

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

THAUANY HELLMANN



ESTRUTURA ELETRÔNICA, ORIENTAÇÃO MOLECULAR E ORGANIZAÇÃO
EM NANOESCALA DE FILMES FINOS DE NANOCOMPÓSITOS DE MoS_2 :
uma abordagem espectroscópica

Rio de Janeiro

2025

THAUANY HELLMANN

ESTRUTURA ELETRÔNICA, ORIENTAÇÃO MOLECULAR E ORGANIZAÇÃO
EM NANOESCALA DE FILMES FINOS DE NANOCOMPÓSITOS DE MoS₂:
uma abordagem espectroscópica

Tese de Doutorado apresentada ao
Programa de Pós-Graduação em Química,
Instituto de Química, Universidade Federal
do Rio de Janeiro como requisito parcial à
obtenção do título de Doutor em Ciências.

Orientadora: Prof^a. Dr^a. Maria Luiza Rocco Duarte Pereira

Rio de Janeiro

2025

CIP - Catalogação na Publicação

H477e Hellmann, Thauany
Estrutura eletrônica, orientação molecular e organização em nanoescala de filmes finos de nanocompósitos de MoS₂: Uma abordagem espectroscópica / Thauany Hellmann. -- Rio de Janeiro, 2025.
141 f.

Orientador: Maria Luiza Rocco Duarte Pereira.
Tese (doutorado) - Universidade Federal do Rio de Janeiro, Instituto de Química, Programa de Pós Graduação em Química, 2025.

1. dissulfeto de molibdênio. 2. polianilina. 3. óxido de grafeno. 4. nanocompósitos. 5. espectroscopia. I. Pereira, Maria Luiza Rocco Duarte, orient. II. Título.

THAUANY HELLMANN

**ESTRUTURA ELETRÔNICA, ORIENTAÇÃO MOLECULAR E ORGANIZAÇÃO
EM NANOESCALA DE FILMES FINOS DE NANOCOMPÓSITOS DE MoS₂:
UMA ABORDAGEM ESPECTROSCÓPICA**

Tese de Doutorado apresentada ao Programa
de Pós-Graduação em Química, Instituto de
Química, Universidade Federal do Rio de
Janeiro como requisito parcial à obtenção do
título de Doutor em Ciências: Química

Aprovada em 31/10/2025.

Documento assinado digitalmente
 **MARIA LUIZA ROCCO DUARTE PEREIRA**
Data: 24/11/2025 19:24:06-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Maria Luiza Rocco Duarte Pereira
Presidente (IQ-UFRJ)

Documento assinado digitalmente
 **EMERSON SCHWINGEL RIBEIRO**
Data: 25/11/2025 15:48:50-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Emerson Schwingel Ribeiro
Avaliador Interno (IQ-UFRJ)

Documento assinado digitalmente
 **RENATA ANTOUN SIMAO**
Data: 28/11/2025 18:03:26-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Renata Antoun Simao
Avaliador Externo (COPPE-UFRJ)

Documento assinado digitalmente
 **ROBERTO JAKOMIN**
Data: 01/12/2025 11:04:21-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Roberto Jakomin
Avaliador Externo (UFRJ, Duque de Caxias)

Documento assinado digitalmente
 **SERGIO HUMBERTO DOMINGUES**
Data: 01/12/2025 15:47:51-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Sergio Humberto Domingues
Avaliador Externo (COPPE-UFRJ)

Dedico este trabalho aos meus pais e ao Arlindo.

AGRADECIMENTOS

Ao longo desses anos tão desafiadores de doutorado, tenho imensa gratidão a todos que caminharam comigo nessa trajetória árdua, atravessada por uma pandemia, mas vencida com força, perseverança, resiliência e muito apoio.

Agradeço a Deus, por me sustentar até aqui, e a São Judas Tadeu, meu santo de devoção, por todas as vezes em que pedi sua intercessão pelas causas impossíveis.

Aos meus pais, que sempre acreditaram em mim, apoiando as minhas escolhas profissionais e me incentivando, a cada passo, a voar mais alto. Foram meu porto seguro quando deixei minha cidade natal para seguir minha jornada acadêmica.

Ao meu querido esposo, Arlindo, meu companheiro de todas as horas. Obrigada por trilhar comigo cada etapa dessa caminhada, por ser meu incentivo diário e por me acolher em cada desabafo, cada choro, cada momento de exaustão. Seu apoio foi essencial para que eu me mantivesse firme e chegasse até aqui.

À Maya e à Luna, minhas companheirinhas de quatro patas, por todo o amor e por todo o companheirismo ao longo desses anos.

À minha avó, minha inspiração. Uma mulher à frente de seu tempo, que construiu sua trajetória acadêmica com coragem e determinação. Obrigada por ser um espelho para mim.

Aos meus irmãos, pelo apoio constante, pelas palavras de incentivo e por me lembrarem, tantas vezes, do orgulho que sentem de mim. Obrigada por acreditarem em mim.

À minha orientadora, que ocupa um lugar especial na minha trajetória. Obrigada por estar sempre presente, pela paciência e por todos os ensinamentos.

À PGQu, em especial à secretaria, por todo o suporte ao longo desses anos.

Ao LaQuiS e a todos os colegas que torceram por mim durante essa longa jornada. Obrigada pela troca de ideias e pelas conversas. Agradeço, em especial, à Amanda, ao Roger, ao Priori e à Bia por toda parceria e, principalmente, por tantas madrugadas no síncrotron para que este trabalho se desenvolvesse.

Ao Sirius, pela oportunidade de desenvolver minha pesquisa em um ambiente tão excepcional. Sou profundamente grata a toda a equipe pelo apoio constante. Agradecimento especial ao Flavio Vicentin e ao Francisco Maia por toda ajuda na aquisição e no tratamento dos dados.

Aos meus amigos, cuja amizade foi essencial para manter o ânimo e o coração leve. Obrigada pelos momentos de descontração e diversão que tornaram essa jornada mais leve.

Ao professor Aldo, à Ariane e ao João, pela valiosa colaboração, essencial para o desenvolvimento deste doutorado.

À minha querida e saudosa UEMA, instituição que me formou e me deu a base para construir esta carreira. À UFRJ, onde pude fazer meu mestrado e doutorado e onde cresci tanto, pessoal e profissionalmente.

À CAPES, pela concessão da bolsa que viabilizou esta pesquisa.

A todos que contribuíram, direta ou indiretamente, para a conquista deste título, deixo meu mais sincero MUITO OBRIGADA!

RESUMO

Neste trabalho, realizou-se a caracterização espectroscópica de filmes finos de nanocompósitos de dissulfeto de molibdênio (MoS_2) com polianilina (PANI) e com óxido de grafeno (GO), obtidos pelo método interfacial líquido-líquido. Nanocompósitos de MoS_2 /PANI foram sintetizados em diferentes fases aquosas, variando-se o tipo de ácido (H_2SO_4 e HCl) e o pH (pH 0 e pH 1). A espectroscopia de fotoelétrons de raios X (XPS) revelou maior dopagem nos nanocompósitos em relação à PANI pura, além de ligações C–S indicando forte interação com o MoS_2 . Espectros de perda de energia de elétrons por reflexão (REELS) mostraram redução na energia do *gap*, atribuída ao aumento das cadeias poliméricas, influenciada pelo ácido e pela presença do MoS_2 . Nanocompósitos de MoS_2 /PANI também foram analisados após envelhecimento, e XPS indicou desprotonação da PANI e intensificação das interações com MoS_2 . A nanoespectroscopia de infravermelho com luz síncrotron (SINS) destacou-se pela capacidade de identificar variações químicas em escala nanométrica, evidenciando a influência do pH e do tipo de dopante na estrutura e organização dos filmes. Medidas de espectroscopia de fotoabsorção de raios X próxima à borda de absorção (NEXAFS), realizadas na borda K do nitrogênio, sugerem a coexistência de unidades protonadas e desprotonadas, indicando desprotonação parcial do polímero. A variação do ângulo de incidência do feixe mostrou que a organização molecular depende das condições de síntese e deposição das amostras. Nanocompósitos de MoS_2 e GO foram obtidos por três rotas interfaciais: i) *one-pot*, ii) *two-step* e iii) camada por camada. Espectros de fotoemissão revelaram ligações C–S, indicando interação química entre MoS_2 e GO. A técnica de SINS mapeou heterogeneidades químicas associadas à rota sintética. Os filmes obtidos por deposição camada por camada apresentaram maior semelhança com os filmes puros de MoS_2 , enquanto aqueles obtidos pelas rotas *one-pot* e *two-step* exibiram características mais próximas ao GO. As medidas de NEXAFS na borda $\text{L}_{2,3}$ do enxofre indicaram maior organização estrutural do MoS_2 nos nanocompósitos em comparação ao material isolado. Os resultados mostram que tanto a interação entre os componentes quanto a rota de síntese impactam nas propriedades estruturais e eletrônicas dos filmes, ressaltando a importância do controle da síntese no desenvolvimento de novos materiais.

Palavras-chave: dissulfeto de molibdênio, polianilina, óxido de grafeno, XPS, NEXAFS, SINS, REELS

ABSTRACT

In this work, we carried out the spectroscopic characterization of thin films of nanocomposites based on molybdenum disulfide (MoS_2) with polyaniline (PANI) and with graphene oxide (GO), obtained through the liquid–liquid interfacial method. MoS_2 /PANI nanocomposites were synthesized in different aqueous phases, varying the type of acid (H_2SO_4 and HCl) and the pH (pH 0 and pH 1). X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) revealed higher doping levels in the nanocomposites compared to pure PANI, as well as C–S bonds indicating strong interaction with MoS_2 . Reflection electron energy loss spectroscopy (REELS) showed a reduction in the energy gap, attributed to the elongation of the polymer chains, influenced by the acid type and by the presence of MoS_2 . MoS_2 /PANI nanocomposites were also analyzed after aging, and XPS indicated PANI deprotonation and an intensification of interactions with MoS_2 . Synchrotron infrared nanospectroscopy (SINS) proved particularly effective in identifying chemical variations at the nanometric scale, highlighting the influence of pH and dopant type on the structure and organization of the films. Near-edge X-ray absorption fine structure (NEXAFS) spectroscopy, performed at the nitrogen K-edge, suggested the coexistence of protonated and deprotonated units, indicating partial deprotonation of the polymer. The variation of the incidence angle of the beam showed that molecular organization depends on the synthesis and deposition conditions of the samples. MoS_2 and GO nanocomposites were obtained through three interfacial routes: (i) one-pot, (ii) two-step, and (iii) layer-by-layer. Photoemission spectra revealed C–S bonds, indicating chemical interaction between MoS_2 and GO. The SINS technique mapped chemical heterogeneities associated with the synthetic route. Films obtained by layer-by-layer deposition showed greater resemblance to pure MoS_2 films, whereas those obtained via one-pot and two-step routes exhibited characteristics closer to GO. NEXAFS measurements at the sulfur $\text{L}_{2,3}$ -edge indicated a higher degree of structural organization of MoS_2 in the nanocomposites compared to the isolated material. The results demonstrate that both the interaction between components and the synthesis route impact the structural and electronic properties of the films, underscoring the importance of synthetic control in the development of new materials.

Keywords: molybdenum disulfide, polyaniline, graphene oxide, XPS, NEXAFS, SINS, REELS

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Estruturas cristalinas do MoS ₂ : fases 1T, 2H e 3R.....	24
Figura 2. Esquema ilustrativo da oxidação do grafite e subsequente esfoliação do óxido de grafite em óxido de grafeno	27
Figura 3. Estruturas da PANI em diferentes estados de oxidação e retículos polarônicos e bipolarônicos	30
Figura 4. Diferentes métodos de síntese da PANI e seus nanocompósitos	31
Figura 5. Esquema de produção da luz síncrotron.....	38
Figura 6. Instrumentação básica para espectroscopia de fotoelétrons de raios X.....	40
Figura 7. Espectro típico de XPS	42
Figura 8. Diagrama energético do preenchimento do buraco do caroço e emissão de um elétron Auger.....	44
Figura 9. Esquema ilustrando o confinamento e o espalhamento da radiação incidente no ápice da ponta de AFM, na técnica de SINS.	47
Figura 10. Diagrama do arranjo experimental de SINS.....	48
Figura 11. a) Regiões no espectro de absorção de raios X e b) Processo de absorção de raios X e geração de um espectro de NEXAFS.....	50
Figura 12. Representação esquemática da dependência angular em NEXAFS em uma molécula π -conjugada.....	51
Figura 13. Representação esquemática do método de preparo dos filmes de MoS ₂ , PANI e nanocompósitos de MoS ₂ /PANI	54
Figura 14. Representação esquemática do método de preparo dos filmes de MoS ₂ , GO e nanocompósitos de MoS ₂ /GO	57
Figura 15. Espectros de varredura completa dos filmes (a) M-S0, P-S0 e MP-S0, (b) M-S1, P-S1 e MP-S1, (c) M-C0, P-C0 e MP-C0 e (d) M-C1, P-C1 e MP-C1.....	61
Figura 16. Espectro de alta resolução do C1s para os filmes de (a) PANI pura e (b) nanocompósitos.....	64
Figura 17. Espectro de alta resolução do N1s para os filmes de (a) PANI pura e (b) nanocompósitos.....	66
Figura 18. (a) Formas da PANI, e (b) Nível de dopagem (%) dos filmes de PANI pura e nanocompósitos	68

Figura 19. Espectro de alta resolução do S2p dos filmes de (a) MoS ₂ puro e (b) nanocompósitos	69
Figura 20. Espectros de alta resolução do Mo3d para os filmes de (a) MoS ₂ e (b) nanocompósitos	71
Figura 21. Espectros de REELS dos filmes (a-b) M-S0, P-S0 e MP-S0, (c-d) M-C0, P-C0 e MP-C0, (e-f) M-S1, P-S1 e MP-S1 e (g-h) M-C1, P-C1 e MP-C1. O lado esquerdo apresenta uma visão geral. O lado direito mostra a determinação da energia de gap (Eg).....	72
Figura 22. Espectros de varredura completa dos filmes (a) M-S0-b, P-S0-b e MP-S0-b, (b) M-C0-b, P-C0-b e MP-C0-b, (c) M-S1-b, P-S1-b e MP-S1-b e (d) M-C1-b, P-C1-b e MP-C1-b.....	77
Figura 23. Espectro de alta resolução do C1s para os filmes de (a) PANI pura e (b) nanocompósitos	81
Figura 24. Espectro de alta resolução do N1s para os filmes de (a) PANI pura e (b) nanocompósitos	82
Figura 25. (a) Forma da PANI (b) Nível de dopagem (%) dos filmes de PANI pura e nanocompósitos	83
Figura 26. Espectros de alta resolução do S2p dos filmes de (a) MoS ₂ puro e (b) nanocompósitos	85
Figura 27. Espectros de alta resolução do S2p dos filmes de PANI pura	86
Figura 28. Espectros de alta resolução do Mo3d para os filmes de (a) MoS ₂ e (b) nanocompósitos	87
Figura 29. (a, d) Imagens de IV de banda larga (5 µm × 5 µm), (b, e) imagens de topografia por AFM (5 µm × 5 µm) e (c,f) espectros de SINS em diferentes pontos dos filmes P-S0 e MP-S0, respectivamente; (g, j) imagens de IV de banda larga (4 µm × 4 µm), (h, k) imagens de topografia por AFM (4 µm × 4 µm) e (i, l) espectros de SINS em diferentes pontos dos filmes P-C0 e MP-C0, respectivamente	90
Figura 30. Esquema de formação da estrutura reticulada da polianilina na forma de estruturas do tipo fenazina	92
Figura 31. (a, d) Imagens de IV de banda larga (5 µm × 5 µm), (b, e) imagens de topografia por AFM (5 µm × 5 µm) e (c, f) espectros de SINS obtidos em diferentes pontos dos filmes P-S1 e MP-S1, respectivamente; (g, j) imagens de IV de banda larga dos filmes P-C1 (4 µm × 4 µm) e MP-C1 (3 µm × 3 µm), (h, k)	

imagens de topografia por AFM dos mesmos filmes e respectivas áreas, e (i, l) espectros de SINS obtidos em diferentes pontos.....	95
Figura 32. Espectros de NEXAFS na borda K do nitrogênio para os filmes (a) P-S0 e MP-S0, (b) P-C0 e MP-C0, (c) P-S1 e MP-S1 e (d) P-C1 e MP-C1	Fonte: a autora, 2025.
Figura 33. Espectros de varredura completa dos filmes de GO puro, MoS ₂ puro, MG-1, MG-2 e MG-3	104
Figura 34. Espectros de alta resolução do C1s para os filmes de (a) GO e (b) MoS ₂ puros e (c) nanocompósitos MG-1, MG-2 e MG-3.....	106
Figura 35. Espectros de alta resolução do O1s para os filmes de GO puro e nanocompósitos MG-1, MG-2 e MG-3	107
Figura 36. Espectros de alta resolução do Mo3d para os filmes de MoS ₂ puro e nanocompósitos MG-1, MG-2 e MG-3	108
Figura 37. Espectros de alta resolução do S2p para os filmes de MoS ₂ puro e nanocompósitos MG-1, MG-2 e MG-3	109
Figura 38. Filme de GO: (a) imagem de IV de banda larga, (b) imagem de topografia por AFM e (c) espectro de SINS obtidos em diferentes pontos do filme de GO . (a) e (b) correspondem a mesma área do filme (1μm x 1μm). Filme de MoS ₂ : (d) imagem de IV de banda larga, (e) imagem de topografia por AFM e (f) espectro de SINS obtidos em diferentes pontos do filme de MoS ₂ (d) e (e) correspondem a mesma área do filme (1μm x 1μm).....	111
Figura 39. Filme MG-1: (a) imagem de IV de banda larga, (b) imagem de topografia por AFM e (c) espectro de SINS obtido em diferentes pontos do filme MG-1 (a) e (b) correspondem a mesma área do filme (2μm x 2μm). Filme MG-2: (d) imagem de IV de banda larga, (e) imagem de topografia por AFM e (f) espectro de SINS obtido em diferentes pontos do filme MG-2. (d) e (e) correspondem a mesma área do filme (4μm x 4μm). Filme MG-3: (g) imagem de IV de banda larga, (h) imagem de topografia por AFM e (i) espectro de SINS obtido em diferentes pontos do filme MG-3. (g) e (h) correspondem a mesma área do filme (4μm x 4μm)	114
Figura 40. Espectro de NEXAFS com dependência angular na borda L _{2,3} do enxofre para os filmes de MoS ₂ , MG-1, MG-2 e MG-3.....	117

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Propriedades do MoS ₂ <i>bulk</i> e monocamada. Adaptado de [31]	25
Tabela 2. Análise elementar e percentuais atômicos para os filmes de MoS ₂ , PANI e nanocompósitos.....	62
Tabela 3. Atribuição dos picos para C1s, N1s, S2p e Mo3d, Energia de Ligação e Percentual atômico para todos os filmes MoS ₂ , PANI e nanocompósitos.....	63
Tabela 4. Comparação entre as nomenclaturas adotadas para amostras antes e após armazenamento.....	76
Tabela 5. Análise elementar e percentuais atômicos para os filmes de MoS ₂ puro, PANI pura e nanocompósitos.....	78
Tabela 6. Atribuição dos picos para C1s, N1s, S2p e Mo3d, Energia de Ligação e Percentual atômico para todos os filmes de MoS ₂ puro, PANI pura e nanocompósitos.	79
Tabela 7. Comparação dos percentuais atômicos das espécies catiônicas do C1s e N1s nas amostras recém-preparadas e envelhecidas.	84
Tabela 8. Bandas vibracionais (em cm ⁻¹) observadas nos espectros pontuais de SINS, os pontos específicos onde foram observadas (entre parênteses) e suas respectivas atribuições.	97
Tabela 9. Análise elementar e percentuais atômicos para os filmes de MoS ₂ puro, GO puro, MG-1, MG-2 e MG-3.....	104
Tabela 10. Atribuição dos picos para C1s, O1s, S2p e Mo3d, Energia de Ligação e Percentual atômico para todos os filmes.	105

LISTA DE ABREVIATURAS

2D - materiais bidimensionais

EB - esmeraldina

FETs - transistores de efeito de campo, do inglês Field-Effect Transistors

FTIR – Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier, do inglês *Fourier transform infrared spectroscopy*

FTO - óxido de estanho dopado com flúor

GO - óxido de grafeno, do inglês *graphene oxide*

GrO – óxido de grafite, do inglês *graphite oxide*

h-BN - o nitreto de boro hexagonal, do inglês hexagonal Boron Nitride

HER - reação de evolução de hidrogênio

HOMO – orbital molecular ocupado de maior energia, do inglês *Highest occupied molecular orbital*

IMBUA - *Infrared Multiscale Beamline for Ultra-resolved Imaging Applications*

IPÊ - *Inelastic Scattering and PhotoElectron Spectroscopy*

LEB - leucoesmeraldina

LLIR - rota interfacial líquido-líquido, do inglês *liquid-liquid interfacial route*

LUMO - orbital molecular desocupado de menor energia, do inglês *Lowest unoccupied molecular orbital*

MOFs - estruturas metal-orgânicas, do inglês Metal–Organic Frameworks

MoS₂ - dissulfeto de molibdênio

NEXAFS - espectroscopia de estrutura fina de absorção de raios X próxima à borda de absorção, do inglês near-edge X-ray absorption fine structure

PAB - pernigranilina

PANI - polianilina

REELS - espectroscopia de perda de energia de elétrons por reflexão, do inglês *Reflection Electron Energy Loss Spectroscopy*

SINS - nanoespectroscopia de infravermelho sincrotron, do inglês *Synchrotron Infrared Nanospectroscopy*

SR-PES - espectroscopia de fotoemissão com radiação síncrotron, do inglês *Synchrotron Radiation- Photoemission Spectroscopy*

