Silica Gel. *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* **2001**, 178 (1–3), 135–141. [https://doi.org/10.1016/S0927-7757\(00\)00685-3](https://doi.org/10.1016/S0927-7757(00)00685-3).
- (74) Magosso, H. A.; Panteleimonov, A. V.; Kholin, Y. V.; Gushikem, Y. Synthesis, Characterization and Metal Adsorption Properties of the New Ion Exchanger Polymer 3-n-Propyl(4-Methylpyridinium) Silsesquioxane Chloride. *J. Colloid Interface Sci.* **2006**, 303 (1), 18–24. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2006.07.014>.
- (75) Winiarski, J. P.; de Barros, M. R.; Magosso, H. A.; Jost, C. L. Electrochemical Reduction of Sulfite Based on Gold Nanoparticles/Silsesquioxane-Modified Electrode. *Electrochim. Acta* **2017**, 251, 522–531. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2017.08.171>.
- (76) Lu, Y.; Liang, X.; Niyungeko, C.; Zhou, J.; Xu, J.; Tian, G. A Review of the Identification and Detection of Heavy Metal Ions in the Environment by Voltammetry. *Talanta* **2018**, 178, 324–338. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2017.08.033>.
- (77) Brett, C. M. A.; Oliveira Brett, A. M. *Electrochemistry: Principles, Methods, and Applications*; Oxford University Press, 1993.
- (78) Nunez-Bajo, E.; Blanco-López, M. C.; Costa-García, A.; Fernández-Abedul, M. T. Electrogenation of Gold Nanoparticles on Porous-Carbon Paper-Based Electrodes and Application to Inorganic Arsenic Analysis in White Wines by Chronoamperometric Stripping. *Anal. Chem.* **2017**, 89 (12), 6415–6423.

<https://doi.org/10.1021/acs.analchem.7b00144>.

- (79) Khater, M.; de la Escosura-Muñiz, A.; Quesada-González, D.; Merkoçi, A. Electrochemical Detection of Plant Virus Using Gold Nanoparticle-Modified Electrodes. *Anal. Chim. Acta* **2019**, *1046*, 123–131. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2018.09.031>.
- (80) Ganguly, A.; Benson, J.; Papakonstantinou, P. Sensitive Chronocoulometric Detection of MiRNA at Screen-Printed Electrodes Modified by Gold-Decorated MoS<sub>2</sub> Nanosheets. *ACS Appl. Bio Mater.* **2018**, *1* (4), 1184–1194. <https://doi.org/10.1021/acsabm.8b00398>.
- (81) Bonifacio, L. S.; Gordijo, C. R.; Constantino, V. R. L.; Silva, D. O.; Kiyohara, P. K.; Araki, K.; Toma, H. E. Optical Changes and Writing on Hydrotalcite Supported Gold Nanoparticles. *J. Nanosci. Nanotechnol.* **2008**, *8* (1), 274–279. <https://doi.org/10.1166/jnn.2008.18128>.
- (82) Mie, G. Beiträge Zur Optik Trüber Medien, Speziell Kolloidaler Metallösungen. *Ann. Phys.* **1908**, *330* (3), 377–445. <https://doi.org/10.1002/andp.19083300302>.
- (83) Helmenstine, A. M. Tyndall Effect Definition and Examples <https://www.thoughtco.com/definition-of-tyndall-effect-605756> (acessado Junho 30, 2020).
- (84) Harvey, A.; Backes, C.; Boland, J. B.; He, X.; Griffin, A.; Szydłowska, B.; Gabbett, C.; Donegan, J. F.; Coleman, J. N. Non-Resonant Light Scattering in Dispersions of 2D Nanosheets. *Nat. Commun.* **2018**, *9* (1), 4553. <https://doi.org/10.1038/s41467-018-07005-3>.
- (85) Backes, C.; Smith, R. J.; McEvoy, N.; Berner, N. C.; McCloskey, D.; Nerl, H. C.; O’Neill, A.; King, P. J.; Higgins, T.; Hanlon, D.; Scheuschner, N.; Maultzsch, J.; Houben, L.; Duesberg, G. S.; Donegan, J. F.; Nicolosi, V.; Coleman, J. N. Edge and Confinement Effects Allow in Situ Measurement of Size and Thickness of Liquid-Exfoliated Nanosheets. *Nat. Commun.* **2014**, *5*. <https://doi.org/10.1038/ncomms5576>.
- (86) Copetti, G. Halogenação de Materiais 2D, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2019.