TEY - *Total Electron Yield*

TMDs – dicalcogenetos de metais de transição, do inglês Transition Metal Dichalcogenides

TMOs - óxidos de metais de transição, do inglês Transition Metal Oxides

UV-vis - Ultravioleta-Visível

XPS - espectroscopia de fotoelétrons de raios-X, do inglês *X ray Photoelectron Spectroscopy*

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	18
1.1 CONSIDERAÇÕES GERAIS E MOTIVAÇÃO	18
1.2 OBJETIVOS.....	20
1.2.1 Objetivos gerais	20
1.2.2 Objetivos específicos	20
1.3 INFORMAÇÕES PRÉVIAS SOBRE AS AMOSTRAS	21
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	22
2.1 MATERIAIS BIDIMENSIONAIS	22
2.1.1 Dissulfeto de Molibdênio.....	23
2.1.2 Óxido de grafeno.....	26
2.2 POLIANILINA.....	28
2.3 NANOCOMPÓSITOS	32
2.3.1 Nanocompósitos de MoS₂/PANI.....	32
2.3.2 Nanocompósitos de MoS₂/GO.....	34
3 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	36
3.1 RADIAÇÃO SÍNCROTRON	36
3.2 ESPECTROSCOPIA DE FOTOELÉTRONS	38
3.3 ESPECTROSCOPIA DE PERDA DE ENERGIA DE ELÉTRONS POR REFLEXÃO.....	45
3.4 NANOESPECTROSCOPIA DE INFRAVERMELHO COM LUZ SÍNCROTRON.....	46
3.5 ESPECTROSCOPIA DE FOTOABSORÇÃO DE RAIOS X PRÓXIMA À BORDA DE ABSORÇÃO.....	48
4 METODOLOGIA	52
4.1 SÍNTESE DOS FILMES FINOS DE NANOCOMPÓSITOS DE MOS ₂ /PANI	52
4.1.1 Síntese do MoS₂	52
4.1.2 Síntese dos filmes de MoS₂.....	52
4.1.3 Síntese dos filmes de PANI.....	53
4.1.4 Síntese dos nanocompósitos de MoS₂/PANI.....	53
4.1.5 Deposição das amostras	54
4.2 SÍNTESE DOS FILMES FINOS DE NANOCOMPÓSITOS DE MOS ₂ E GO	55

4.2.1 Síntese dos filmes de MoS ₂	55
4.2.2 Síntese dos filmes de GO	55
4.2.3 Síntese dos nanocompósitos de MoS ₂ /GO	55
4.2.4 Deposição das amostras	56
4.3 CARACTERIZAÇÃO	57
4.3.1 Espectroscopia de Fotoelétrons de Raios- X (XPS).....	57
4.3.2 Espectroscopia de perda de energia elétrons por reflexão (REELS).....	58
4.3.3 Espectroscopia de Fotoemissão com Radiação Síncrotron (SR- PES).....	58
4.3.4 Nanoespectroscopia de Infravermelho Síncrotron (SINS)	59
4.3.5 Espectroscopia de Fotoabsorção de raios X próxima à borda de absorção (NEXAFS)	60
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO	61
5.1 FILMES FINOS DE NANOCOMPÓSITOS DE MoS ₂ e PANI	61
5.1.1 XPS	61
5.1.2 REELS	71
5.1.3 SR-PES.....	77
5.1.4 SINS.....	88
5.1.5 NEXAFS.....	99
5.2 FILMES FINOS DE NANOCOMPÓSITOS DE MoS ₂ e GO	103
5.2.1 SR-PES.....	103
5.2.2 SINS.....	110
5.2.3 NEXAFS.....	116
6 CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS FUTURAS	119
6.1 CONCLUSÕES.....	119
6.2 PERSPECTIVAS FUTURAS	121
REFERÊNCIAS.....	123

1 INTRODUÇÃO

1.1 Considerações gerais e motivação

O aumento da demanda global por energia renovável e sistemas de alta eficiência tem impulsionado a busca por dispositivos avançados de conversão e armazenamento de energia, tornando essencial o desenvolvimento de novos materiais voltados para essas aplicações (Bishnoi *et al.*, 2025; Kang *et al.*, 2022; Nikitina *et al.*, 2023).

Nesse cenário, materiais bidimensionais como o dissulfeto de molibdênio (MoS_2) tem despertado grande interesse devido à sua estrutura em camadas, *bandgap* direto na forma de poucas camadas, estabilidade química e propriedades optoeletrônicas ajustáveis (Chalmpes *et al.*, 2025; Tomar *et al.*, 2023; Wajiha *et al.*, 2024; Zou, Sang, *et al.*, 2023). Além disso, a capacidade do MoS_2 de interagir com outros materiais amplia ainda mais sua relevância científica, viabilizando o desenvolvimento de novos materiais.

A formação de nanocompósitos representa uma estratégia promissora no desenvolvimento de materiais avançados, pois permite a combinação de propriedades individuais dos componentes ou, ainda, o surgimento de novas propriedades a partir de efeitos sinérgicos, expandindo as possibilidades de aplicação desses materiais.

Dentre as possíveis combinações, destaca-se a incorporação de polímeros condutores, como a polianilina (PANI), aos sistemas baseados em MoS_2 . A PANI é um dos polímeros condutores mais estudados, destacando-se pelo baixo custo, propriedades elétricas ajustáveis, boa estabilidade térmica e ambiental, características que favorecem sua aplicação em diversas áreas (Liao, Li e Xu, 2019; Poddar, Patel e Patel, 2021).

Outro material relevante nesse contexto é o óxido de grafeno (GO), que apresenta alta área superficial, excelentes propriedades mecânicas e térmicas (Anegbe *et al.*, 2024; Ceballos-alvarez *et al.*, 2025; Li *et al.*, 2015). Sua estrutura química funcionalizada facilita a integração com outros materiais, como o MoS_2 , ampliando ainda mais seu potencial de aplicação.

Materiais processados na forma de filmes se destacam por sua versatilidade estrutural, propriedades ajustáveis e alto potencial para uso em

dispositivos de alto desempenho. O método empregado na produção desses filmes exerce papel fundamental no controle estrutural dos nanocompósitos. Nesse sentido, destaca-se o método interfacial líquido-líquido (LLIR, do inglês *liquid-liquid interfacial route*), na qual os materiais são sintetizados na interface entre dois líquidos imiscíveis, permitindo a deposição de filmes finos, homogêneos e transparentes sobre diferentes substratos. Essa abordagem tem sido empregada com sucesso no processamento de diferentes classes de materiais, incluindo MoS₂ (Schmidt *et al.*, 2021; Schmidt e Zarbin, 2019), PANI (Salvatierra *et al.*, 2015) e GO (Domingues *et al.*, 2011; Ferreira, Ramos e Zarbin, 2021).

Dessa forma, filmes finos de nanocompósitos de MoS₂/PANI e MoS₂/GO foram preparados por meio do LLIR. A caracterização completa desses filmes finos e de seus nanocompósitos é fundamental para a compreensão de suas propriedades estruturais e eletrônicas, que influenciam diretamente sua funcionalidade e aplicabilidade em diferentes áreas.

Para isso, técnicas espectroscópicas avançadas tornam-se ferramentas de suma importância na investigação das propriedades estruturais, químicas e eletrônicas desses materiais. Nesse trabalho foram utilizadas as seguintes técnicas: (i) espectroscopia de fotoemissão com radiação síncrotron (SR-PES), (ii) espectroscopia de fotoelétrons de raios-X (XPS), (iii) espectroscopia de perda de energia de elétrons por reflexão (REELS), (iv) nanoespectroscopia de infravermelho síncrotron (SINS) e (v) espectroscopia de estrutura fina de absorção de raios X próxima à borda (NEXAFS), com o objetivo de aprofundar a compreensão da relação entre os métodos de síntese, a estrutura e as propriedades de filmes finos de nanocompósitos de MoS₂ com PANI e de MoS₂ com GO.

Cabe ressaltar que não foram encontrados na literatura estudos que empreguem a técnica de REELS em nanocompósitos de MoS₂/PANI, reforçando o caráter inédito deste trabalho nesse aspecto. Além disso, esta é a primeira aplicação da técnica de SINS no mapeamento da composição química desse tipo de material, fornecendo informações sobre a heterogeneidade dos filmes. Na técnica de NEXAFS, observa-se que sua utilização na borda L_{2,3} do enxofre em MoS₂ ainda é pouco explorada, sendo este o primeiro trabalho a aplicar variação angular nesse tipo específico de nanocompósito (MoS₂/GO).

Também foram realizadas medidas com variação angular na borda K do nitrogênio da PANI, abordagem ainda pouco estudada, configurando este trabalho como pioneiro no emprego dessa estratégia em nanocompósitos de MoS₂/PANI.

Nos capítulos seguintes, apresenta-se a revisão bibliográfica sobre os materiais estudados, os fundamentos teóricos das técnicas utilizadas e a metodologia adotada. Em seguida, os resultados e discussão dos nanocompósitos de MoS₂/PANI e MoS₂/GO são abordados separadamente em dois capítulos distintos. Por fim, são apresentadas as conclusões e as perspectivas futuras do trabalho.

1.2 Objetivos

1.2.1 Objetivos gerais

Investigar, por meio de técnicas espectroscópicas, a influência das condições de síntese nas propriedades estruturais, químicas e eletrônicas de filmes finos de nanocompósitos de:

- i) dissulfeto de molibdênio/polianilina (MoS₂/PANI), obtidos a partir de diferentes ácidos e de diferentes valores de pH, e
- ii) dissulfeto de molibdênio/ óxido de grafeno (MoS₂/GO), obtidos por diferentes rotas sintéticas.

1.2.2 Objetivos específicos

- Determinar a composição química na superfície e investigar os diferentes ambientes químicos das espécies presentes, a fim de obter informações sobre dopagem e interação química entre os componentes, por meio da técnica de XPS;
- Estimar a energia de *gap* utilizando a técnica de REELS, avaliando a influência da presença de MoS₂, do tipo de ácido e do pH;
- Mapear heterogeneidades químicas em escala nanométrica nos filmes por meio da técnica de SINS, correlacionando-as ao pH e ao tipo de

ácido nos nanocompósitos MoS₂/PANI e à rota sintética adotada nos filmes de MoS₂/GO;

- Investigar a orientação molecular dos filmes por meio da técnica de NEXAFS, tanto na borda K do nitrogênio da PANI quanto na borda L_{2,3} do enxofre do MoS₂, em diferentes ângulos de incidência.

1.3 Informações prévias sobre as amostras

Os filmes caracterizados no presente trabalho foram sintetizados pelo Grupo de Química de Materiais coordenado pelo professor Aldo J. G. Zarbin da Universidade Federal do Paraná.

Parte dos resultados obtidos para as amostras MoS₂/PANI apresentados nesta tese, assim como outras caracterizações, já foi publicada por nós no artigo: Gonçalves, J. V. *et al.* Interfacial Synthesis of Polyaniline/MoS₂ Nanocomposite Thin Films for Transparent Supercapacitors, ACS Omega. 10, 22, 23514–23527, 2025.

O conjunto de amostras MoS₂/GO já foi objeto de um estudo anterior, com resultados publicados em: Schmidt, A *et al.* Tailored Nanoarchitectures: MoS₂/Graphene and MoS₂/Graphene Oxide Thin Films via Liquid-Liquid Interfacial Route, *Chem.- An Asian J.*, 6, 3393–3400, 2024. No entanto, as caracterizações apresentadas nessa tese são complementares e inéditas, com foco em análises espectroscópicas voltadas à investigação da influência da rota sintética nas propriedades eletrônicas, na interação entre os materiais e na organização estrutural dos nanocompósitos.

Os resultados obtidos nos estudos anteriores são retomados nesta tese na medida em que se mostram relevantes para a discussão aqui proposta.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Materiais Bidimensionais

Os materiais bidimensionais (2D) são descritos como estruturas com espessura de uma ou poucas camadas atômicas, com extensão lateral significativamente maior, variando de centenas de nanômetros a dezenas de micrometros ou mais, conferindo a esses materiais propriedades químicas, físicas, ópticas, eletrônicas e magnéticas que diferem de seus análogos em estrutura tridimensional (3D), unidimensional (1D) e adimensional (0D)(Baig, 2023; Chang *et al.*, 2021).

O interesse da comunidade científica por essa classe de materiais tem crescido de forma expressiva nas últimas duas décadas, impulsionado por suas propriedades singulares e pelo vasto potencial de aplicação em diversas áreas. O marco inicial se deu em 2004, quando Novoselov e colaboradores isolaram o grafeno pela primeira vez (Novoselov *et al.*, 2004), dando início à pesquisa de materiais com espessura reduzida. Desde então, uma ampla variedade de materiais 2D tem sido investigada, incluindo os dicalcogenetos de metais de transição (TMDs), o nitreto de boro hexagonal (h-BN), MXenes, óxidos de metais de transição (TMOs), estruturas metal-orgânicas (MOFs), entre outros (Baig, 2023; Bhimanapati *et al.*, 2015; Chang *et al.*, 2021).

Os principais métodos de síntese de materiais 2D podem ser classificados em duas abordagens: *top-down* e *bottom-up*. A abordagem *top-down* consiste na separação de camadas a partir de materiais lamelares pré-existent, utilizando técnicas como esfoliação mecânica, esfoliação em fase líquida e intercalação de íons/esfoliação. Já a abordagem *bottom-up* baseia-se na construção das estruturas por meio de técnicas de crescimento controlado, como a deposição química em fase de vapor, além de sínteses hidrotermal e solvotermal. Cada método apresenta vantagens e limitações no que se refere ao controle de espessura e à presença de defeitos estruturais(Baig, 2023; Chang *et al.*, 2021).

Dentre as propriedades únicas dos materiais 2D, destacam-se a alta mobilidade de portadores de carga, a possibilidade de ajuste do *bandgap*, a resistência mecânica, a elevada área superficial e as propriedades ópticas específicas (Baig, 2023). Em razão dessas propriedades, os materiais 2D vêm

sendo explorados em uma ampla gama de aplicações tecnológicas, tais como optoeletrônica, sensores, catalisadores, baterias, supercapacitores e células solares (Baig, 2023; Bhimanapati *et al.*, 2015; Xu *et al.*, 2013).

Dentre os diversos materiais bidimensionais, o grafeno e seus derivados têm sido amplamente investigados, com destaque para o óxido de grafeno. Este material apresenta elevada área superficial e excelentes propriedades mecânicas e térmicas (Anegbe *et al.*, 2024; Ceballos-alvarez *et al.*, 2025; Li *et al.*, 2015). Outra classe de materiais 2D de grande relevância científica é a dos TMDs. Esses materiais são formados por metais de transição covalentemente ligados a calcogênios (exceto oxigênio), com fórmula geral MX_2 , onde M = metal de transição e X = calcogênio (Kim, Sung e Lee, 2024; Marinov *et al.*, 2023). Dentre os TMDs, o dissulfeto de molibdênio tem se destacado pela combinação única de propriedades eletrônicas e ópticas.

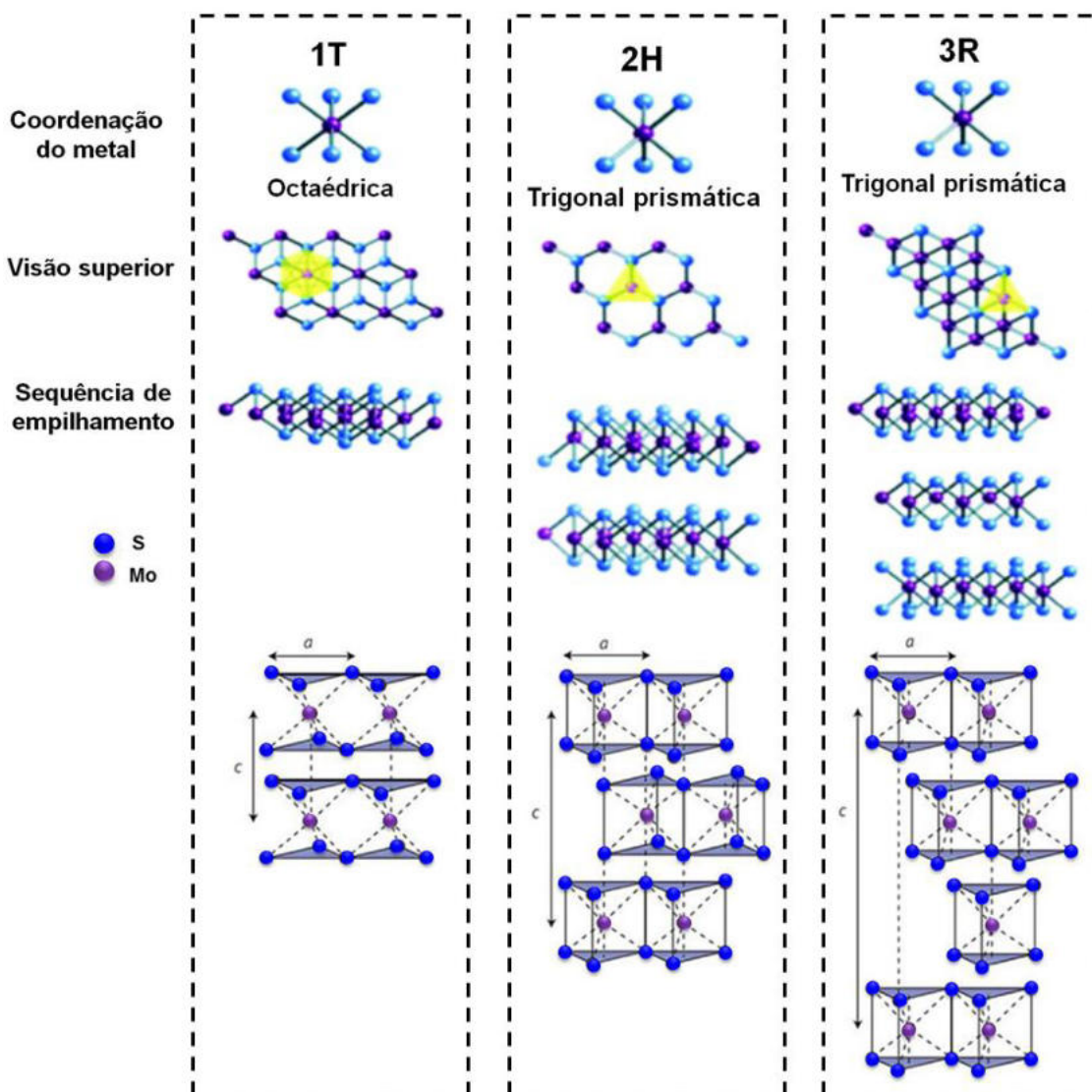
Nesse contexto, as seções 2.1.1 e 2.1.2 abordam em mais detalhes as características estruturais, propriedades e aplicações desses dois materiais 2D de grande relevância científica e tecnológica.

2.1.1 Dissulfeto de Molibdênio

O dissulfeto de molibdênio (MoS_2) é composto por átomos de molibdênio (Mo) ligados a átomos de enxofre (S) por fortes ligações covalentes no plano, formando camadas 2D que se empilham verticalmente. Essas camadas são mantidas unidas por fracas interações de van der Waals fora do plano, resultando em uma estrutura cristalina com distância intercamada de aproximadamente 6-7 Å (Ahmaruzzaman e Gadore, 2021; Ghaleghafi e Rahmani, 2022).

O MoS_2 pode existir em três politipos: 1T, 2H e 3R, conforme ilustrado na Figura 1. O número indica as unidades constituintes da célula unitária, enquanto a letra indica a estrutura cristalina, sendo trigonal, hexagonal e romboédrica, respectivamente. Dentre essas fases, a 2H é a mais estável, enquanto as fases 1T e 3R são metastáveis. As fases 2H e 3R apresentam caráter semicondutor, enquanto a fase 1T exibe comportamento metálico (Ghaleghafi e Rahmani, 2022; Liu *et al.*, 2020).

Figura 1. Estruturas cristalinas do MoS₂: fases 1T, 2H e 3R



Fonte: Adaptado de (Liang *et al.*, 2020; Thomas *et al.*, 2021).

A estrutura lamelar do MoS₂ permite que ele seja esfoliado em uma ou poucas camadas. Para isso, podem ser utilizados métodos de esfoliação mecânica (com fita adesiva), esfoliação em fase líquida (a partir de cristais naturais de molibdenita) ou ainda por meio rotas sintéticas, como a deposição química a vapor ou crescimento hidrotérmico (Velicky *et al.*, 2016).

O MoS₂ ao passar da forma *bulk* para monocamada apresenta modificações significativas em suas propriedades ópticas, elétricas, mecânicas e térmicas. Essas propriedades, bem como suas diferenças, estão resumidas na Tabela 1.

Tabela 1. Propriedades do MoS₂ *bulk* e monocamada. Adaptado de (Akinwande, Petrone e Hone, 2014)

		Bulk	Monocamada
Propriedades ópticas	<i>Bandgap</i> (eV)	1,2 (indireto)	1,8 (direto)
Propriedades elétricas	Mobilidade (cm ² .V ⁻¹ .s ⁻¹)	30-500	10-130
	v _{sat} (cm. s ⁻¹)	3.10 ⁶	4.10 ⁶
Propriedades mecânicas	Módulo de Young (GPa)	240	270
	Tensão na ruptura (%)	NA*	25-33
Propriedades térmicas	K (W.m ⁻¹ .K ⁻¹)	50 (fora do plano) 4 (dentro do plano)	40

*NA = não aplicável

Uma consequência notável da mudança nas propriedades é o ajuste do *bandgap* devido ao efeito de confinamento quântico. O MoS₂ na forma *bulk* apresenta um *bandgap* indireto de aproximadamente 1,2 eV, enquanto na forma de monocamada exibe um *bandgap* direto em torno de 1,9 eV (Tomar *et al.*, 2023; Zou, Sang, *et al.*, 2023). Essa capacidade de modulação do *bandgap* é essencial para aplicações em eletrônicos flexíveis, optoeletrônica e no fornecimento de energia para nanodispositivos (Krishnan *et al.*, 2019).

Estudos reforçam as vantagens da capacidade de modulação dessas propriedades, como no trabalho de Lopez-Sanchez e colaboradores no qual demonstraram que a fabricação de fotodetectores baseados em monocamada de MoS₂ apresentou uma fotoresponsividade cerca de 9000 vezes maior em comparação com dispositivos multicamadas (Lopez-Sanchez *et al.*, 2013). Kayyalha e colaboradores, por sua vez, realizaram um estudo sistemático das propriedades elétricas e termoelétricas em transistores de efeito de campo (FETs) de MoS₂ mono e multicamadas, observando que a condutividade elétrica depende da espessura e aumenta à medida que esta diminui, atingindo o pico em cerca de duas camadas, com condutividade cerca de seis vezes maior que a amostra multicamadas (23 camadas), o que pode melhorar o desempenho de dispositivos termoelétricos e FETs (Kayyalha *et al.*, 2016). Benson e colaboradores demonstraram que, em reações de evolução de hidrogênio (HER), o MoS₂ em poucas camadas apresenta maior quantidade de

sítios ativos e transporte eletrônico facilitado, resultando em desempenho catalítico superior quando comparado com o MoS₂ *bulk* (Benson *et al.*, 2015).

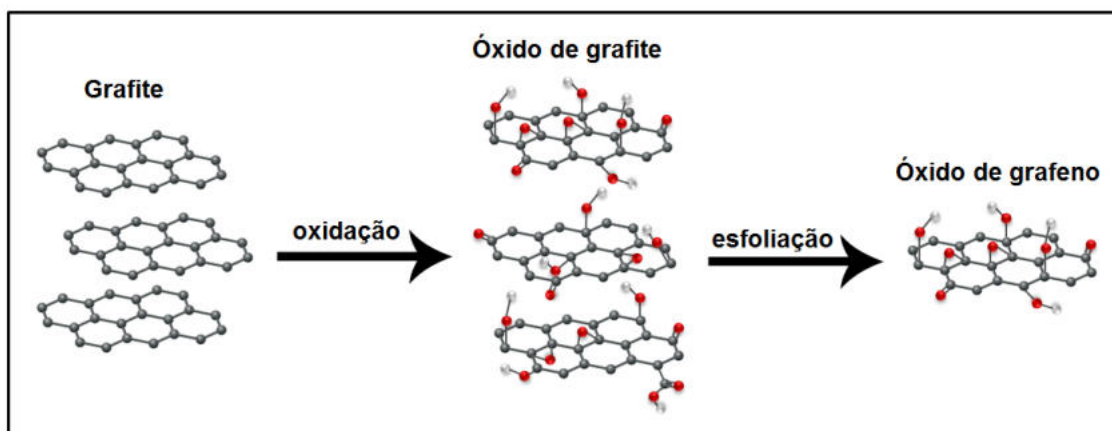
Nesse sentido, a versatilidade estrutural do MoS₂ reforça seu potencial para diversas aplicações tecnológicas. Sua combinação única de alta mobilidade de portadores de carga (Zou, Lyu, *et al.*, 2023), forte fotoluminescência (Long *et al.*, 2020) e excelente estabilidade mecânica e química (Wajiha *et al.*, 2024) torna o MoS₂ um material promissor para uma ampla gama de aplicações, incluindo sensores (Parangusan *et al.*, 2022), dispositivos de armazenamento de energia (Krishnan *et al.*, 2019; Kuttan *et al.*, 2022; Luo *et al.*, 2023), FETs (Shi *et al.*, 2022), dispositivos optoeletrônicos (Krishnan *et al.*, 2019; Zou, Sang, *et al.*, 2023), entre outros (Ahmaruzzaman e Gadore, 2021; Yousef Vand *et al.*, 2022).

2.1.2 Óxido de grafeno

O óxido de grafeno (GO) é uma estrutura de carbono em camadas que contém grupos funcionais oxigenados ligados tanto à superfície quanto às bordas das folhas. Assim como outros materiais bidimensionais, pode apresentar configuração de camada única ou múltiplas camadas.

A Figura 2 ilustra o processo de obtenção do GO. No processo de oxidação do grafite, diferentes grupos oxigenados, como hidroxila, epóxi, carbonila e carboxila, são incorporados à estrutura do material, promovendo o aumento no espaçamento entre as camadas e redução das forças de van der Waals. Essa modificação facilita a esfoliação do GrO em GO, geralmente realizada por sonicação em água (Liu e Speranza, 2021).

Figura 2. Esquema ilustrativo da oxidação do grafite e subsequente esfoliação do óxido de grafite em óxido de grafeno



Fonte: a autora, 2025.

O GrO pode ser produzido a partir de diferentes rotas sintéticas, dentre elas destacam-se os métodos de Brodie, Staudenmaier, Hummers e suas respectivas modificações(Korucu *et al.*, 2023).

O primeiro relato da síntese de GrO remonta a 1859, quando Brodie reagiu grafite e clorato de potássio (KClO_3) na proporção de 1:3, utilizando ácido nítrico (HNO_3) fumegante por 3-4 dias a 60°C (Brodie, 1859; Zaabaa *et al.*, 2017). Décadas mais tarde, em 1898, Staudenmaier aperfeiçoou esse protocolo substituindo dois terços do HNO_3 por ácido sulfúrico (H_2SO_4) e adicionando KClO_3 em múltiplas etapas. Embora mais prático e simplificado, esse método apresentava riscos de explosão e ainda demandava cerca de 4 dias de reação(Staudenmaier, 1898; Zaabaa *et al.*, 2017).

Entre os métodos disponíveis, aquele desenvolvido por Hummers e Offeman em 1958, conhecido como “método de Hummers”, tornou-se o mais utilizado na atualidade(Hummers e Offeman, 1958). Nesse processo, o permanganato de potássio (KMnO_4) substitui o KClO_3 a fim de evitar explosões, enquanto o nitrato de sódio (NaNO_3) é usado no lugar do HNO_3 fumegante para eliminar a formação de névoa ácida. A síntese pode ser concluída em poucas horas, resultando em GO de alta qualidade e com maior teor de oxigênio em comparação ao método de Brodie(Zaabaa *et al.*, 2017).

Em contraste com os métodos de Brodie e Staudenmaier, o método de Hummers apresenta vantagens como redução no custo dos reagentes

utilizados, síntese facilitada e segura e menor toxicidade, fatores que justificam sua ampla adoção (Lavin-Lopez *et al.*, 2016; Marsala *et al.*, 2025).

Na literatura, encontram-se diversas modificações no método de Hummers, incluindo alterações na natureza e proporção dos oxidantes, bem como variações nas condições do meio reacional, as quais influenciam diretamente o grau de oxidação do GrO, possibilitando ajustar suas propriedades estruturais e químicas (Alkhouzaam *et al.*, 2020; Mehl *et al.*, 2014).

Devido à sua versatilidade e ao conjunto de propriedades intrínsecas, o GO é amplamente reconhecido como um material de relevância científica, destacando-se por sua alta área superficial, excelentes propriedades mecânicas e térmicas, e condutividade elétrica ajustável (Anegbe *et al.*, 2024; Ceballos-alvarez *et al.*, 2025; Li *et al.*, 2015). Além disso, sua estrutura química funcionalizada favorece a integração com outros materiais, ampliando ainda mais seu potencial para diversas áreas de aplicação, como liberação controlada de fármacos (Oliveira *et al.*, 2022), células solares (Gao *et al.*, 2022), detecção de gases (Imamura *et al.*, 2020), armazenamento de energia (El-Shafai *et al.*, 2023), entre outras (Anegbe *et al.*, 2024; Ceballos-alvarez *et al.*, 2025; Gosai *et al.*, 2021).

2.2 Polianilina

A polianilina (PANI) é o polímero conjugado mais antigo conhecido e remonta a 1834, com a oxidação inicial da anilina pelo químico alemão Friedlieb Ferdinand Runge e culmina com a primeira oxidação eletroquímica da anilina por Henry Letheby em 1862 (Rasmussen, 2017). A PANI, até então conhecida como “*aniline black*” cuja principal aplicação era como corante para algodão, só recebeu esse nome na década de 1960 (Rasmussen, 2022).

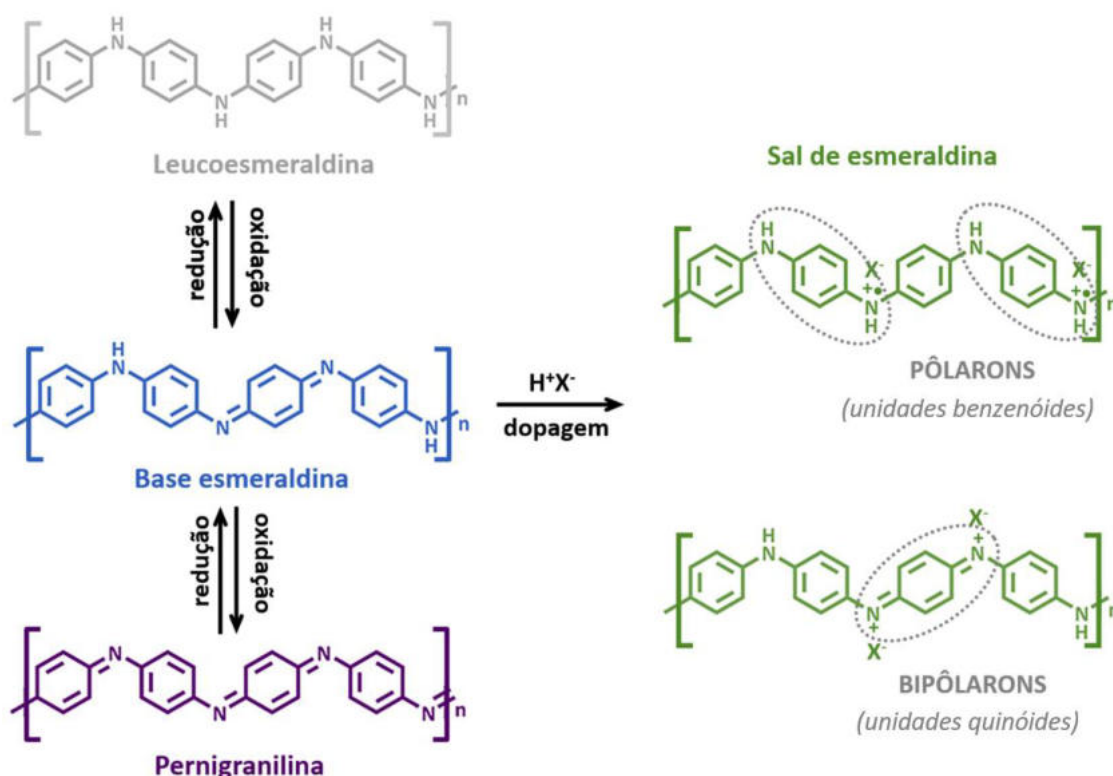
Em 1977, Shirakawa e colaboradores demonstraram a condutividade elétrica em polímeros sintéticos a partir do poliacetileno, o que impulsionou intensamente as pesquisas na área. Nesse contexto, a PANI passou a receber grande destaque, não apenas por sua versatilidade estrutural e facilidade de síntese, mas também pela possibilidade de ajustar suas propriedades elétricas por diferentes processos de dopagem e pela boa estabilidade ambiental,

características que a consolidaram como um dos polímeros condutores mais estudados (Beygisangchin *et al.*, 2021; Kaushik *et al.*, 2024; Poddar, Patel e Patel, 2021).

A PANI é obtida pela polimerização do monômero anilina, apresentando uma estrutura que varia de acordo com a proporção entre unidades quinóides oxidadas e benzenóides reduzidas (Korent, Soderžnik e Rožman, 2020). A PANI pode existir em três estados de oxidação: i) leucoesmeraldina (LEB), ii) esmeraldina (EB) e iii) pernigranilina (PAB).

A LEB corresponde à forma completamente reduzida, a EB à forma parcialmente oxidada (metade reduzida e metade oxidada) e a PAB à forma totalmente oxidada. Esses diferentes estados de oxidação apresentam colorações distintas: a leucoesmeraldina é branca ou incolor, a esmeraldina é azul, enquanto a pernigranilina apresenta coloração violeta (Beygisangchin *et al.*, 2021; Kaushik *et al.*, 2024). Os átomos de nitrogênio dessas estruturas podem ser protonados por ácidos, resultando nas estruturas chamadas de sal. Dentre as três formas, a esmeraldina é a mais estável e a que apresenta maior condutividade elétrica. Na forma de sal exibe coloração verde e condutividade em torno de 30 S cm^{-1} , enquanto na forma base sua condutividade é drasticamente reduzida, atingindo valores próximos de $10^{-10} \text{ S cm}^{-1}$ (Beygisangchin *et al.*, 2021). As estruturas da PANI estão mostradas na Figura 3.

Figura 3. Estruturas da PANI em diferentes estados de oxidação e retículos polarônicos e bipolarônicos



Fonte: a autora, 2025.

A condutividade elevada do sal de esmeraldina deve-se à presença de dois tipos de portadores de carga, pôlarons e bipôlarons. Durante a dopagem, ocorrem distorções locais e redistribuição da densidade eletrônica ao longo da cadeia polimérica (Rani, Kumara e Srinivasan, 2022), o que gera estados eletrônicos localizados no *bandgap*. A ocupação desses estados resulta em espécies com spin $\frac{1}{2}$ (pôlarons) e spin 0 (bipôlarons), associadas à formação de bandas parcialmente ocupadas e estados vazios, respectivamente (Oliveira Jr e Santos, 2000). Essas diferenças de portadores também impactam a organização estrutural: enquanto pôlarons tendem a se distribuir de forma mais regular, favorecendo maior deslocalização de carga, os bipôlarons induzem maior desordem na cadeia polimérica (Oliveira Jr e Santos, 2000; Rani, Kumara e Srinivasan, 2022).

A formação de pôlarons ou bipôlarons no sal de esmeraldina depende do procedimento empregado (Rani, Kumara e Srinivasan, 2022). Muitos

métodos de síntese estão disponíveis hoje em dia para a síntese da PANI (Kaushik *et al.*, 2024; Sharma *et al.*, 2024), e estão resumidos na Figura 4.

Figura 4. Diferentes métodos de síntese da PANI e seus nanocompósitos



Fonte: a autora, 2025.

Devido à combinação única de propriedades elétricas, ópticas, mecânicas e químicas, a PANI tem sido amplamente explorada para diversas aplicações, dentre as quais se destacam seu uso em dispositivos optoeletrônicos, sensores (Mishra *et al.*, 2025; Wen *et al.*, 2024), supercapacitores (Dhawale, Vinu e Lokhande, 2011; Okafor *et al.*, 2024; Wang *et al.*, 2019), células solares (Chal, Shita e Nandi, 2016; Prasanna *et al.*, 2022), revestimento anticorrosivos (Caldona *et al.*, 2017), entre outros (Beygisangchin *et al.*, 2021; Kaushik *et al.*, 2024). Além disso, a formação de nanocompósitos de PANI tem se mostrado uma estratégia promissora para melhorar suas propriedades e ainda expandir o campo de aplicações.

2.3 Nanocompósitos

Nanocompósito é definido como um material sólido composto por várias fases, em que pelo menos uma delas possui uma, duas ou três dimensões na escala nanométrica, buscando-se alcançar a sinergia entre os diferentes constituintes(Omanović-Miklićanin *et al.*, 2020). Essa abordagem permite não apenas a combinação das propriedades individuais de cada componente, mas também o surgimento de novas propriedades decorrentes das interações entre os materiais em nível nanométrico.

Nesse sentido, nas últimas décadas, os nanocompósitos têm sido amplamente relatados na literatura científica por promoverem melhorias significativas nas propriedades dos materiais(Müller *et al.*, 2017). Dentre essas melhorias, destacam-se a elevada razão área superficial/volume, que permite a utilização de ânions menores e com maior proximidade entre si, a melhoria nas propriedades mecânicas, com aumento da ductilidade sem comprometimento da resistência e propriedades ópticas aprimoradas, uma vez que a transmissão de luz pode ser ajustada em função do tamanho das partículas constituintes(Omanović-Miklićanin *et al.*, 2020).

2.3.1 Nanocompósitos de MoS₂/PANI

Os primeiros relatos de nanocompósitos híbridos de MoS₂/PANI foram publicados por Kanatzidis e colaboradores na década de 1990, com foco na intercalação de cadeias de PANI em estruturas lamelares de MoS₂ *bulk* visando a obtenção de sólidos eletricamente condutivos (Bissessur *et al.*, 1993). Embora esse trabalho tenha alcançado resultados relevantes, apenas no final dos anos 2000 surgiram estudos envolvendo compósitos de MoS₂ em poucas camadas combinados com PANI. Desde então, a literatura passou a reportar diferentes rotas sintéticas e estratégias de design estrutural, que resultaram em avanços significativos em capacitância, estabilidade, condutividade e aplicações diversas, incluindo sensores de gás, reação de evolução de hidrogênio, baterias e supercapacitores.

Deng e colaboradores relataram a construção de sensores de gás baseados na heteroestrutura de MoS₂ e oligômeros de anilina. O dispositivo

apresentou resposta de 28,5% a 1 ppm de NO₂ em temperatura ambiente, superando em mais de quatro vezes o sensor de MoS₂ isolado, além de manter desempenho significativo em concentrações tão baixas quanto 30 ppb. O sensor também demonstrou excelente repetibilidade, estabilidade a longo prazo, linearidade superior e boa seletividade, confirmando o potencial dessa estratégia para o desenvolvimento de sensores de gás de alto desempenho(Deng *et al.*, 2024).

Já o trabalho desenvolvido por Zhang e colaboradores demonstrou que nanocompósitos de MoS₂ intercalados com PANI apresentaram vantagens para aplicação em supercapacitores. A presença da PANI favorece a transferência eletrônica, enquanto o espaçamento interlamelar expandido do MoS₂ melhora a difusão iônica, resultando em melhor cinética eletroquímica. Um dos compósitos estudados atingiu capacitância específica de 375 F g⁻¹ a 50 A g⁻¹, com boa estabilidade de ciclagem, o que é atribuído à sua estrutura oca, capaz de aumentar a exposição dos sítios ativos e facilitar a penetração do eletrólito(Zhang *et al.*, 2019).

Soni e colaboradores desenvolveram nanoestruturas híbridas de MoS₂/PANI e aplicaram esse compósito na construção de um biossensor eletroquímico para detecção da leucemia mieloide crônica. O dispositivo apresentou elevada sensibilidade, ampla faixa de detecção (10⁻⁶ M a 10⁻¹⁷ M) e limite de detecção extremamente baixo (3 . 10⁻¹⁸ M), além de excelente seletividade frente a diferentes sequências de DNA(Soni *et al.*, 2019).

Das e colaboradores demonstraram que a combinação de MoS₂ com PANI resulta em aerogéis híbridos altamente eficientes para aplicações eletrocatalíticas e fotoeletroquímicas. O material apresentou desempenho eletrocatalítico superior para HER e excelente estabilidade cíclica, além de uma resposta fotoeletroquímica aprimorada sob iluminação simulada, alcançando fotocorrente máxima de 3,95 mA a 2 V e resposta mais rápida que os materiais isolados(Das *et al.*, 2018).

Nesse contexto, nanocompósitos na forma de filmes finos assumem papel estratégico, reunindo as propriedades funcionais de diferentes materiais em estruturas contínuas. Essa configuração é essencial para aplicação em dispositivos eletrônicos, sistemas de armazenamento e conversão de energia, células solares, sensores e eletrodos transparentes. O preparo e a deposição

dos filmes impactam diretamente na eficiência do material obtido, mas muitos métodos apresentam limitações quando se exige transparência, quando o material possui baixa solubilidade ou quando se busca a formação de sistemas multicomponentes. Nesse sentido, o método interfacial líquido-líquido (LLIR) destaca-se como uma rota promissora para a obtenção de filmes finos e transparentes de MoS₂/PANI, resultando em filmes homogêneos e de fácil transferência para diferentes substratos (Gonçalves *et al.*, 2025).

2.3.2 Nanocompósitos de MoS₂/GO

Os nanocompósitos de MoS₂ e GO constituem uma classe promissora de materiais, unindo propriedades complementares e possibilitando aplicações em diferentes áreas tecnológicas, como armazenamento de energia, sensores e biossensores.

Na área de baterias de íons de lítio, a combinação de GO com MoS₂ aumenta a mobilidade de íons, tornando esses materiais candidatos atrativos para ânodos. A estrutura porosa do compósito aumenta a área superficial, favorecendo a difusão de íons e transferência de elétrons em diferentes densidades de corrente. Além disso, a morfologia e a estrutura únicas desses compósitos contribuem para a estabilidade do ciclo durante os processos de litiação/delítiação (Niaz *et al.*, 2023).

Nanocompósitos de MoS₂/GO obtidos via esfoliação líquida também têm sido aplicados como camadas ativas em sensores de onda acústica de superfície. Esses dispositivos demonstraram excelente desempenho, com elevada sensibilidade em diferentes faixas de umidade relativa, tempos de resposta e recuperação rápidos, além de boa repetibilidade e estabilidade a longo prazo, o que os torna promissores para aplicações em monitoramento ambiental, saúde e preservação de patrimônios culturais (Li *et al.*, 2022).

Outra linha de pesquisa foi apresentada por Peng & Weng, que relataram que o nanocompósito MoS₂/GO apresenta rápida taxa de transferência de elétrons e forte interação sinérgica entre seus componentes. Aplicado como biossensor, o material mostrou alta sensibilidade e seletividade na detecção de glicose em amostras de soro humano (Peng e Weng, 2017).