- (87) Bumrah, G. S.; Sharma, R. M. Raman Spectroscopy – Basic Principle, Instrumentation and Selected Applications for the Characterization of Drugs of Abuse. *Egypt. J. Forensic Sci.* **2016**, *6* (3), 209–215. <https://doi.org/10.1016/j.ejfs.2015.06.001>.
- (88) Scholz, F. Voltammetric Techniques of Analysis: The Essentials. *ChemTexts* **2015**, *1* (4), 1–24. <https://doi.org/10.1007/s40828-015-0016-y>.
- (89) Pacheco, W. F. ; Semaan, F. S. ; Almeida, V. G. K. ; Ritta, A. G. S. L. ; Aucélio, R. Q. Voltametrias: Uma Breve Revisão Sobre Os Conceitos Voltammetry: A Brief Review About Concepts. *Rev. Virtual Quím* **2013**, *5* (4), 516–537. <https://doi.org/10.5935/1984-6835.20130040>.
- (90) Bezerra, M. A.; Santelli, R. E.; Oliveira, E. P.; Villar, L. S.; Escalera, L. A. Response Surface Methodology (RSM) as a Tool for Optimization in Analytical Chemistry. *Talanta*. Elsevier September 15, 2008, pp 965–977. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2008.05.019>.
- (91) Novaes, C. G.; Yamaki, R. T.; De Paula, V. F.; Do, B. B.; Júnior, N.; Barreto, J. A.; Valasques, G. S.; Bezerra, M. A. Otimização de Métodos Analíticos Usando Metodologia de Superfícies De Resposta-Parte I: Variáveis de Processo. **2017**.
- (92) Novaes, C. G.; Yamaki, R. T.; De Paula, V. F.; Do, B. B.; Junior, N.; Barreto, J. A.; Valasques, G. S.; Bezerra, M. A. Otimização de Métodos Analíticos Usando Metodologia de Superfícies de Resposta-Parte II: Variáveis de Mistura. *Rev. Virtual Química* **2018**, *9* (3), 1184–1215. <https://doi.org/10.21577/1984-6835.20170070>.
- (93) Ferreira, M. M. C. *Quimiometria: Conceitos, Métodos e Aplicações*; UNICAMP: Campinas - SP, Brasil, 2015.
- (94) Helfer, G. A.; Bock, F.; Marder, L.; Furtado, J. C.; Da Costa, A. B.; Ferrão, M. F. Chemostat, Um Software Gratuito Para Análise Exploratória de Dados Multivariados. *Quim. Nova* **2015**, *38* (4), 575–579. <https://doi.org/10.5935/0100-4042.20150063>.
- (95) Eaton, J. W. GNU Octave. Eaton, John W. 2020.
- (96) Kuzmany, H. *Solid-State Spectroscopy : An Introduction*, 2nd ed.; Springer-Verlag

Berlin Heidelberg 2009: Alemanha, 2009.

- (97) Placidi, M.; Dimitrievska, M.; Izquierdo-Roca, V.; Fontané, X.; Castellanos-Gomez, A.; Pérez-Tomás, A.; Mestres, N.; Espindola-Rodriguez, M.; López-Marino, S.; Neuschitzer, M.; Bermudez, V.; Yaremko, A.; Pérez-Rodríguez, A. Multiwavelength Excitation Raman Scattering Analysis of Bulk and Two-Dimensional MoS<sub>2</sub>: Vibrational Properties of Atomically Thin MoS<sub>2</sub> Layers. *2D Mater.* **2015**, 2 (3). <https://doi.org/10.1088/2053-1583/2/3/035006>.
- (98) Xia, M.; Li, B.; Yin, K.; Capellini, G.; Niu, G.; Gong, Y.; Zhou, W.; Ajayan, P. M.; Xie, Y. H. Spectroscopic Signatures of AA' and AB Stacking of Chemical Vapor Deposited Bilayer MoS<sub>2</sub>. *ACS Nano* **2015**, 9 (12), 12246–12254. <https://doi.org/10.1021/acsnano.5b05474>.
- (99) Blanco, É.; Afanasiev, P.; Berhault, G.; Uzio, D.; Loridant, S. Resonance Raman Spectroscopy as a Probe of the Crystallite Size of MoS<sub>2</sub> Nanoparticles. *Comptes Rendus Chim.* **2016**, 19 (10), 1310–1314. <https://doi.org/10.1016/j.crci.2015.08.014>.
- (100) Golasa, K.; Grzeszczyk, M.; Korona, K. P.; Bozek, R.; Binder, J.; Szczytko, J.; Wysmolek, A.; Babinski, A. Optical Properties of Molybdenum Disulde (MoS<sub>2</sub>). *ACTA Phys. Pol. A* **2013**, 124, 849–851. <https://doi.org/10.12693/APhysPolA.124.849>.
- (101) Stacy, A. M.; Hodul, D. T. Raman Spectra of IVB and VIB Transition Metal Disulfides Using Laser Energies near the Absorption Edges. *J. Phys. Chem. Solids* **1985**, 46 (4), 405–409. [https://doi.org/10.1016/0022-3697\(85\)90103-9](https://doi.org/10.1016/0022-3697(85)90103-9).
- (102) Jiao, L.; Jie, W.; Yang, Z.; Wang, Y.; Chen, Z.; Zhang, X.; Tang, W.; Wu, Z.; Hao, J. Layer-Dependent Photoresponse of 2D MoS<sub>2</sub> Films Prepared by Pulsed Laser Deposition. *J. Mater. Chem. C* **2019**, 7 (9), 2522–2529. <https://doi.org/10.1039/c8tc04612c>.
- (103) Tuschel, D. *Photoluminescence Spectroscopy Using a Raman Spectrometer*; 2016; Vol. 31.
- (104) Su, S.; Sun, H.; Cao, W.; Chao, J.; Peng, H.; Zuo, X.; Yuwen, L.; Fan, C.; Wang, L. Dual-Target Electrochemical Biosensing Based on DNA Structural Switching on Gold Nanoparticle-Decorated MoS<sub>2</sub> Nanosheets. *ACS Appl. Mater. Interfaces*

**2016**, 8 (11), 6826–6833. <https://doi.org/10.1021/acsami.5b12833>.

- (105) Inroga, F. A. D.; Rocha, M. O.; Lavayen, V.; Arguello, J. Development of a Tyrosinase-Based Biosensor for Bisphenol A Detection Using Gold Leaf-like Microstructures. *J. Solid State Electrochem.* **2019**, 23 (6), 1659–1666. <https://doi.org/10.1007/s10008-019-04252-2>.
- (106) Brasil. *Anexo XX da Portaria de Consolidação Nº 5 do Ministério da Saúde de 03 De Outubro De 2017*; 2017.