Patil e colaboradores, por sua vez destacaram o potencial desses nanocompósitos em armazenamento de energia. Eletrodos híbridos de

MoS₂/GO exibiram capacitância específica de ~613 F g⁻¹ e, em dispositivos assimétricos, alcançaram densidades de energia de 23 W h kg⁻¹ e potência de 17 kW kg⁻¹. Esse desempenho foi atribuído à combinação entre o MoS₂ bidimensional com a alta área superficial do GO, que favorecem o transporte e o armazenamento de carga (Patil *et al.*, 2016).

Quando obtidos na forma de filmes finos, os nanocompósitos de MoS₂/GO apresentam vantagens adicionais, como elevada uniformidade, boa adesão ao substrato e controle sobre espessura e morfologia. Essas características favorecem o transporte de carga, aumentam a estabilidade mecânica e ampliam as possibilidades de aplicação. Nesse sentido, o LLIR desponta como uma rota promissora para a produção de filmes finos transparentes, flexíveis e homogêneos de MoS₂/GO.

3 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

3.1 Radiação Síncrotron

A radiação síncrotron é um tipo de radiação eletromagnética emitida quando partículas carregadas, tipicamente elétrons, são aceleradas a velocidades relativísticas e forçadas a realizar trajetórias curvilíneas sob a ação de campos magnéticos(Lechner, 2018).

Embora naturalmente existente no espaço em fenômenos astrofísicos, a radiação síncrotron foi observada pela primeira vez em 1947 no laboratório de pesquisa da General Electric, quando percebeu-se um arco luminoso proveniente do feixe de elétrons de um síncrotron de 70 MeV, que foi logo identificado por Irving Langmuir como radiação síncrotron, confirmando as bases teóricas que já vinham sendo desenvolvidas desde o final do século XIX(Robinson, 2015).

Em 1956, Tomboulion e Hartman realizaram os primeiros experimentos de espectroscopia na região do ultravioleta em um síncrotron de 320 MeV em Cornell, EUA, consolidando seu uso científico. Em 1961, teve início o primeiro programa experimental com radiação síncrotron, quando o *National Bureau of Standards* (atual *National Institute of Standards and Technology* - NIST) modificou seu síncrotron de 180 MeV para permitir o acesso à radiação por meio de uma seção tangente no sistema de vácuo da máquina, marcando o início da chamada “primeira geração” de fontes de radiação síncrotron (LNLS, 2014; Robinson, 2015).

As fontes de luz síncrotron de primeira geração foram originalmente construídos para estudos de física de partículas, de maneira que a radiação produzida era tratada apenas como um “efeito parasita”. No final da década de 1970, foram construídos anéis de armazenamento dedicados exclusivamente à produção de radiação síncrotron, dando início às fontes de segunda geração.

A terceira geração surge na década de 1990, em fontes capazes de receber dispositivos de inserção como *wigglers* e onduladores, quando a ênfase passou a ser a otimização do brilho, alcançada pela redução da emitância.

Finalmente, os síncrotrons de quarta geração são caracterizados pela redução da emitância dos feixes de elétrons em comparação com os de terceira geração, resultando em uma luz síncrotron de maior brilho.

A qualidade de uma fonte de luz síncrotron é determinada pelo seu brilho. Quanto maior o brilho, melhor será a qualidade da fonte de luz. O feixe de elétrons de uma fonte de alto brilho emite muitos fótons por segundo em uma faixa estreita de energia, possui dimensões pequenas e é bastante colimado. Um fator essencial para aumentar o brilho é a emitância do feixe, que mede seu tamanho e divergência: quanto menor a emitância, maior o brilho.

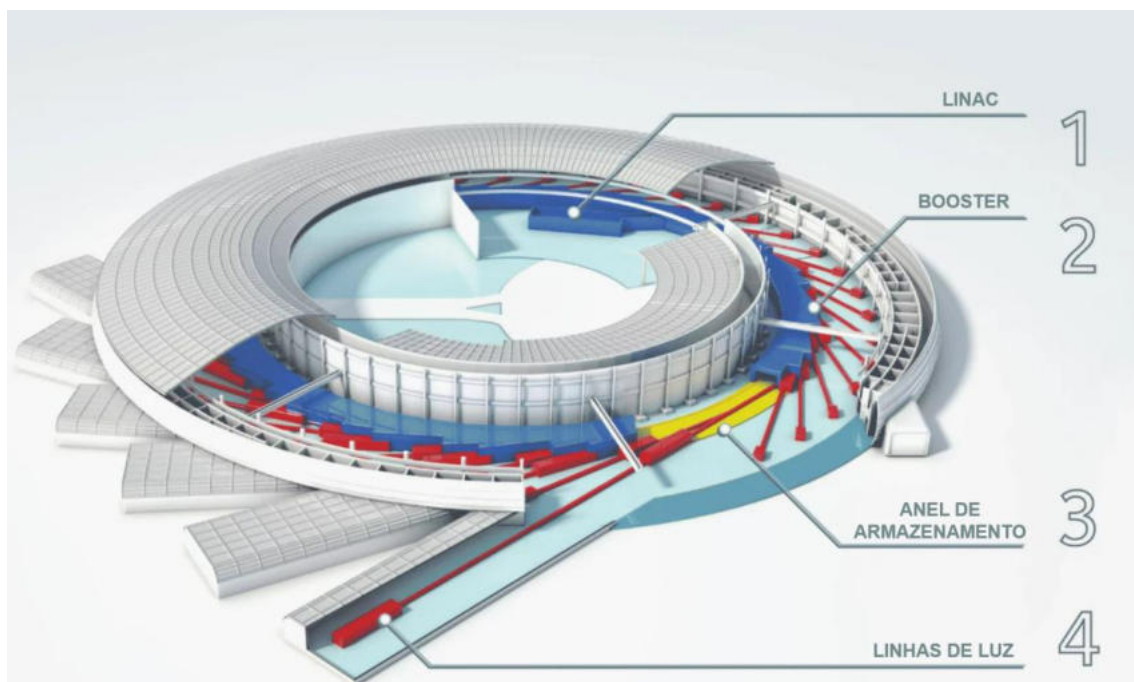
Nesse contexto, destaca-se, a fonte de luz síncrotron brasileira, Sirius, considerada uma das mais modernas do mundo. Projetada com uma das menores emitâncias do mundo, consolidou-se como pioneira entre as instalações de quarta geração, permitindo experimentos de altíssima resolução em diversas áreas do conhecimento.

Sirius, nome inspirado na estrela mais brilhante do céu, é operada pelo Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS), que integra o Centro Nacional de Pesquisa em Energia e Materiais (CNPEM) situado em Campinas, São Paulo. Em 2020, começou a operar como a maior e mais complexa infraestrutura científica já construída no Brasil e como uma das fontes de luz síncrotron mais avançadas do mundo. Projetada para comportar até 38 linhas de luz, permite a realização de experimentos em diversas áreas do conhecimento, investigando a estrutura e as propriedades da matéria com um nível de detalhe inédito no País. Dessa forma, Sirius impulsiona descobertas em saúde, energia, meio ambiente, nanotecnologia, agricultura e materiais avançados, além de promover a formação de pesquisadores altamente qualificados e inserir o Brasil no cenário internacional da ciência de ponta.

Para produzir radiação síncrotron, inicialmente em um equipamento chamado Canhão de Elétrons, um feixe de elétrons é emitido a partir do aquecimento de um cátodo e começa a ser acelerado por campos eletrostáticos. Em seguida, esse feixe de elétrons é injetado num acelerador linear (Linac), onde o feixe de elétrons é acelerado até velocidades próximas à da luz. Em seguida esse feixe segue para um acelerador circular (*Booster*), em que a cada volta as partículas têm sua energia aumentada até alcançarem a energia necessária para serem transferidas para o Anel de Armazenamento.

No anel de armazenamento, o feixe de elétrons é mantido em órbitas estáveis com o auxílio de ímãs. O feixe de elétrons passa por dipolos, *wigglers* e onduladores, usados para curvar a trajetória dos elétrons. Sempre que os elétrons são desviados por campos magnéticos e forçados a fazerem uma curva eles emitem radiação eletromagnética. Essa radiação é a luz síncrotron. Ela é emitida na direção tangente à curva feita pelos elétrons e direcionada para as estações de pesquisa, chamadas linhas de luz. As linhas de luz são estações experimentais para onde o feixe de luz síncrotron é conduzido e direcionado até as amostras. As fontes de luz síncrotron possuem diversas linhas de luz, cada uma projetada para atender a tipos específicos de experimentos. Essas linhas operam de maneira independente, permitindo que vários grupos de pesquisa utilizem a infraestrutura ao mesmo tempo. A Figura 5 ilustra o processo de geração de luz síncrotron.

Figura 5. Esquema de produção da luz síncrotron.



Fonte: Adaptado de (LNLS)

3.2 Espectroscopia de Fotoelétrons

A espectroscopia de fotoelétrons é uma técnica de grande relevância para a investigação da composição química e da estrutura eletrônica de

sólidos, superfícies, adsorvatos e filmes finos, fundamentada no efeito fotoelétrico.

A descoberta desse efeito remonta à 1880, quando Heinrich Hertz e seu aluno Wilhelm Hallwachs descobriram que cargas negativas eram removidas de um sólido sob ação de luz, desde que esta apresentasse uma componente significativa de radiação ultravioleta (Klassen, 2011). Naquele período, entretanto, o fenômeno hoje conhecido como efeito fotoelétrico, não pôde ser devidamente explicado. Sua explicação foi proposta apenas em 1905, por Albert Einstein, com base na teoria quântica, ao reconhecer a luz como composta por fótons de energia quantizada (Einstein, 1905).

A partir dessa compreensão, estabeleceu-se que, quando um fóton monocromático, seja de luz ultravioleta ou de raios X, interage com a matéria e é absorvido, dois processos distintos podem ocorrer: excitação ou ionização. No caso da ionização, a energia cinética do elétron emitido pode ser determinada a partir da equação do efeito fotoelétrico (Equação 1):

$$E_C = h\nu - E_L - \phi \quad (1)$$

Onde: E_C corresponde à energia cinética do elétron, $h\nu$ à energia do fóton incidente, E_L à energia de ligação e ϕ à função trabalho, definida como a energia mínima necessária para que o elétron supere a barreira de potencial e escape da superfície sólida.

A energia cinética (E_C) dos fotoelétrons emitidos depende diretamente da energia do fóton incidente ($h\nu$). Assim, ao medir E_C e conhecendo-se $h\nu$ e a função trabalho (ϕ), pode-se obter a energia de ligação (E_L) dos elétrons por meio da equação do efeito fotoelétrico.

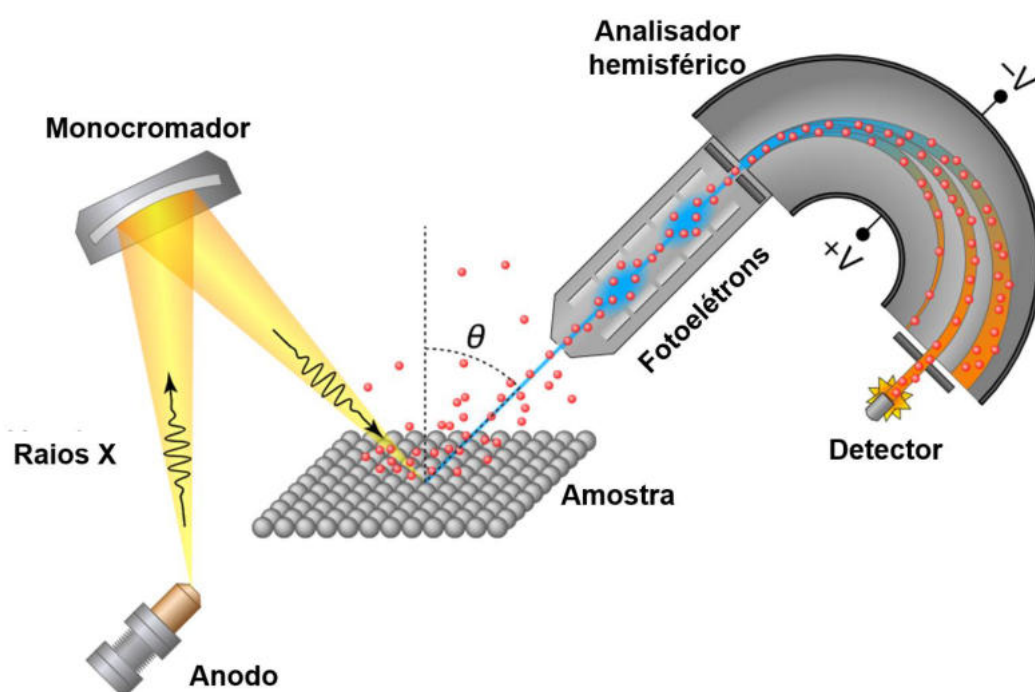
Para investigar elétrons de camada interna, é necessário o uso de fótons na faixa de raios X, dando origem à espectroscopia de fotoelétrons de raios X (XPS). Uma vez que a E_L dos elétrons de camada interna são características do átomo de origem, a técnica de XPS se mostra útil na análise qualitativa e quantitativa de materiais.

Apesar dos avanços teóricos, a aplicação prática da espectroscopia de fotoelétrons tornou-se viável apenas em meados da década de 1960, a partir do trabalho pioneiro de Kai Siegbahn e seus colaboradores em Uppsala, Suécia. Por seu trabalho com XPS, Siegbahn venceu o Prêmio Nobel de Física em 1981 (Chastain e King Jr., 1992; Christie, 1990).

Com o passar das décadas, XPS evoluiu significativamente em termos de instrumentação, interpretação e aplicações práticas, tornando-se hoje uma das técnicas mais robustas e confiáveis para a análise de superfícies (Christie, 1990).

A espectroscopia de fotoelétrons de raios X é composta principalmente por: uma fonte de fótons, um analisador de elétrons, um detector e sistema de ultra-alto vácuo (UHV). A Figura 6 ilustra a instrumentação básica utilizada nesta técnica.

Figura 6. Instrumentação básica para espectroscopia de fotoelétrons de raios X.



Fonte: Adaptado de ("XPS and UPS Background")

As fontes de fótons mais comuns em XPS utilizam anodos de alumínio e magnésio (anodo duplo). Para emissão dos raios X, um anodo de Al ou Mg é bombardeado por elétrons emitidos termionicamente a partir de um filamento de tungstênio aquecido. Os elétrons acelerados colidem com o anodo, ejetando elétrons da camada K. Para preencher a vacância, elétrons da camada L decaem, resultando na emissão da radiação denominada $K\alpha$. Para o alumínio, essa radiação apresenta energia de 1486,6 eV, enquanto para o magnésio a

energia é de 1253,6 eV. Como o anodo é um dos componentes mais críticos do equipamento, ele deve ser resfriado continuamente por um *chiller*, que evita o superaquecimento e garante a estabilidade operacional da fonte de raios X. Outra fonte que pode ser empregada em experimentos de fotoemissão é a radiação síncrotron.

Para eliminar as linhas secundárias emitidas e, conseqüentemente, obter melhor resolução espectral, utiliza-se um monocromador, que garante o estreitamento das linhas principais. Em fontes sem monocromador, essas linhas adicionais podem originar picos indesejados no espectro de XPS, dificultando a interpretação dos resultados.

Antes de entrarem no analisador de elétrons, os fotoelétrons passam por um sistema de lentes, que os coleta e os ajusta à chamada energia de passagem, que corresponde ao valor específico que eles devem possuir para percorrer o trajeto sem colidir com as paredes internas do analisador.

O analisador de elétrons é o componente central da espectroscopia de fotoelétrons, pois é responsável por selecionar os elétrons de acordo com sua energia cinética. O modelo mais utilizado é o hemisférico concêntrico, no qual campos eletrostáticos aplicados entre dois hemisférios metálicos desviam a trajetória dos elétrons incidentes. Assim, apenas aqueles com energia cinética correspondente à energia de passagem seguem a trajetória correta e chegam ao detector, cuja função é contar o número de elétrons que chegam, gerando espectros plotados como Contagem x Energia.

Todo o experimento é realizado em condições de UHV, tipicamente na faixa de 10^{-9} a 10^{-10} mbar, a fim de evitar contaminação da superfície e diminuir a probabilidade de interação dos elétrons emitidos com moléculas de gás durante a análise. Para isso, os equipamentos contam com três tipos de bombas de vácuo: mecânica, turbomolecular e de sublimação de titânio.

Em XPS a quantificação dos elementos presentes na superfície da amostra é realizada a partir da análise da intensidade dos picos no espectro. A intensidade, isto é, área sob cada pico, é proporcional ao número de átomos que contribuem para aquele sinal e depende também de outros fatores que estão relacionados com as diferentes seções de choque de cada processo. Para corrigir essas diferenças e permitir a comparação entre elementos distintos, utiliza-se o fator de sensibilidade associado a cada espécie química.

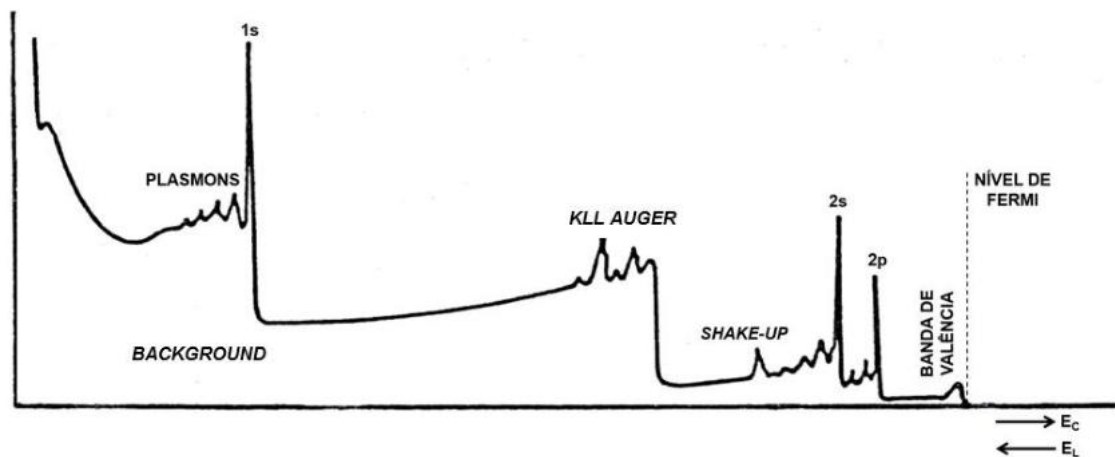
A concentração atômica relativa de um elemento i (C_i) pode então ser calculada pela seguinte relação (Equação 2):

$$C_i = \frac{\frac{I_i}{S_i}}{\sum_j \frac{I_j}{S_j}} \quad (2)$$

em que I_i corresponde à intensidade do pico (área integrada) do elemento i e S_i é o fator de sensibilidade associado a esse elemento. O denominador representa a soma de todas as razões intensidade/fator de sensibilidade para os elementos detectados. Dessa forma, a equação fornece o percentual atômico de cada elemento presente na superfície analisada.

Num espectro XPS típico, várias estruturas espectrais podem ser observadas. Na Figura 7 é possível observar algumas dessas importantes estruturas em XPS.

Figura 7. Espectro típico de XPS



Fonte: Adaptado de (HENZLER e GÖPEL, 1991).

1. Picos dos fotoelétrons e deslocamento químico: Correspondem às linhas de maior intensidade observadas em um espectro de XPS e refletem os níveis eletrônicos característicos de cada elemento. Esses picos podem se apresentar como singletos ou dubletos, dependendo do nível de origem. Para níveis com número quântico azimutal $l \neq 0$, existem dois possíveis estados eletrônicos, caracterizados pelo número quântico de momento angular total j , definido por:

$$j = l + s$$

sendo s o número quântico de spin.

A separação em energia entre os dois estados de um dubleto é determinada pela constante de acoplamento spin-órbita, enquanto suas intensidades relativas estão associadas à degenerescência de cada estado, dada por $2j + 1$.

A energia de ligação de cada pico depende não apenas do elemento considerado, mas também do seu ambiente químico. Alterações na camada de valência afetam a atração do núcleo sobre os elétrons do caroço. Assim, o mesmo átomo ligado a diferentes espécies químicas leva a diferentes energias de ligação do elétron da camada mais interna, provocando pequenos deslocamentos na posição dos picos. Esse fenômeno é conhecido como deslocamento químico e permite identificar os diferentes ambientes químicos e estados de oxidação dos elementos presentes na superfície analisada.

2. Satélites: Picos satélites são estruturas que costumam aparecer nos espectros de fotoemissão como picos de baixa intensidade em regiões de alta energia de ligação, como resultado de excitações de elétrons para orbitais eletrônicos desocupados ou até para o contínuo, conhecidas como *shake-up* e *shake-off*, respectivamente.

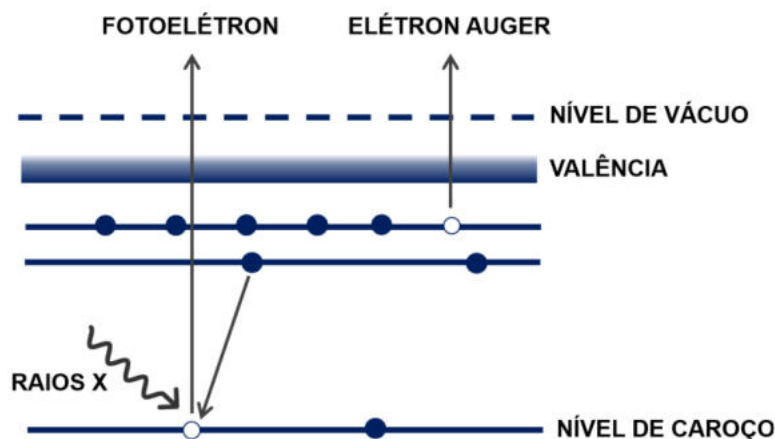
No processo denominado *shake-up*, o fotoelétron ejetado transfere parte de sua energia cinética para excitar um elétron de valência a um nível eletrônico desocupado. Como resultado, o fotoelétron chega ao detector com menor energia cinética, apresentando-se no espectro como um pico de menor intensidade, deslocado para regiões de maior energia de ligação em relação ao pico principal. O fotoelétron ao ser ejetado pode, ainda, promover um elétron de valência para o contínuo, processo conhecido como *shake-off*. Nesse caso, a perda de energia cinética é ainda mais significativa, fazendo com que o sinal correspondente apareça em regiões de maior energia de ligação. Diferentemente dos picos *shake-up*, as estruturas *shake-off* não são bem resolvidas, contribuindo para o *background* inelástico do espectro.

3. Plasmons: Essas estruturas, muito comuns em superfícies metálicas, surgem da interação dos fotoelétrons emitidos com os elétrons de valência do material. Ao excitarem modos de vibração coletiva dos elétrons da banda de valência, os fotoelétrons perdem energia cinética e, conseqüentemente,

aparecem nos espectros deslocados para regiões de maior energia de ligação em relação ao pico principal.

4. Linhas Auger: Quando um elétron de camada interna é excitado, uma vacância é deixada nesse nível. O sistema, então, tende a relaxar por meio do preenchimento dessa vacância, que se dá por elétrons de camadas superiores. Nesse processo, o elétron que decai libera a energia excedente, na forma de um fóton de fluorescência ou na forma de um elétron. Este último, denominado elétron Auger, pode então ser observado no espectro. O processo está representado na Figura 8.

Figura 8. Diagrama energético do preenchimento do buraco do caroço e emissão de um elétron Auger



Fonte: a autora, 2025.

5. Background: O *background*, tem origem nos processos de espalhamento inelástico sofridos pelos fotoelétrons ao interagirem com a matéria. Nessas colisões, os elétrons perdem parte significativa de sua energia antes de deixar a amostra, de modo que atingem o detector com energia cinética menor, resultando nesse conjunto de sinais não resolvidos observado nos espectros de fotoemissão.

6. Estruturas de valência: As estruturas de valência também podem ser investigadas por XPS, sendo originadas da emissão de fotoelétrons provenientes dos orbitais moleculares. Nos espectros, essas estruturas aparecem como sinais de baixa intensidade e baixa energia de ligação, localizados entre o nível de Fermi e aproximadamente 30 eV.

3.3 Espectroscopia de Perda de Energia de Elétrons por Reflexão

A espectroscopia por perda de energia de elétrons baseia-se na medição da energia cinética de elétrons após sua interação com o sólido, com o objetivo de compreender a estrutura química e eletrônica da amostra analisada. Diferentes configurações experimentais podem ser empregadas nessa técnica: o modo de transmissão de elétrons ou o modo de reflexão, denominado Espectroscopia de Perda de Energia de Elétrons por Reflexão (REELS). Diferentemente do modo de transmissão, REELS não impõe restrições quanto à espessura da amostra. Além disso, o espectro de REELS pode ser obtido em conjunto com a medida de XPS no mesmo arranjo experimental e no mesmo ponto da amostra, permitindo correlacionar diretamente informações químicas e eletrônicas.

A instrumentação empregada em REELS é em grande parte semelhante à utilizada em XPS. A principal diferença está na fonte de excitação: em REELS utiliza-se um canhão de elétrons equipado com monocromador para gerar um feixe de elétrons monocromáticos que incide sobre a superfície do analito.

No processo de interação do feixe de elétrons com a superfície do material ocorrem diferentes processos de espalhamento, dentre eles espalhamento elástico e inelástico devido às interações com átomos que compõe a amostra. Durante o espalhamento inelástico, os elétrons perdem energia ao excitar os elétrons do material para níveis de energia mais altos ou ao criar éxcitons, fônons ou plasmons. O analisador de elétrons, então, mede a energia cinética dos elétrons refletidos após interação com o material. Os elétrons que sofrem colisões elásticas e, portanto, possuem energia cinética igual à inicial, formam um pico bem definido denominado “pico elástico”. Observa-se que o hidrogênio dá origem a um pequeno pico deslocado em relação a esse pico principal. Isso ocorre porque a perda de energia dos elétrons incidentes depende da massa atômica do elemento presente na superfície. Como o hidrogênio é extremamente leve, a fração de energia transferida é maior, fazendo com que o pico associado a ele apareça separado do pico elástico. Em algumas situações o sinal do hidrogênio não se apresenta como um pico bem definido, mas como um leve ombro no pico elástico. Os

picos de menor intensidade na região de maior energia são provenientes dos elétrons que sofreram choques inelásticos. A região de baixa perda de energia contém informações úteis sobre as transições eletrônicas de valência do material.

A técnica de REELS é útil para investigar a composição química, a estrutura de bandas e as propriedades de excitação dos materiais e pode ser usada para investigar as energias de *gap* e as transições eletrônicas fundamentais, já que os picos inelásticos carregam informações sobre excitações de valência e de camadas internas. Além disso, REELS apresenta a vantagem de conseguir identificar a presença de hidrogênio, o que não é possível por meio do XPS.

A determinação da energia do *gap* é geralmente realizada pelo método *onset*. Nesse método analisa-se a região do espectro correspondente às perdas de energia proveniente dos choques inelásticos. Assim, uma linha é traçada tangente a subida do pico e sua linha base. O ponto de interseção indica a energia mínima necessária para promover elétrons da banda de valência para a banda de condução, permitindo assim a estimativa do *gap*. Esse método é amplamente utilizado por sua simplicidade e por permitir uma determinação relativamente precisa do *gap* mesmo em materiais complexos.

3.4 Nanoespectroscopia de Infravermelho com luz Síncrotron

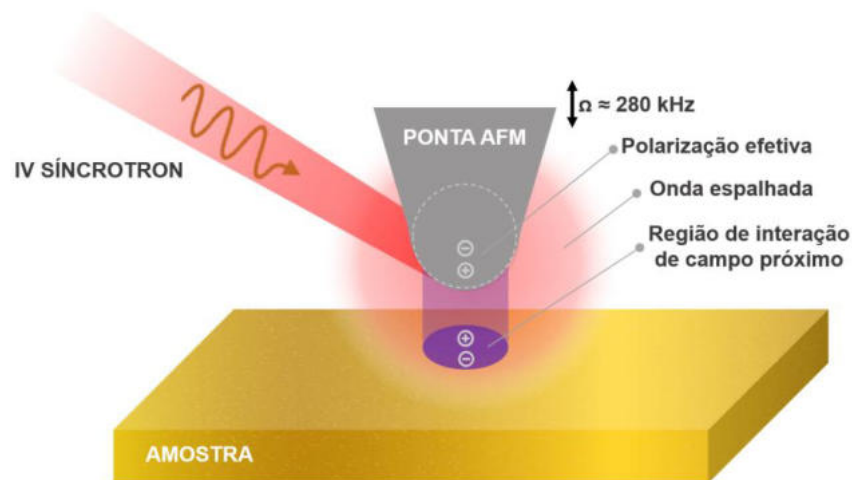
A nanoespectroscopia de infravermelho síncrotron (SINS) é uma técnica que combina a microscopia óptica de varredura de campo próximo de espalhamento (s-SNOM) com a radiação infravermelha (IV) proveniente de uma fonte de luz síncrotron.

O s-SNOM pode ser descrito como um microscópio de força atômica (AFM), operando em modo semi-contato, acoplado a um arranjo óptico capaz de coletar a luz de campo próximo proveniente da ponta metálica do AFM.

Em detalhes, a luz infravermelha proveniente do síncrotron é focalizada na ponta metálica do AFM, induzindo a separação de cargas. Essa polarização faz com que a ponta atue como uma nanoantena, concentrando o campo eletromagnético em sua extremidade (efeito antena) e, assim, gerando um campo próximo altamente confinado no ápice da ponta. Assim, a resolução

óptica do s-SNOM passa a ser determinada pelo raio da ponta (25 nm no nosso caso) e deixa de depender do comprimento de onda da radiação incidente, superando o limite de difração. A interação ponta–amostra, induz uma polarização local na superfície do material, produzindo uma onda espalhada que carrega informações dielétricas da amostra. Esse processo está ilustrado na Figura 9.

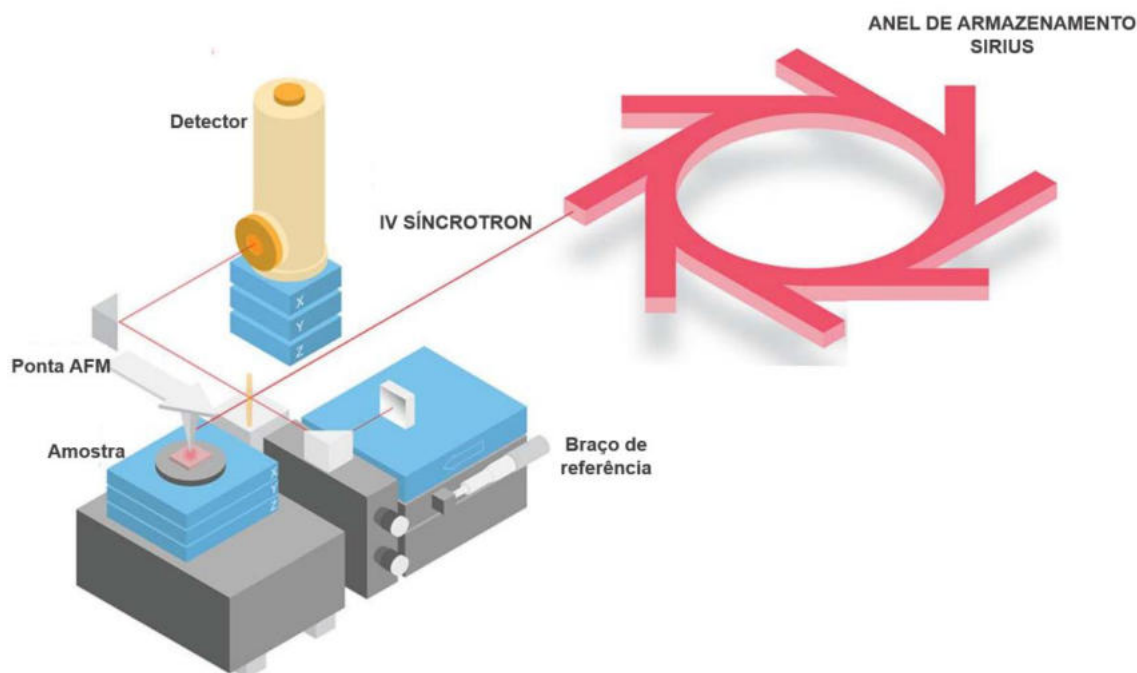
Figura 9. Esquema ilustrando o confinamento e o espalhamento da radiação incidente no ápice da ponta de AFM, na técnica de SINS.



Fonte: a autora, 2025.

Para realizar a nanoespectroscopia, a luz retroespalhada da interação ponta-amostra é direcionada a um interferômetro de Michelson assimétrico onde é combinado com um feixe de referência para gerar um interferograma (Figura 10). O sinal do interferograma é detectado e processado eletronicamente. A demodulação em harmônicos da frequência de oscilação da ponta ($\sim 280 \text{ kHz}$) permite separar o campo próximo da contribuição de campo distante, que é dado pelos harmônicos de ordem superior (para $N \geq 2$) (Barcelos *et al.*, 2020).

Figura 10. Diagrama do arranjo experimental de SINS



Fonte: Adaptado de (Santos *et al.*, 2024)

Com esse arranjo, SINS possibilita a obtenção simultânea da topografia de AFM e imagens de s-SNOM integradas em banda larga, denominadas imagens IV de banda larga, além de realizar medidas espectroscópicas de pontos ou regiões das amostras.

3.5 Espectroscopia de Fotoabsorção de Raios X próxima à borda de absorção

Ao incidir raios X de energia variável sobre uma amostra, parte dessa radiação pode ser absorvida, promovendo elétrons de camadas internas para estados desocupados ou para o contínuo. Quando a energia do fóton incidente coincide com a energia de ligação de um elétron em um nível específico, observa-se um aumento abrupto da absorção, formando a chamada borda de absorção. Cada borda, portanto, é específica do nível eletrônico e do elemento químico em questão.

Os espectros de absorção de raios X podem ser divididos em duas regiões: NEXAFS (*Near Edge X-ray Absorption Fine Structure*), correspondente

à vizinhança imediata da borda, e EXAFS (*Extended X-ray Absorption Fine Structure*), que se estende por centenas de elétron-volts além dela.

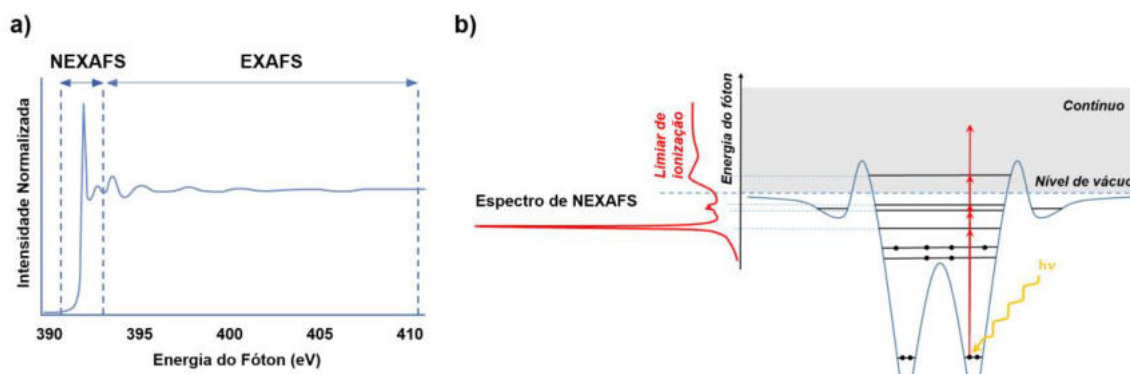
Historicamente, durante a década de 1970, EXAFS consolidou-se como uma poderosa ferramenta para elucidação estrutural. Nesse período, contudo, a região próxima à borda, presente em todos os espectros, era frequentemente desconsiderada, por ser considerada excessivamente complexa para interpretação (Stöhr, 1992). Posteriormente, avanços significativos permitiram compreender melhor essa região, hoje conhecida como NEXAFS, em sistemas diversos, como moléculas, complexos inorgânicos, sólidos cristalinos ou desordenados, sistemas biológicos e espécies quimissorvidas.

Na década de 1980, a técnica de NEXAFS firmou-se como método analítico de grande relevância, por sua sensibilidade às transições eletrônicas para estados desocupados e pela capacidade de revelar aspectos da estrutura eletrônica, estados de oxidação e orientação molecular.

Os espectros de NEXAFS podem ser obtidos por diferentes métodos indiretos. Nesta tese, empregou-se o método de rendimento total de elétrons (TEY). Esse método se baseia na corrente de drenagem que flui para a amostra a fim de compensar as cargas removidas do sistema durante a absorção de fótons de raios X pelo material. A intensidade dessa corrente, medida por meio de um picoamperímetro, é diretamente proporcional ao número de fótons absorvidos.

A Figura 11a apresenta as regiões características do espectro de absorção de raios X (NEXAFS e EXAFS), enquanto a Figura 11b descreve o mecanismo de absorção de raios X responsável pela formação do espectro NEXAFS.

Figura 11. a) Regiões no espectro de absorção de raios X e b) Processo de absorção de raios X e geração de um espectro de NEXAFS



Fonte: Adaptado de (MAX IV).

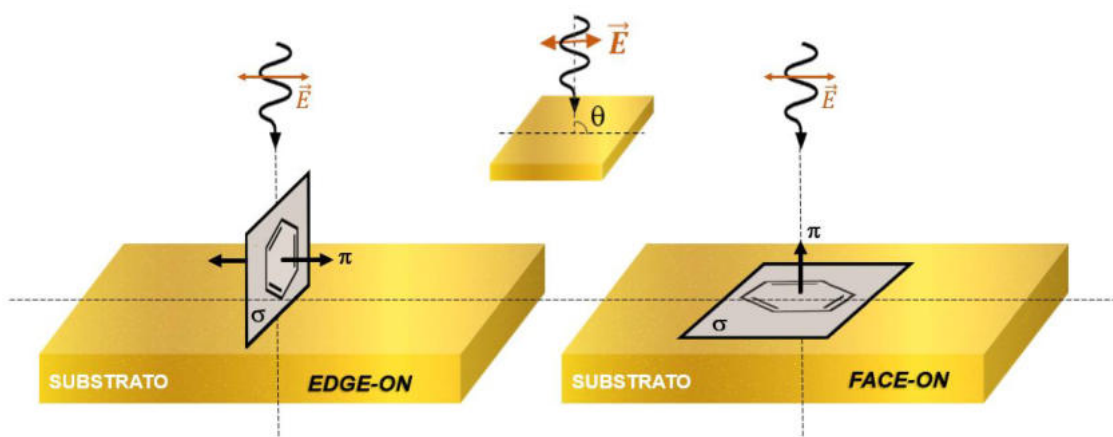
A espectroscopia de NEXAFS também possibilita a determinação da orientação molecular preferencial de uma amostra em relação a um substrato, por meio das variações na intensidade das ressonâncias no espectro obtido sob incidência de luz síncrotron polarizada em diferentes ângulos.

As transições eletrônicas obedecem às regras de seleção do tipo dipolo. As ressonâncias σ^* e π^* correspondem a transições de elétrons de orbitais de camadas internas para orbitais moleculares antiligantes σ^* e π^* . Como a radiação síncrotron é linearmente polarizada, o vetor campo elétrico ($\vec{E}$), perpendicular à trajetória do feixe incidente, exerce papel fundamental na intensidade dessas transições. Quando $\vec{E}$ é paralelo à direção do orbital molecular do estado final (σ ou π), a transição é favorecida e a ressonância apresenta maior intensidade. Por outro lado, quando $\vec{E}$ é perpendicular ao orbital molecular do estado final, a intensidade da ressonância é reduzida (Nefedov e Wöll, 2013). Assim, a variação do ângulo de incidência do feixe permite determinar as mudanças nas intensidades das ressonâncias que compõem o espectro de NEXAFS. O grau de ordenamento de um filme, bem como sua orientação média preferencial, está diretamente relacionado à dependência angular das intensidades dessas transições eletrônicas.

A Figura 12 representa uma molécula π -conjugada, na qual os orbitais π estão para fora do plano molecular, enquanto os orbitais σ permanecem no

plano. Quando a molécula está orientada na configuração *edge-on*, sob incidência normal, as transições para estados π^* exibem maior intensidade. Já quando a molécula adota a configuração *face-on*, a ressonância π^* apresenta menor intensidade sob incidência normal. Para as transições σ^* , observa-se o comportamento oposto em cada uma dessas orientações.

Figura 12. Representação esquemática da dependência angular em NEXAFS em uma molécula π -conjugada.



Fonte: a autora, 2025.

4 METODOLOGIA

4.1 Síntese dos filmes finos de nanocompósitos de MoS₂/PANI

4.1.1 Síntese do MoS₂

Os filmes de MoS₂ puros foram sintetizados usando a rota interfacial líquido-líquido, conforme previamente descrito em (Schmidt e Zarbin, 2019). Para isso, foram misturados 10 mL de uma solução aquosa 1×10^{-3} mol L⁻¹ de molibdato de amônio ((NH₄)₆Mo₇O₂₄·4H₂O) e 0,5 mL de solução aquosa 1 mol L⁻¹ de H₂SO₄ e o sistema mantido em agitação magnética a 1500 rpm por 2 h. Logo após, adicionou-se 10 mL de solução 0,1 mol L⁻¹ de sulfeto de amônio (NH₄)₂S e a agitação elevada a 2500 rpm por 3h. Esse sistema resultante foi centrifugado, lavado com água ultrapura e seco a 70 °C. Seguiu-se com o tratamento térmico em um forno tubular e atmosfera inerte de argônio com fluxo de 300 mL min⁻¹ por 30 min e posteriormente o fluxo foi alterado para 75 mL min⁻¹. A temperatura foi elevada a 800°C e mantido por 1 h. Em seguida, o sistema foi resfriado até temperatura ambiente.

4.1.2 Síntese dos filmes de MoS₂

Inicialmente, uma dispersão de MoS₂ em acetonitrila foi obtida. Para tal, 1,4 mg do MoS₂ obtido em 4.1.1. foram transferidos para um balão de fundo redondo de 50 mL, ao qual foi adicionado 6 mL de acetonitrila e essa mistura foi então sonicada por 6 horas em banho de gelo. Ao término desse período, a dispersão foi centrifugada por 5 minutos a 3000 rpm, e 5 mL do sobrenadante foram transferidos para um balão de fundo redondo e submetido a agitação magnética de 2500 rpm. Em um béquer foram colocados 30 mL da fase aquosa de interesse (H₂SO₄ ou HCl, pH 0 ou pH 1) e 20 mL de tolueno, e esse sistema bifásico foi vertido no balão de fundo redondo contendo a dispersão. A agitação magnética de 2500 rpm foi cessada depois de 22h. A fase orgânica foi trocada por tolueno três vezes, e a fase aquosa, lavada com água ultrapura até pH 7. Os filmes formados na interface nomeados como M-S0, M-S1, M-C0 e M-C1, foram obtidos a partir de H₂SO₄ pH 0, H₂SO₄ pH 1, HCl pH 0 e HCl pH 1, respectivamente.

4.1.3 Síntese dos filmes de PANI

Os filmes de PANI pura foram sintetizados e depositados por meio da rota interfacial líquido-líquido (Salvatierra, Oliveira e Zarbin, 2010; Zarbin, 2021). Para isso, 38,6 mg de persulfato de amônio ($(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$) foram pesados e transferidos para um béquer de 100 mL e dissolvidos em 30 mL da fase aquosa (ácida) desejada. Acrescentou-se 60 μL de anilina a 20 mL de tolueno. As fases aquosa e orgânica foram transferidas para um balão de fundo redondo de 50 mL, o qual foi mantido sob agitação magnética de 1500 rpm por 22 horas. Ao término desse período, a fase orgânica adquiriu uma coloração rosa e um filme de coloração verde pôde ser observado na interface líquido-líquido, com intensidade variando de acordo com a fase aquosa usada. Em seguida, a fase aquosa foi quase completamente removida, com uma pipeta, e substituída por uma solução ácida de pH 3, de mesma composição da fase aquosa inicial, até que a fase aquosa ficasse incolor e com pH 3. A fase orgânica foi substituída por uma fração nova de tolueno até que se tornasse incolor. Quatro filmes de polianilina foram formados a partir de diferentes fases aquosas. Os filmes obtidos a partir de H_2SO_4 pH 0 (1 mol L^{-1}) e pH 1 ($0,1 \text{ mol L}^{-1}$) foram nomeados de P-S0 e P-S1, respectivamente. Os filmes obtidos em HCl pH 0 (1 mol L^{-1}) e pH 1 ($0,1 \text{ mol L}^{-1}$) foram respectivamente chamados de P-C0 e P-C1.

4.1.4 Síntese dos nanocompósitos de MoS_2 /PANI

O sobrenadante obtido na seção 4.1.2 foi transferido para um novo balão de fundo redondo de 50 mL, que foi acrescido de 60 μL de anilina, e sonificado por mais 30 minutos. Em seguida, em um béquer, 38,6 mg de $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ foram dissolvidos em 30 mL da fase aquosa desejada, e sobre essa solução foram adicionados 20 mL de tolueno. Esse sistema bifásico foi então vertido no balão de fundo redondo contendo a dispersão de MoS_2 em acetonitrila e anilina, já em agitação magnética de 1500 rpm, e essa agitação foi mantida por 22 horas. Após, um filme de coloração verde pôde ser observado na interface. Seguiu-se a renovação das fases aquosa e orgânica conforme descrito na seção 4.1.3. Os filmes de nanocompósitos sintetizados a partir de H_2SO_4 em pH 0 e 1 foram nomeados de MP-S0 e MP-S1, respectivamente. Os filmes MP-

C0 e MP-C1, por sua vez, foram sintetizados em HCl pH 0 e pH 1, respectivamente.

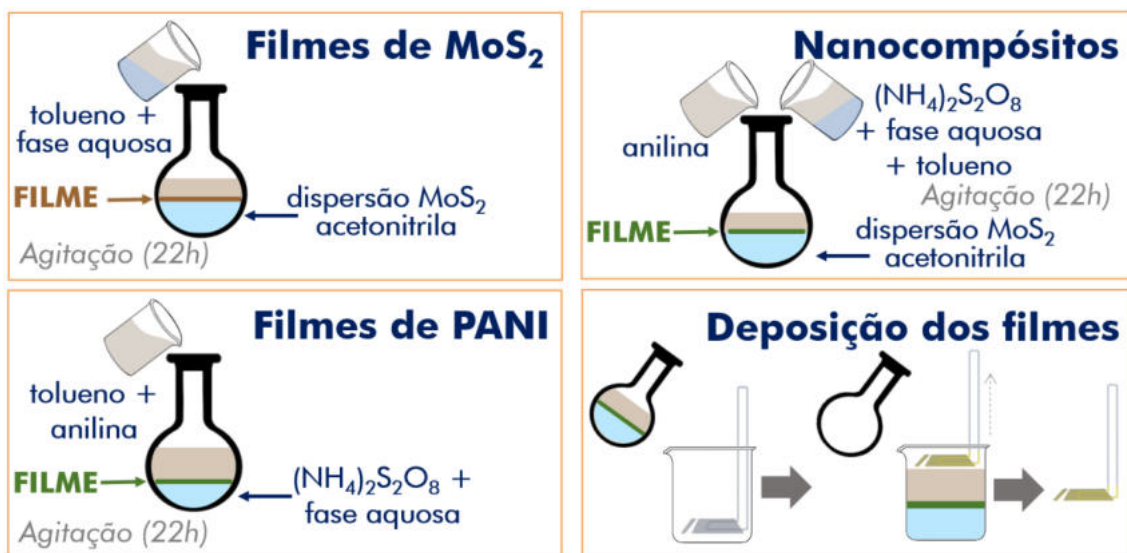
4.1.5 Deposição das amostras

Substratos de vidro recoberto com óxido de estanho dopado com flúor (FTO/vidro) com dimensões de 1 cm x 1 cm foram utilizados no estudo dos filmes recém-preparados. Já para as amostras envelhecidas, foram utilizados substratos de silício recoberto com ouro (Au/Si), com 0,5 cm x 0,5 cm.

Para a deposição das amostras, os substratos foram fixados em uma haste e posicionados em um béquer vazio. Em seguida, todo o sistema (fase aquosa/filme/tolueno) foi transferido para esse béquer e deixado em repouso. O substrato foi então erguido e o filme foi depositado sobre sua superfície. Posteriormente, os filmes foram secos a 60 °C por 24 horas.

Uma representação esquemática da síntese e deposição das amostras é mostrada na Figura 13.

Figura 13. Representação esquemática do método de preparo dos filmes de MoS₂, PANI e nanocompósitos de MoS₂/PANI



Fonte: a autora, 2025.

4.2 Síntese dos filmes finos de nanocompósitos de MoS₂ e GO

4.2.1 Síntese dos filmes de MoS₂

Para a síntese do filme de MoS₂ puro, utilizou-se a mesma dispersão descrita na seção 4.1.2. Nesse caso, 5 mL do sobrenadante foram diluídos em 20 mL de água ultrapura e 20 mL de tolueno, mantendo-se o sistema sob agitação magnética a 2500 rpm por 18 horas, ao término das quais o filme de MoS₂ formou-se na interface líquido-líquido.

4.2.2 Síntese dos filmes de GO

O GrO foi obtido através do método de Hummers modificado (Hummers e Offeman, 1958; Mehl *et al.*, 2014), no qual 2 g de grafite, 1 g de NaNO₃ e 46 mL de H₂SO₄ foram misturados e mantidos sob forte agitação em banho de gelo por 15 minutos. Em seguida, 6 g de KMnO₄ foram adicionados gradualmente ao longo de 45 minutos, mantendo-se o sistema sob agitação por mais 75 minutos. Posteriormente, adicionou-se 92 mL de água ultrapura à temperatura ambiente, seguido de 10 minutos agitação, e então 280 mL de água ultrapura a 100 °C. Por fim, 10 mL de solução aquosa de H₂O₂ a 30% foram incorporados, mantendo-se o sistema sob agitação por 30 minutos. O sólido resultante foi filtrado, lavado com 1,0 L de solução aquosa de HCl 1 mol L⁻¹ e água ultrapura até atingir pH 7 e, posteriormente, seco a 60 °C por 24 h.

O GrO obtido foi então disperso em água (1 mg mL⁻¹) em banho de ultrassom com gelo e deixado em repouso por 12 h. Em seguida, esse sistema foi centrifugado a 3000 rpm por 90 minutos, resultando numa dispersão de GO.

Por fim, 20 mL da dispersão GO em água (0,03 mg mL⁻¹) foram misturados a 20 mL de tolueno e mantidos sob agitação a 2.500 rpm por 12h, resultando na formação do filme de GO puro na interface líquido-líquido.

4.2.3 Síntese dos nanocompósitos de MoS₂/GO

Para o estudo dos filmes nanocompósitos, foram investigadas três rotas de síntese a partir do LLIR.

I) Rota *one-pot*: na qual foram adicionados em um balão de fundo redondo 20 mL da dispersão de GO em água (obtida conforme descrito na seção 4.2.2) e 5 mL da dispersão de MoS₂ em acetonitrila (obtida conforme

descrito na seção 4.1.2) e 20 mL de tolueno. O sistema foi mantido em agitação magnética a 2500 rpm por 18 h. Após agitação, o filme nanocompósito MoS₂/GO foi formado na interface líquido-líquido. Esses filmes foram chamados MG-1.

II) Rota *two-step*: nessa rota, os filmes finos de MoS₂ e GO foram inicialmente formados em interfaces líquido-líquido separadas, conforme descrito nas seções 4.2.1 e 4.2.2. Em seguida, metade das fases aquosa e orgânica foram removidas. O filme de GO foi então submetido a agitação magnética a 2500 rpm e, sobre ele, verteu-se o filme de MoS₂. O sistema permaneceu sob agitação por 18 h. Os filmes formados foram chamados MG-2.

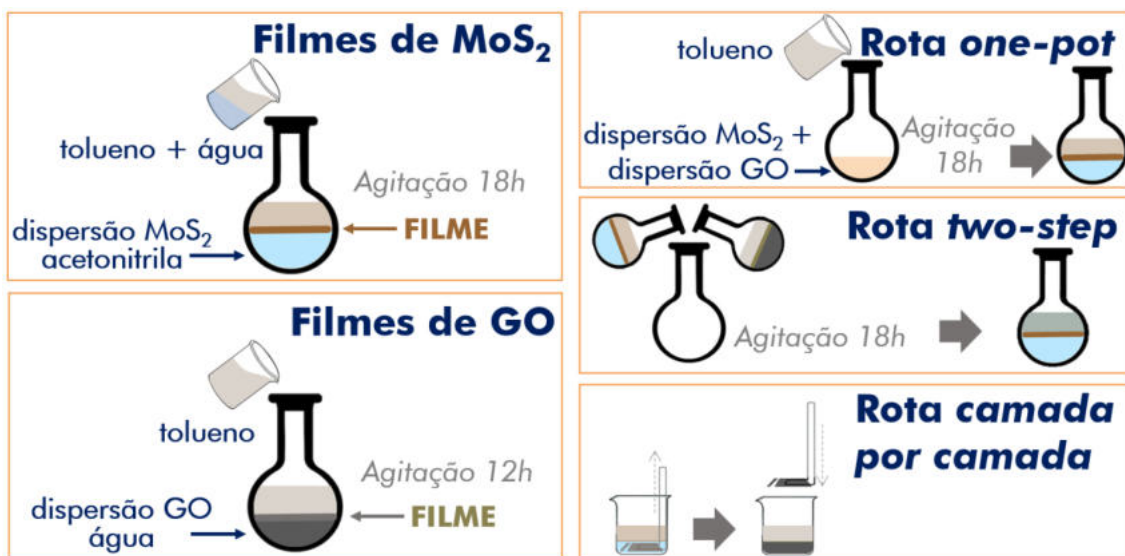
III) Rota camada por camada: aqui, os filmes finos MoS₂ e GO foram previamente preparados, conforme descrito nas seções 4.2.1 e 4.2.2 e depositados um de cada vez. Os filmes foram chamados de MG-3.

4.2.4 Deposição das amostras

Para a deposição, os filmes preparados foram transferidos para uma nova interface água/tolueno em um béquer contendo o substrato de silício recoberto com ouro (Au/Si) fixado em uma haste. Ao levantar a haste, o filme formado na interface foi depositado sobre o substrato. Em seguida, os filmes foram secos a 60°C por 1 hora.

Na Figura 14 é mostrada representação esquemática da síntese e deposição das amostras.

Figura 14. Representação esquemática do método de preparo dos filmes de MoS₂, GO e nanocompósitos de MoS₂/GO



Fonte: a autora, 2025.

4.3 Caracterização

As medidas de XPS e REELS foram realizadas no Laboratório Multiusuário de Espectroscopia de Fotoelétrons na região de raio-X (LabXPS), do Instituto de Química da Universidade Federal do Rio de Janeiro (IQ-UFRJ), enquanto os dados de SR-PES, SINS e NEXAFS foram obtidos no Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS), Sirius, em Campinas, São Paulo.

4.3.1 Espectroscopia de Fotoelétrons de Raios- X (XPS)

As medidas de XPS foram realizadas com um espectrômetro ESCALAB 250 Xi (Thermo Scientific), equipado com uma fonte monocromática de Al K α (1486,6 eV) e um spot com diâmetro de 650 μ m. O conjunto de amostras analisado incluiu os filmes recém-preparados e envelhecidos de MoS₂ puro, além dos filmes recém-preparados de PANI pura e de seus nanocompósitos MoS₂/PANI. O experimento é realizado em um sistema de ultra-alto vácuo. Assim, as amostras foram fixadas em um porta amostras com o auxílio de fita de carbono. Em seguida, o conjunto foi inserido em uma câmara de preparação. Quando a câmara atingiu pressão da ordem de 10⁻⁸ mbar, as amostras foram transferidas, por meio de um braço mecânico, para a câmara

de análise. O analisador de energia cinética dos elétrons foi operado com energia de passagem constante de 25 eV para espectros de alta resolução e 40 eV para varredura completa (*survey*).

O *software* Advantage foi usado para aquisição e processamento de dados. Uma combinação linear de funções Gaussianas e Lorentzianas foram empregadas para gerar o *fitting* dos espectros e a função Shirley foi aplicada para a correção do *background*.

4.3.2 Espectroscopia de perda de energia elétrons por reflexão (REELS)

As medidas de REELS também foram realizadas utilizando o espectrômetro ESCALAB 250Xi (Thermo Scientific), com uma fonte primária de elétrons com energia de 1 keV, spot de 150 μm e energia de passagem de 12 eV. A pressão dentro da câmara de vácuo foi mantida em torno de 10^{-9} mbar. O processo de inserção das amostras no equipamento segue o mesmo procedimento descrito na seção 4.4.1. O conjunto de amostras analisado incluiu os filmes recém-preparados de MoS₂ puro, PANI pura e os nanocompósitos de MoS₂/PANI.

A determinação da energia do *gap* nos espectros de REELS foi realizada com o auxílio do *software* Origin.

4.3.3 Espectroscopia de Fotoemissão com Radiação Síncrotron (SR-PES)

As medidas de SR-PES foram realizadas na linha de luz IPÊ (*Inelastic Scattering and PhotoElectron Spectroscopy*), que cobre a faixa de raios X moles (100-2000 eV). Para as medições de fotoemissão, utilizou-se um analisador hemisférico de energia de elétrons (modelo Phoibos 150, da Specs), operando com energia de passagem de 20 eV para os espectros de alta resolução e 40 eV para os espectros *survey*, com a pressão interna da câmara mantida em torno de 10^{-9} mbar. Diferentes energias de fótons foram utilizadas: 1486,6 eV (*survey*), 684,5 eV (C1s), 931,0 eV (O1s), 798,1 eV (N1s), 628,0 eV (Mo3d) e 564,0 eV (S2p). Os espectros foram ajustados utilizando o *software* Advantage (Thermo Scientific), com uma combinação linear de funções Gaussianas e Lorentzianas, e a função de Shirley foi aplicada para a correção do *background*. O conjunto de amostras analisadas incluiu tanto a PANI pura envelhecida quanto os nanocompósitos envelhecidos. As amostras foram

fixadas em porta-amostras com fita de carbono, e uma fina camada de cola prata foi aplicada nas bordas a fim de melhorar o contato elétrico.

4.3.4 Nanoespectroscopia de Infravermelho Síncrotron (SINS)

As medidas de SINS foram realizadas na estação experimental IMBUIA-nano, da linha de luz IMBUIA (*Infrared Multiscale Beamline for Ultra-resolved Imaging Applications*). As medidas foram obtidas num microscópio de s-SNOM comercial (Neasnom, Neaspec GmbH). Nesse sistema, a luz infravermelha síncrotron é focalizada na região da amostra onde ocorre a interação ponta-amostra. A resolução óptica da ponta é aproximadamente determinada pelo raio de sua extremidade, neste caso, 25 nm. A luz retroespalhada dessa interação é coletada pelo arranjo óptico e direcionada a um interferômetro de Michelson assimétrico, utilizando um detector de Telureto de Mercúrio-Cádmio. O sinal do interferograma coletado foi demodulado eletronicamente nos harmônicos N da frequência mecânica da ponta, de aproximadamente 280 kHz, para suprimir a contribuição do campo distante. O sinal genuíno de campo próximo é obtido nos harmônicos de ordem $N \geq 2$. As transformadas de Fourier dos interferogramas dos harmônicos $N \geq 2$ fornecem os espectros de amplitude e fase do SINS (Freitas *et al.*, 2018; Santos *et al.*, 2024). Aqui, os dados apresentados correspondem ao segundo harmônico ($N = 2$). Os espectros de SINS são apresentados na faixa de 1000–1700 cm^{-1} , para as amostras de PANI pura e nanocompósitos de MoS_2 /PANI, ambas envelhecidas, e na faixa de 900-1800 cm^{-1} para as amostras de MoS_2 puro, GO puro e nanocompósitos de MoS_2 /GO. Todos os espectros foram obtidos com resolução espectral de 16 cm^{-1} e média de 10 varreduras. Os espectros de amplitude e fase de SINS foram normalizados por um espectro de referência obtido em uma superfície de ouro limpa (camada de 90 nm de Au depositada por *sputtering* sobre substrato de Si). Também foram obtidas as imagens de topografia de AFM e imagens integradas de SINS em banda larga, denominadas imagens IV de banda larga.

O tratamento dos dados foi realizado com o software Orange, e as imagens foram processadas com o software Gwyddion.

4.3.5 Espectroscopia de Fotoabsorção de raios X próxima à borda de absorção (NEXAFS)

As medidas de NEXAFS também foram realizadas na linha de luz IPÊ. Os espectros de NEXAFS, medidos no modo de rendimento total de elétrons (*Total Electron Yield*, TEY), foram obtidos por meio da medição da corrente de drenagem que flui para a amostra, a fim de manter a neutralidade elétrica. A leitura dessa corrente foi realizada com o auxílio de um picoamperímetro. O fluxo de fótons foi monitorado com o uso de uma grade de ouro, e os dados obtidos foram utilizados para normalizar os espectros, corrigindo variações na intensidade da radiação incidente. Os espectros de NEXAFS foram medidos utilizando radiação síncrotron linearmente polarizada em duas geometrias distintas: incidência normal e rasante. Na configuração de incidência normal, a polarização dos fótons estava alinhada paralelamente ao plano da amostra, enquanto na incidência rasante, a polarização estava orientada perpendicularmente ao plano da amostra.

Para os estudos de orientação molecular das cadeias poliméricas, foram obtidos espectros na borda K do nitrogênio das amostras envelhecidas de PANI pura e dos nanocompósitos MoS₂/PANI. Já para a investigação do ordenamento das camadas de MoS₂, os espectros de NEXAFS foram adquiridos na borda L_{2,3} do enxofre, tanto para as amostras de MoS₂ puro quanto para os nanocompósitos MoS₂/GO. A análise dos espectros de NEXAFS foi realizada com o software Athena.

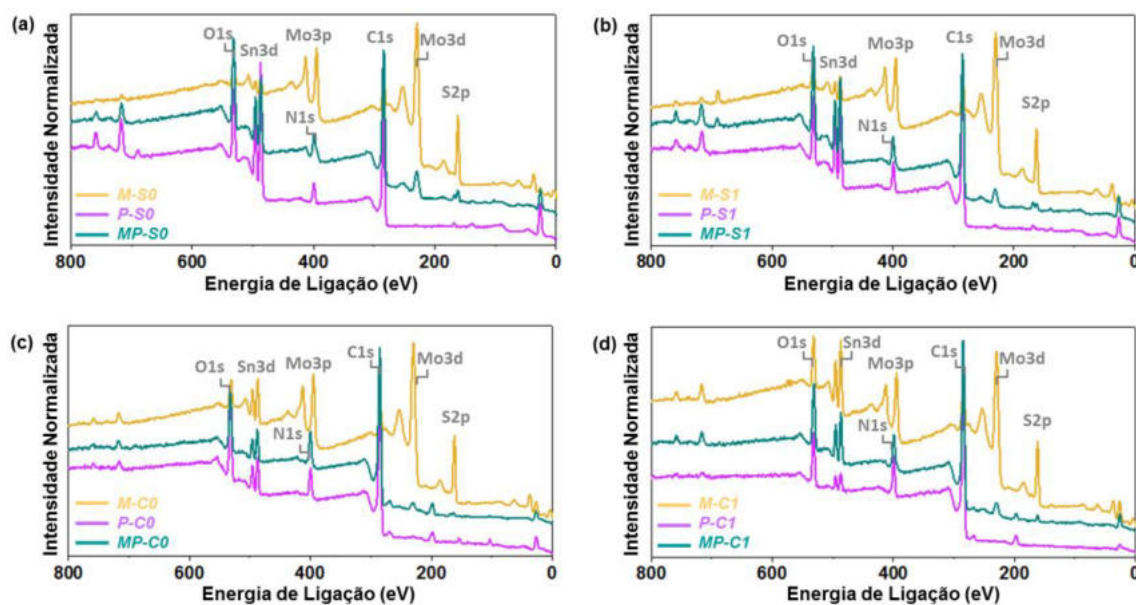
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 FILMES FINOS DE NANOCOMPÓSITOS DE MoS₂ e PANI

5.1.1 XPS

O estudo da composição química superficial e dos estados de oxidação dos elementos é de fundamental importância na caracterização de materiais, podendo ser realizado por meio da técnica de XPS. Nesse contexto, foram obtidos espectros de varredura completa dos filmes, conforme mostrado na Figura 15, os quais revelam a presença de todos os elementos esperados, além de contribuições oriundas do substrato. A Tabela 2 apresenta a análise elementar e os respectivos percentuais atômicos obtidos para os filmes de MoS₂ puro, PANI pura e seus nanocompósitos. Os picos característicos do C1s, N1s, S2p, Mo3d e Sn3d confirmam a formação dos nanocompósitos.

Figura 15. Espectros de varredura completa dos filmes (a) M-S0, P-S0 e MP-S0, (b) M-S1, P-S1 e MP-S1, (c) M-C0, P-C0 e MP-C0 e (d) M-C1, P-C1 e MP-C1



Fonte: a autora, 2025.

Tabela 2. Análise elementar e percentuais atômicos para os filmes de MoS₂, PANI e nanocompósitos.

	M-S0	%	P-S0	%	MP-S0	%	M-C0	%	P-C0	%	MP-C0	%
C1s	284,3	37,4	284,7	68,7	284,4	66,7	284,3	30,7	285,0	72,8	285,3	75,2
O1s	531,8	13,2	531,6	19,1	531,6	18,4	531,7	14,4	532,4	17,3	532,5	12,0
N1s	-	-	399,3	8,5	399,0	9,8	-	-	399,8	9,2	400,1	11,4
S2p	162,0	29,7	-	-	161,9	2,1	162,0	33,6	-	-	162,4	0,4
Mo3d	229,2	17,6	-	-	229,8	1,5	292,2	19,1	-	-	230,5	0,4
Sn3d	487,1	0,9	487,0	3,7	486,9	1,6	487,1	2,15	487,2	0,7	487,8	0,6
	M-S1	%	P-S1	%	MP-S1	%	M-C1	%	P-C1	%	MP-C1	%
C1s	284,7	42,3	284,4	75,7	284,7	67,6	284,6	50,3	284,6	78,2	284,3	74,1
O1s	531,9	12,5	531,4	13,6	531,5	18,3	531,7	20,5	531,7	9,6	531,3	11,9
N1s	-	-	399,1	9,0	399,5	10,5	-	-	399,2	11,8	399,1	10,8
S2p	162,3	27,8	-	-	161,7	1,0	162,3	11,6	-	-	161,8	1,6
Mo3d	229,7	16,3	-	-	230,6	0,8	229,2	14,7	-	-	229,3	0,7
Sn3d	487,5	1,0	486,7	1,7	487,1	1,7	486,9	2,8	486,94	0,42	486,4	1,0

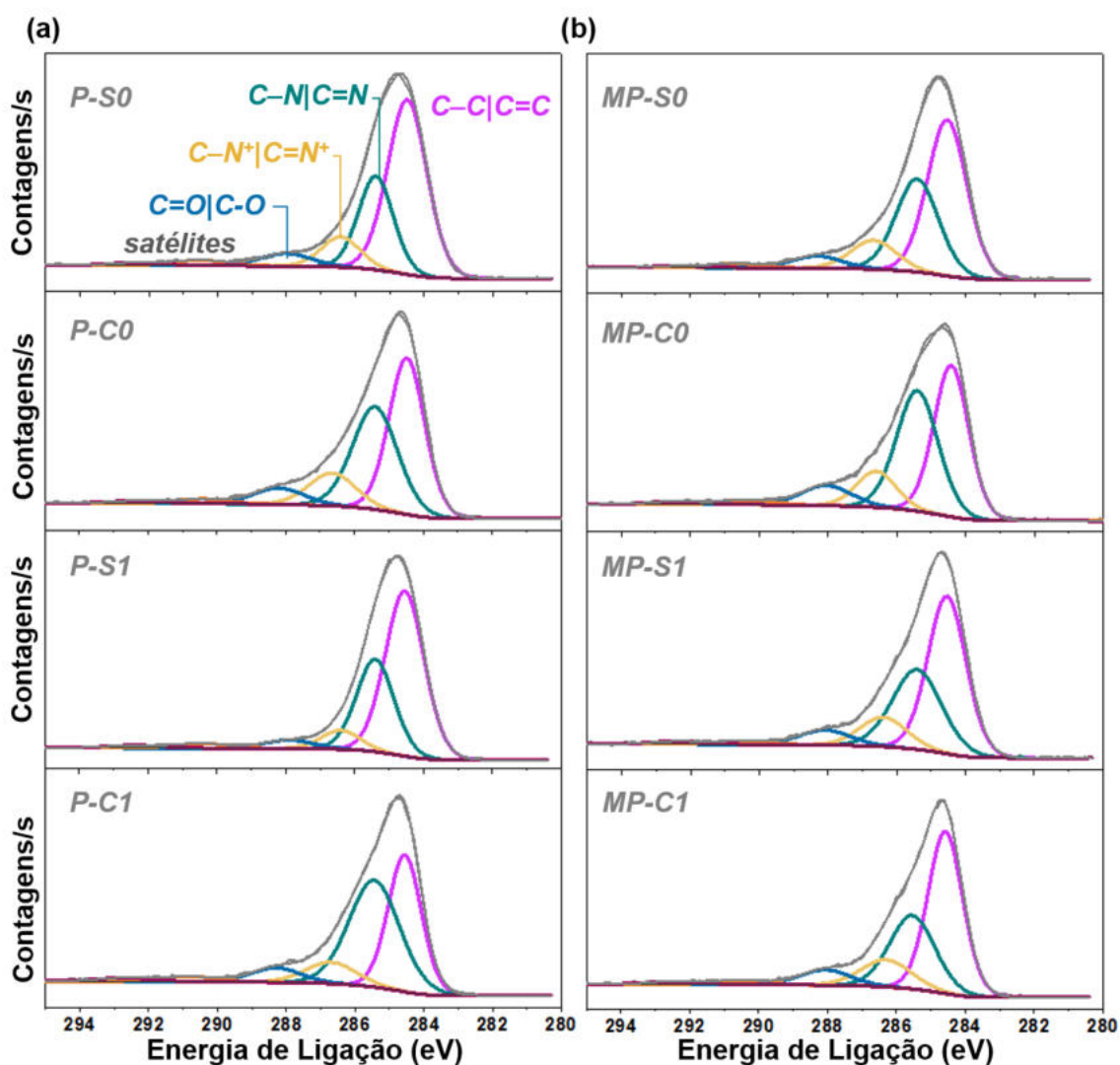
Espectros de alta resolução dos níveis 1s do carbono, 1s do nitrogênio, 3d do molibdênio e 2p enxofre também foram obtidos e a Tabela 3 reúne os valores de energia de ligação, respectivas atribuições e percentuais atômicos.

Tabela 3. Atribuição dos picos para C1s, N1s, S2p e Mo3d, Energia de Ligação e Percentual atômico para todos os filmes MoS₂, PANI e nanocompósitos.

Energia de Ligação (eV) (Percentual Atômico (%))													
	Atribuição	M-S0	P-S0	MP-S0	M-C0	P-C0	MP-C0	M-S1	P-S1	MP-S1	M-C1	P-C1	MP-C1
C1s	C-C C-H	-	284,5 (55,6)	284,5 (49,7)	-	284,5 (43,1)	284,4 (40,2)	-	282,5 (56,1)	284,5 (48,4)	-	284,5 (37,2)	284,6 (49,0)
	C-N C=N	-	285,4 (26,2)	285,4 (32,1)	-	285,4 (35,7)	285,4 (38,0)	-	285,4 (30,3)	285,4 (31,5)	-	285,4 (44,3)	285,5 (29,0)
	C-N ⁺ C=N ⁺	-	286,4 (9,5)	286,7 (10,7)	-	286,6 (11,9)	286,6 (10,9)	-	286,4 (6,5)	286,4 (11,1)	-	286,7 (8,9)	286,3 (12,0)
	C=O C-O	-	288,0 (5,3)	288,3 (5,0)	-	288,2 (6,4)	288,0 (7,8)	-	287,9 (3,8)	288,1 (6,2)	-	288,3 (6,0)	288,1 (6,8)
	Satélite	-	290,5 (2,3)	290,6 (1,8)	-	290,4 (1,8)	290,3 (1,9)	-	290,4 (2,1)	290,4 (1,5)	-	290,8 (2,1)	290,5 (1,9)
	Satélite	-	292,4 (1,1)	292,4 (0,7)	-	292,4 (1,0)	292,4 (1,2)	-	292,4 (1,2)	292,4 (1,3)	-	292,7 (1,5)	292,4 (1,4)
	N1s	Imina	-	398,5 (7,4)	398,4 (6,4)	-	398,4 (7,7)	398,4 (7,1)	-	398,5 (13,4)	398,5 (8,4)	-	398,5 (8,5)
Amina		-	399,4 (57,0)	399,4 (50,5)	-	399,4 (47,1)	399,5 (46,5)	-	399,4 (51,6)	399,5 (43,1)	-	399,6 (44,5)	399,5 (43,1)
Espécie catiônica		-	400,4 (29,0)	400,4 (35,3)	-	400,5 (35,6)	400,5 (35,7)	-	400,4 (28,3)	400,5 (38,5)	-	400,5 (36,7)	400,5 (43,0)
Espécie catiônica		-	401,9 (6,6)	401,8 (7,8)	-	401,9 (9,7)	401,9 (10,6)	-	401,7 (6,7)	401,9 (100,0)	-	401,7 (10,3)	401,9 (7,1)
S2p _{3/2}		Mo-S	162,0 (100,0)	-	162,0 (66,8)	162,0 (100,0)	-	162,1 (56,0)	162,3 (100,0)	-	162,0 (43,0)	161,8 (100,0)	-
	C-S	-	-	-	-	-	164,4 (6,7)	-	-	-	-	-	-
	S (VI)	-	-	168,0 (33,2)	-	-	168,2 (37,3)	-	-	168,1 (57,0)	-	-	168,0 (12,9)
Mo3d _{5/2}	S2s	226,5	-	226,4	226,5	-	226,4	226,7	-	226,5	226,3	-	226,5
	Mo (IV)	229,3 (91,8)	-	229,3 (84,0)	229,3 (91,1)	-	229,3 (79,9)	229,5 (92,0)	-	229,3 (75,1)	229,1 (92,2)	-	229,3 (86,3)
	Mo (V)	231,7 (3,5)	-	231,4 (7,4)	231,6 (4,3)	-	231,4 (7,5)	231,9 (3,4)	-	231,4 (10,6)	231,4 (3,3)	-	231,4 (4,9)
	Mo (VI)	233,3 (4,7)	-	233,1 (8,6)	233,3 (4,6)	-	233,2 (12,6)	233,5 (4,6)	-	233,1 (14,3)	233,1 (4,5)	-	233,2 (8,8)

Nos espectros de alta resolução do C1s para a PANI pura e nanocompósitos são identificadas seis contribuições distintas, conforme apresentado na Figura 16.

Figura 16. Espectro de alta resolução do C1s para os filmes de (a) PANI pura e (b) nanocompósitos



Fonte: a autora, 2025.

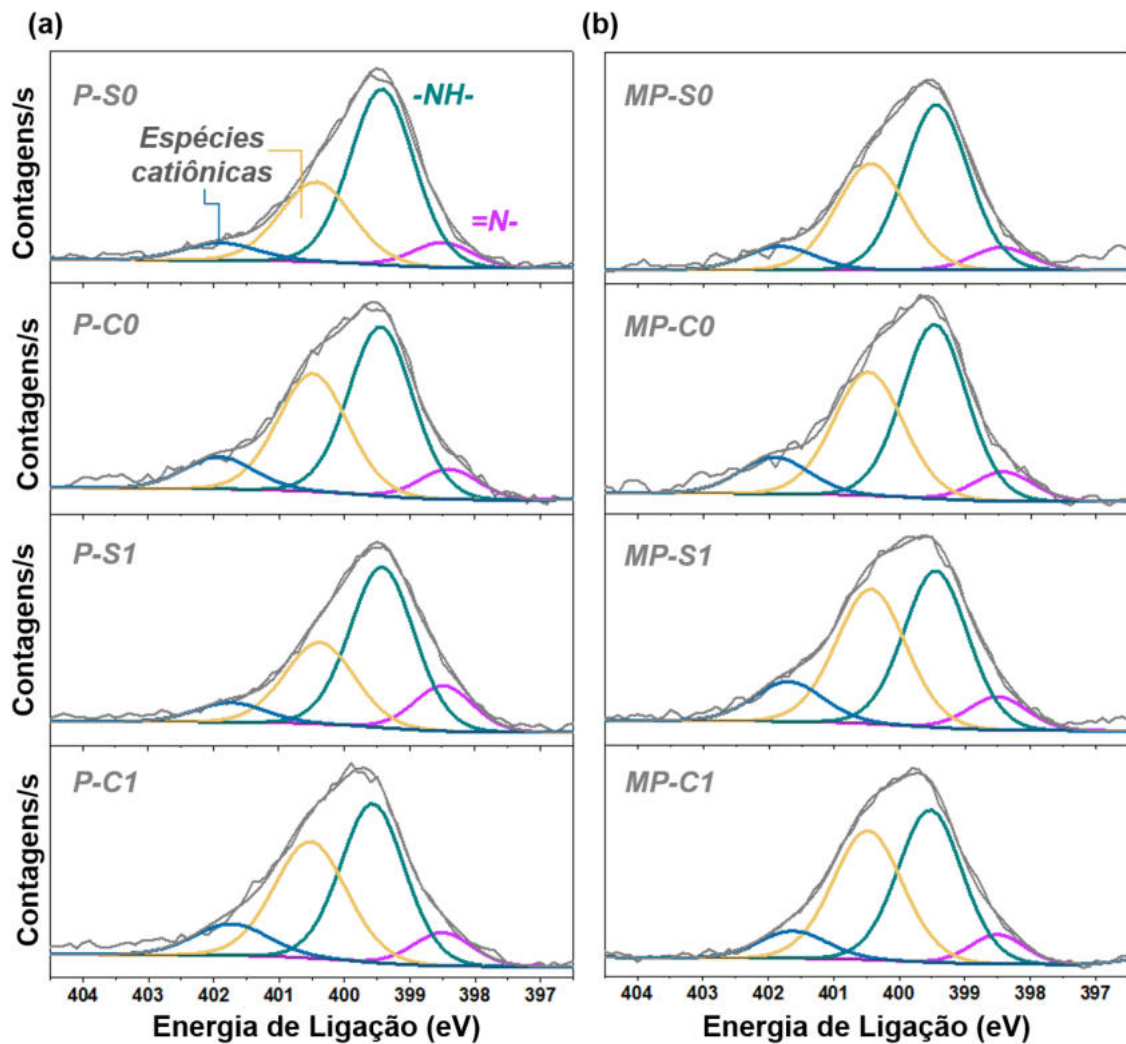
O primeiro pico, localizado em 284,5 eV, é atribuído às ligações C–C e C=C presentes na cadeia polimérica (*backbone*). A segunda contribuição, em 285,5 eV, está relacionada às ligações entre átomos de carbono e espécies neutras de nitrogênio, como C–N e C=N. O terceiro pico, observado em 286,5 eV, é associado a ligações entre carbono e espécies catiônicas de nitrogênio, tais como C–N⁺ e C=N⁺ (Deng *et al.*, 2017; Golczak *et al.*, 2008; Hou *et al.*,

2021). A quarta contribuição, centrada em 288,3 eV, é atribuída a grupos C=O e C-O, possivelmente resultantes de processos de oxidação superficial dos filmes, uma vez que a síntese não é realizada em atmosfera inerte. Por fim, os dois picos de maior energia de ligação e menor intensidade são atribuídos a estruturas satélite, características de sistemas conjugados (Hellmann *et al.*, 2022; Valentini *et al.*, 2014).

Com base nos dados da Tabela 3, nota-se que os nanocompósitos possuem maior grau de dopagem em relação aos polímeros puros, como evidenciado pelos maiores percentuais atômicos das espécies catiônicas (C–N⁺ e C=N⁺). Essa observação será retomada e aprofundada na análise dos espectros de alta resolução do N1s, apresentados a seguir.

Os espectros de alta resolução do N1s da PANI pura e dos nanocompósitos são caracterizados por quatro contribuições, conforme apresentado na Figura 17.

Figura 17. Espectro de alta resolução do N1s para os filmes de (a) PANI pura e (b) nanocompósitos



Fonte: a autora, 2025.

O pico em menor energia de ligação (398,5 eV) é atribuído à presença de imina (=N-), enquanto o pico centrado em 399,5 eV está relacionado à presença de amina (-NH-). As demais contribuições, em 400,4 eV e 401,7 eV, são atribuídas a espécies catiônicas (Mariano *et al.*, 2017; Salvatierra *et al.*, 2015).

A forma esmeraldina é a mais estável da PANI e consiste em uma estrutura composta por unidades quinóides e benzenóides (oxidadas e reduzidas, respectivamente) em proporções aproximadamente iguais. As formas desprotonada e protonada da PANI são conhecidas, respectivamente, como base esmeraldina e sal de esmeraldina. Em meio ácido, os grupos imina são preferencialmente protonados em relação aos grupos amina, resultando na

formação de espécies catiônicas que conferem condutividade elétrica à PANI em sua forma dopada (sal de esmeraldina) (Samadi *et al.*, 2021).

A razão entre os nitrogênios do tipo imina e amina é comumente utilizada como parâmetro para estimar a forma predominante da PANI. Valores próximos de 1 indicam a presença majoritária da base de esmeraldina (Golczak *et al.*, 2008; Mariano *et al.*, 2017; Rocha-Ortiz *et al.*, 2024).

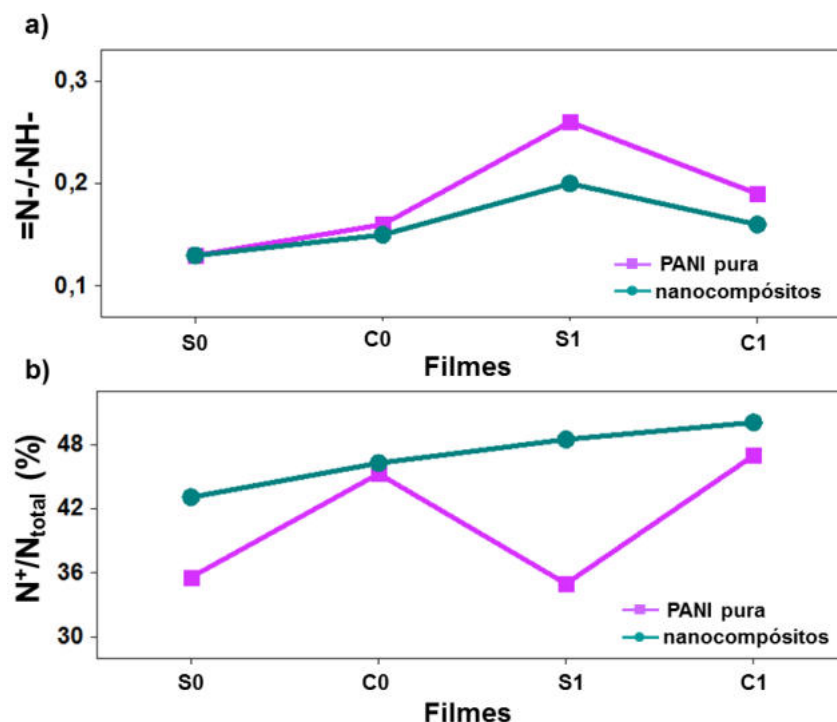
Com base na Figura 17 e nos dados apresentados na Tabela 3, observa-se que, tanto na PANI pura quanto nos nanocompósitos, os picos atribuídos às iminas são consideravelmente menores em comparação aos picos correspondentes às aminas. Além disso, a razão entre iminas e aminas não se aproxima da unidade, conforme mostrado na Figura 18a, o que indica que o material se encontra predominantemente em sua forma protonada, como esperado para amostras obtidas em meio ácido.

A razão entre as espécies carregadas positivamente e a quantidade total de nitrogênio permite avaliar o nível de dopagem do polímero. Assim, conforme ilustrado na Figura 18b, observa-se que tanto na PANI pura quanto nos nanocompósitos, o nível de dopagem é maior nos filmes produzidos com ácido clorídrico como fase aquosa. Esse resultado está de acordo com observações anteriores, nas quais o nível de dopagem depende da natureza do ácido dopante, sendo que um maior grau de protonação da PANI tem sido associado ao uso de ácidos dopantes mais fortes (Liao, Li e Xu, 2019; Thanpitcha *et al.*, 2006; Zhou *et al.*, 2021, 2017). Além disso, observa-se que os nanocompósitos apresentam um nível de dopagem superior ao do polímero puro, indicando que a presença de MoS₂ favorece a dopagem do material, conforme evidenciado pelos resultados de espectroscopia Raman, previamente obtidos e disponíveis em (Gonçalves *et al.*, 2025), que indicam o aumento da planaridade e organização das cadeias poliméricas na presença de MoS₂. Essa tendência também é corroborada pelos espectros de alta resolução da região do C1s, nos quais os nanocompósitos exibem maiores percentuais atômicos das espécies catiônicas (conforme mostram a Figura 16 e a Tabela 3).

O aumento do nível de dopagem nos nanocompósitos pode ser atribuído à maior organização das cadeias poliméricas induzida pela presença de MoS₂, que facilita a protonação e, conseqüentemente, resulta em uma maior concentração de portadores de carga no material. Tal organização pode estar

relacionada a um crescimento mais lento das cadeias poliméricas na presença de MoS₂ ou à atuação dos *flakes* de MoS₂ em direcionar o crescimento da cadeia polimérica (Gonçalves *et al.*, 2025).

Figura 18. (a) Formas da PANI, e (b) Nível de dopagem (%) dos filmes de PANI pura e nanocompósitos

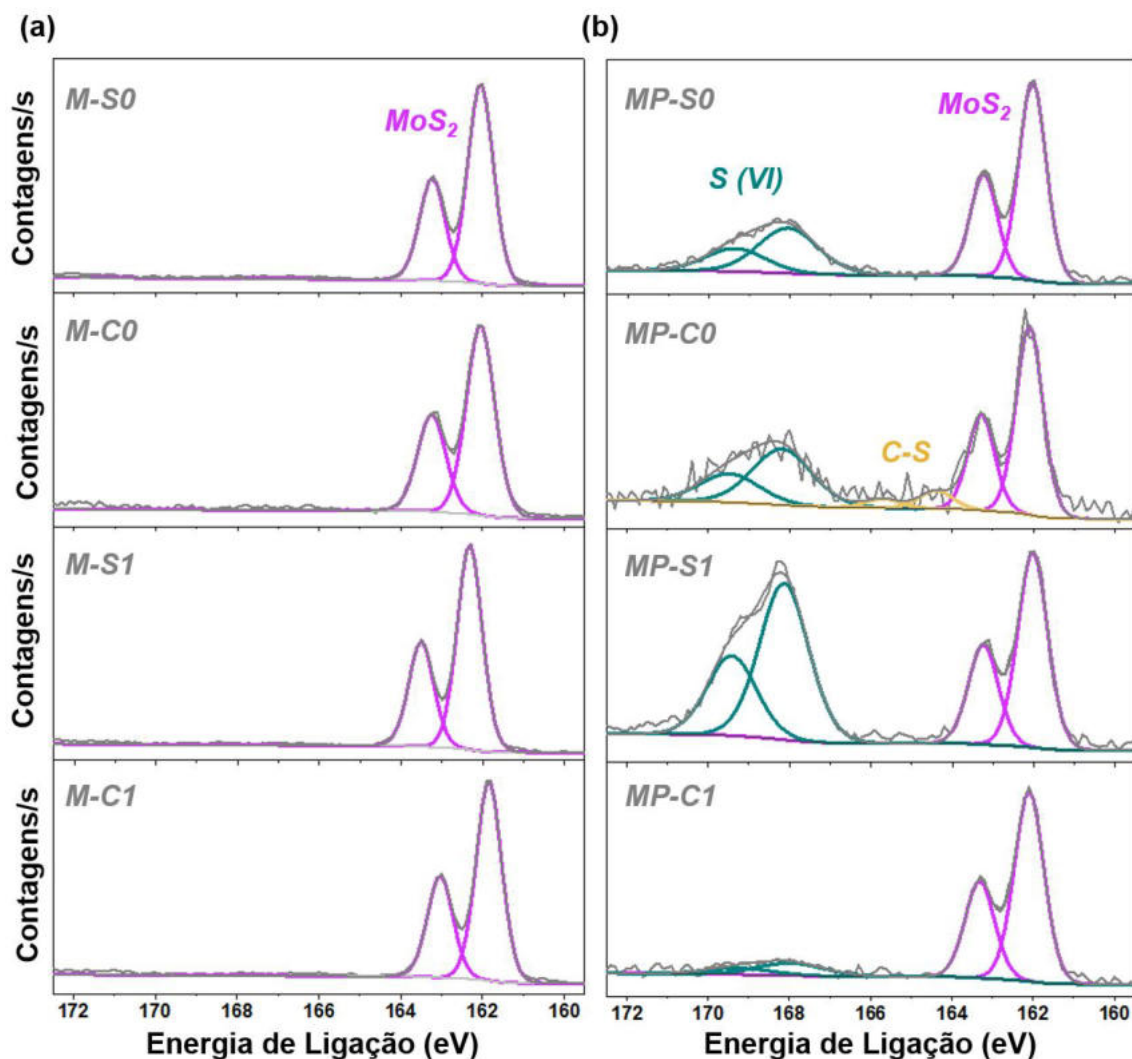


Fonte: a autora, 2025.

Nos espectros de alta resolução do S2p (Figura 19), observa-se um duplete em menor energia de ligação, em torno de 162 eV, atribuído ao 2H-MoS₂ (Marinov *et al.*, 2023; Qi *et al.*, 2021). Adicionalmente, uma segunda contribuição em torno de 168 eV está presente em todos os nanocompósitos, sendo atribuída ao S(VI) (2p_{3/2}), associado aos contra-íons HSO₄⁻ nas amostras preparadas com H₂SO₄. A presença desses sinais em todas as amostras indica que eles também se devem a espécies residuais da síntese, principalmente devido ao persulfato de amônio utilizado como agente oxidante no processo de polimerização, cuja redução leva à formação de espécies contendo sulfato. Nos filmes MP-C0, observa-se ainda um pico em torno de 164 eV. Essa contribuição pode ser associada à ligação C–S, indicando uma forte interação entre a polianilina e o MoS₂ nos nanocompósitos, a qual não é observada nos

padrões de MoS₂ (Figura 19a). Essa ligação C–S pode favorecer o transporte rápido de íons e elétrons, melhorando, assim, as propriedades elétricas e estruturais dos nanocompósitos (Dai *et al.*, 2021; Deng *et al.*, 2024; Hao *et al.*, 2022).

Figura 19. Espectro de alta resolução do S2p dos filmes de (a) MoS₂ puro e (b) nanocompósitos

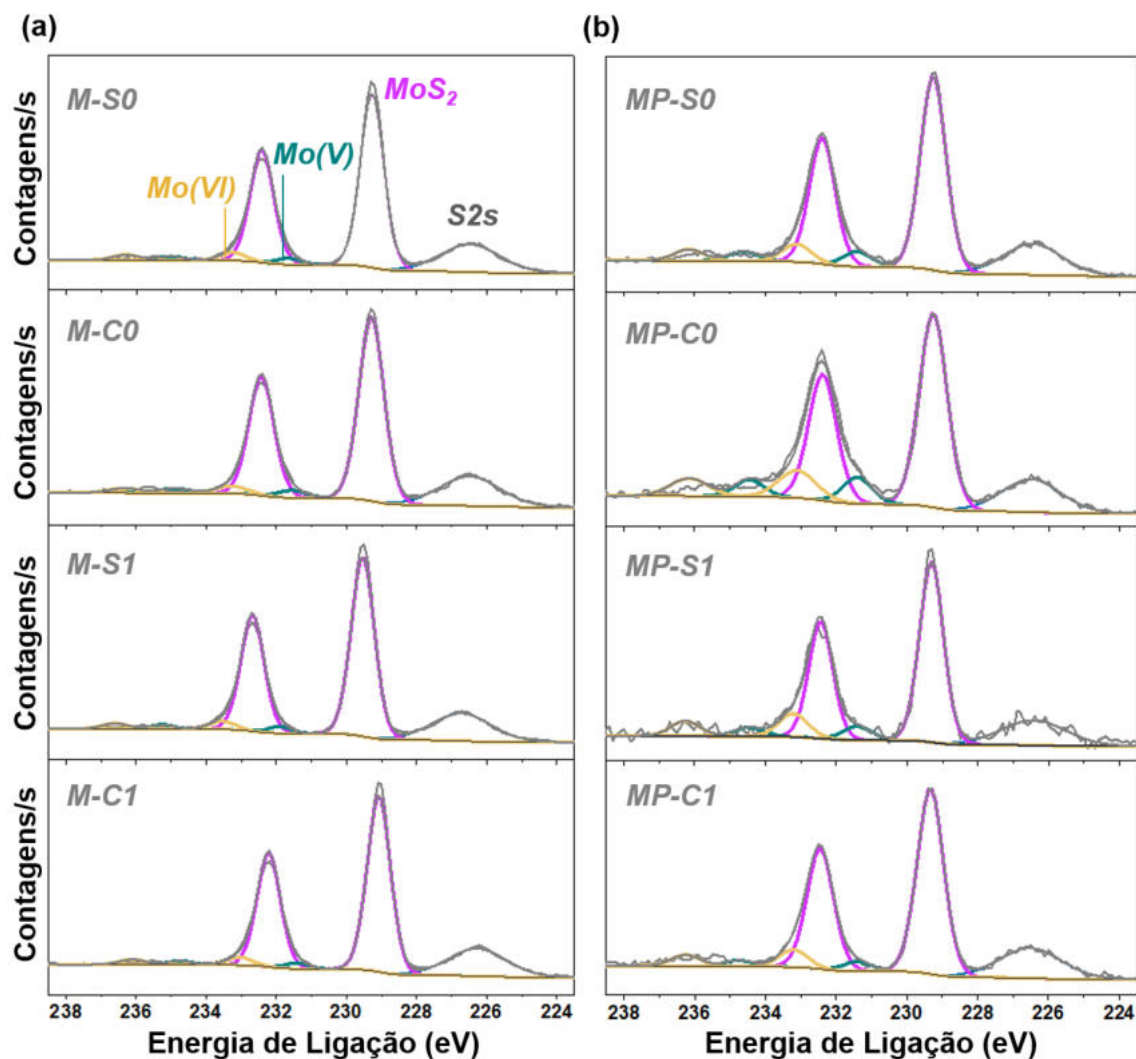


Fonte: a autora, 2025.

Os espectros de alta resolução do Mo3d (Figura 20) são caracterizados pela presença de um singlete em torno de 226,5 eV, atribuído ao S2s, e de um dublete, com o pico do Mo3d_{5/2} centrado em 229,3 eV, correspondente ao Mo(IV) presente no 2H-MoS₂. Observa-se também a presença de dois dubletos adicionais em energias de ligação mais elevadas, com os picos do Mo3d_{5/2}

localizados em torno de 231,4 eV e 233,1 eV, atribuídos ao Mo(V) e Mo(VI), respectivamente. A contribuição de Mo(VI) tem origem no MoO₃, indicando oxidação parcial, o que corrobora os dados obtidos por espectroscopia Raman (Gonçalves *et al.*, 2025), que apontam para a oxidação de MoS₂ sob condições ácidas, evidenciada por bandas de baixa intensidade atribuídas às espécies de óxido de molibdênio. Por sua vez, a presença de Mo(V) pode ser atribuída à degradação parcial do MoO₃, decorrente da exposição à radiação na faixa de raios X (Baltrusaitis *et al.*, 2015).

Figura 20. Espectros de alta resolução do Mo3d para os filmes de (a) MoS₂ e (b) nanocompósitos

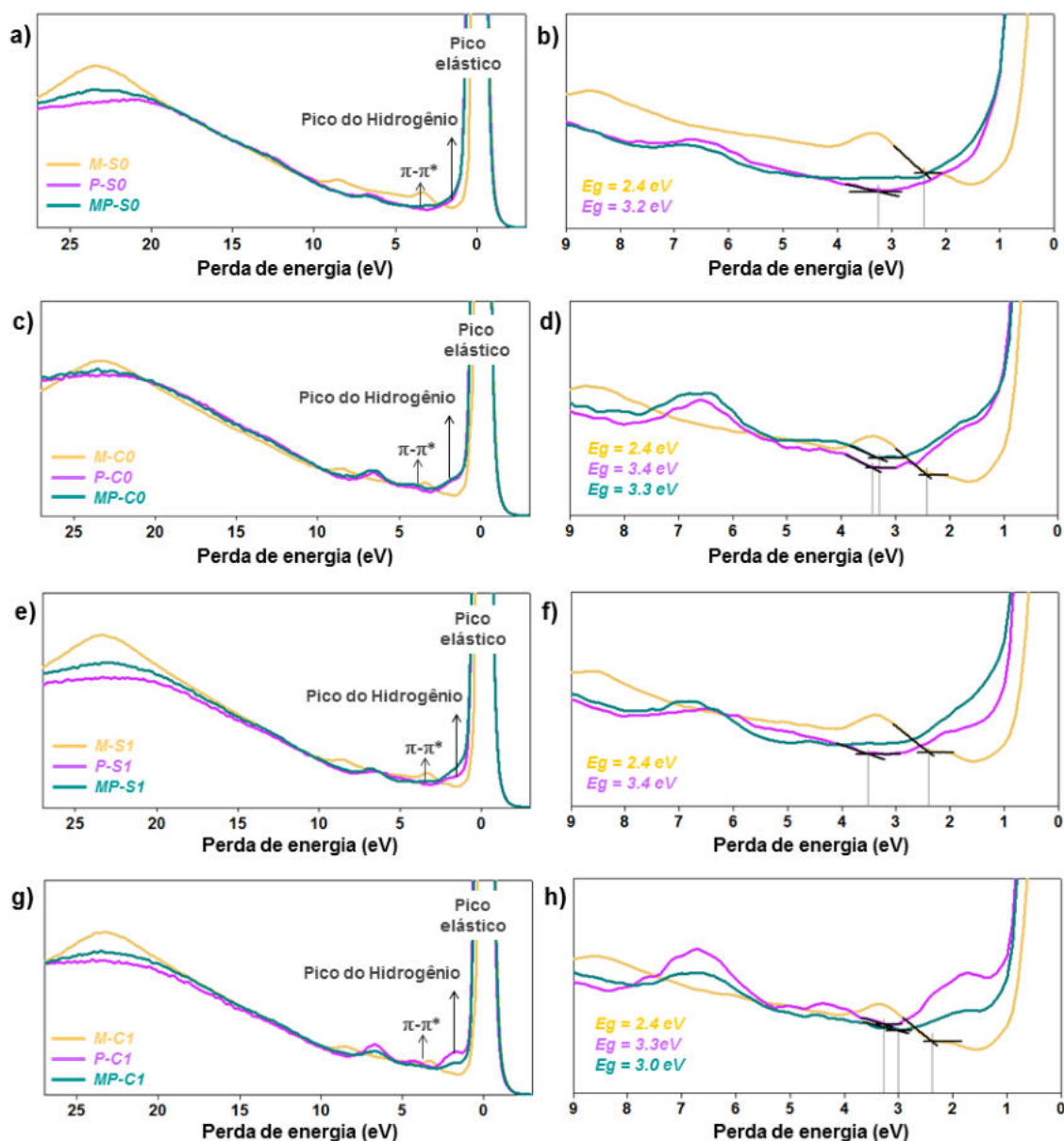


Fonte: a autora, 2025.

5.1.2 REELS

Os espectros de REELS podem ser adquiridos em conjunto com a análise de XPS na mesma configuração experimental e, sobretudo, no mesmo ponto da amostra. Embora a maior parte dos estudos esteja voltada a materiais inorgânicos, a determinação da energia do *gap* também é um parâmetro crucial para moléculas orgânicas. Assim, espectros de REELS foram obtidos para as amostras de MoS₂ puro, PANI pura e nanocompósitos e estão apresentados na Figura 21.

Figura 21. Espectros de REELS dos filmes (a-b) M-S0, P-S0 e MP-S0, (c-d) M-C0, P-C0 e MP-C0, (e-f) M-S1, P-S1 e MP-S1 e (g-h) M-C1, P-C1 e MP-C1. O lado esquerdo apresenta uma visão geral. O lado direito mostra a determinação da energia de gap (E_g)



Fonte: a autora, 2025.

Conforme pode ser observado na Figura 21, os espectros apresentam um pico intenso em 0 eV de perda de energia, associado ao espalhamento elástico de elétrons na superfície dos filmes analisados. Um leve ombro em aproximadamente 1,8 eV foi atribuído ao retroespalhamento elástico por átomos de hidrogênio. Adicionalmente, picos de menor intensidade localizados em regiões de maior perda de energia foram associados a processos de

espalhamento inelástico, envolvendo interações entre os elétrons e a superfície dos materiais. As transições observadas nos espectros de REELS foram identificadas com o auxílio dos dados obtidos pela Espectroscopia na região do Ultravioleta-Visível, previamente publicados em (Gonçalves *et al.*, 2025).

A espectroscopia de UV-vis permite determinar o *gap* óptico com base na absorção de fótons, que promovem transições eletrônicas. No caso de REELS, a informação sobre o *gap* óptico é obtida por meio da transferência de energia dos elétrons incidentes para os elétrons de valência do material, também resultando em transições eletrônicas. Nesse processo, REELS detecta a perda de energia dos elétrons espalhados inelasticamente após interagirem com a amostra. Em ambas as técnicas, as transições eletrônicas ocorrem de forma extremamente rápida, antes que haja qualquer reorganização significativa dos núcleos atômicos, caracterizando o que se denomina transição vertical (Aderne *et al.*, 2022). Nesse contexto, espera-se que o perfil de perda de energia registrado em REELS reflita as mesmas transições eletrônicas observadas nos espectros de UV-vis, uma vez que ambas as técnicas fornecem informações sobre o *gap* óptico por meio de transições verticais.

Dessa forma, os dados de UV-vis previamente obtidos foram utilizados como referência para auxiliar na identificação e atribuição das transições eletrônicas observadas nos espectros de REELS, contribuindo para uma interpretação mais precisa das excitações envolvidas.

Nos espectros de UV-vis da PANI pura e dos nanocompósitos (Gonçalves *et al.*, 2025), foram identificadas três principais transições: $\pi \rightarrow \text{pôlaron}$, $\text{pôlaron} \rightarrow \pi^*$ e $\pi - \pi^*$, observadas, respectivamente, a 785–860 nm, 450 nm e 375 nm. Essas transições correspondem às energias de 1,6–1,4 eV, 2,7 eV e 3,3 eV, calculadas a partir da equação de Planck (Equação 3)

$$E = \frac{hc}{\lambda} \quad (3)$$

Sendo E a energia de *gap* calculada, h a constante de Planck ($6,626 \cdot 10^{-34} \text{ m}^2 \text{ kg s}^{-1}$), c a velocidade da luz ($2,998 \cdot 10^8 \text{ m s}^{-1}$) e λ o comprimento de onda associado às transições.

Os espectros de REELS dos nanocompósitos apresentaram características muito semelhantes às observadas para a PANI pura, com

ambos exibindo o pico relacionado ao hidrogênio sobreposto às transições $\pi \rightarrow \text{p\^olaron}$ e $\text{p\^olaron} \rightarrow \pi^*$. Dessa forma, o valor da energia de *gap* dos filmes de PANI pura e dos nanocompósitos foi determinado a partir da transição $\pi - \pi^*$, utilizando a técnica de extrapolação linear (*onset*). Este método considera o início do aumento da intensidade do pico atribuído às transições $\pi - \pi^*$, com base na extrapolação linear da região de crescimento do espectro até sua interseção com a linha de base.

Os valores de energia de *gap* para a PANI pura, determinados a partir da transição $\pi - \pi^*$, variaram entre 3,2 e 3,4 eV, enquanto para os nanocompósitos MP-C0 e MP-C1, os valores estimados foram ligeiramente inferiores aos de seus respectivos polímeros puros. Conforme evidenciado pelos resultados de UV-vis, a introdução de MoS₂ no meio reacional influencia a formação de cadeias poliméricas mais longas. Essas cadeias estendidas promovem uma maior aproximação entre os níveis de energia HOMO e LUMO do material, resultando em valores reduzidos de energia de *gap*. Reduções na energia de *gap* em nanocompósitos de MoS₂/PANI também têm sido reportadas na literatura, sendo atribuídas a interações entre os materiais, que modificam suas propriedades eletrônicas. A combinação dessas propriedades altera a estrutura de bandas, levando a um valor de energia de *gap* distinto daqueles observados nos materiais individuais (Singh e Chauhan, 2024). Além disso, os dados de UV-vis indicaram que a dopagem da polianilina com H₂SO₄ favorece a formação de cadeias poliméricas mais longas em comparação àquelas obtidas com HCl (Gonçalves *et al.*, 2025). Esse comportamento também se reflete diretamente nos valores de energia de *gap* observados. Nos espectros de REELS dos nanocompósitos MP-S0 e MP-S1, a transição $\pi - \pi^*$ está ausente. Tal ausência pode estar associada a valores de energia de *gap* ainda menores, inferiores aos encontrados para MP-C0 e MP-C1, resultando em sobreposição com o pico de hidrogênio e dificultando a identificação espectral dessa transição. Assim, os resultados demonstram que tanto o tipo de ácido utilizado quanto a introdução de MoS₂ desempenham um papel crucial na redução dos valores de energia de *gap*. Isso é corroborado pelos dados de UV-vis, os quais revelam que o H₂SO₄ promove a formação de cadeias poliméricas mais longas em comparação ao HCl e que a presença de MoS₂ nos nanocompósitos contribui para o mesmo efeito (Gonçalves *et al.*, 2025).

Nos espectros de REELS do MoS₂, foi observado um primeiro ombro em ~2 eV, atribuído a transições excitônicas entre o topo da banda de valência e a banda de condução no ponto K da zona de Brillouin. Um pico mais pronunciado em ~3,3 eV também foi identificado, correspondente a transições entre as bandas de valência e condução do MoS₂, com energia de *gap* estimada em 2,4 eV, em concordância com os valores reportados na literatura (Liu *et al.*, 2022; Wang e Paulus, 2021). Os resultados obtidos indicam que não houve variação nos valores de energia de *gap* entre as diferentes amostras de MoS₂ analisadas, reforçando a estabilidade do MoS₂ sob as condições de síntese empregadas.

Filmes de MoS₂, PANI e seus respectivos nanocompósitos também foram analisados através de um segundo conjunto de amostras, sintetizadas e depositadas sob as mesmas condições experimentais, porém caracterizadas após um período de armazenamento em ambiente de baixa umidade (três meses em *dry box*). Nessa etapa, foram observadas modificações nas propriedades químicas e eletrônicas dos materiais, cujos resultados e discussões são apresentados a seguir.

Para fins de organização e melhor identificação dos diferentes conjuntos de amostras analisadas, foi adotado o sufixo “b” para denominar as amostras caracterizadas após o período de armazenamento. Essa nomenclatura permite diferenciar, de forma sistemática, os filmes analisados logo após a síntese (recém-preparados) daqueles avaliados após período de armazenamento (envelhecidos).

A Tabela 4 apresenta a correspondência entre as nomenclaturas utilizadas para os dois conjuntos de amostras.

Tabela 4. Comparação entre as nomenclaturas adotadas para amostras antes e após armazenamento.

MoS ₂	Recém-preparados	M-S0	M-C0	M-S1	M-C1
	Envelhecidos	M-S0-b	M-C0-b	M-S1-b	M-C1-b
PANI	Recém-preparados	P-S0	P-C0	P-S1	P-C1
	Envelhecidos	P-S0-b	P-C0-b	P-S1-b	P-C1-b
Nanocompósitos	Recém-preparados	MP-S0	MP-C0	MP-S1	MP-C1
	Envelhecidos	MP-S0-b	MP-C0-b	MP-S1-b	MP-C1-b

Antes da apresentação dos resultados obtidos para o segundo conjunto de amostras, é importante destacar que as alterações observadas nesses filmes podem ser atribuídas à desprotonação espontânea da PANI ao longo do tempo, associada à perda gradual da dopagem. Esse processo é reconhecido como um mecanismo gradual de envelhecimento de filmes de PANI sob temperatura ambiente.

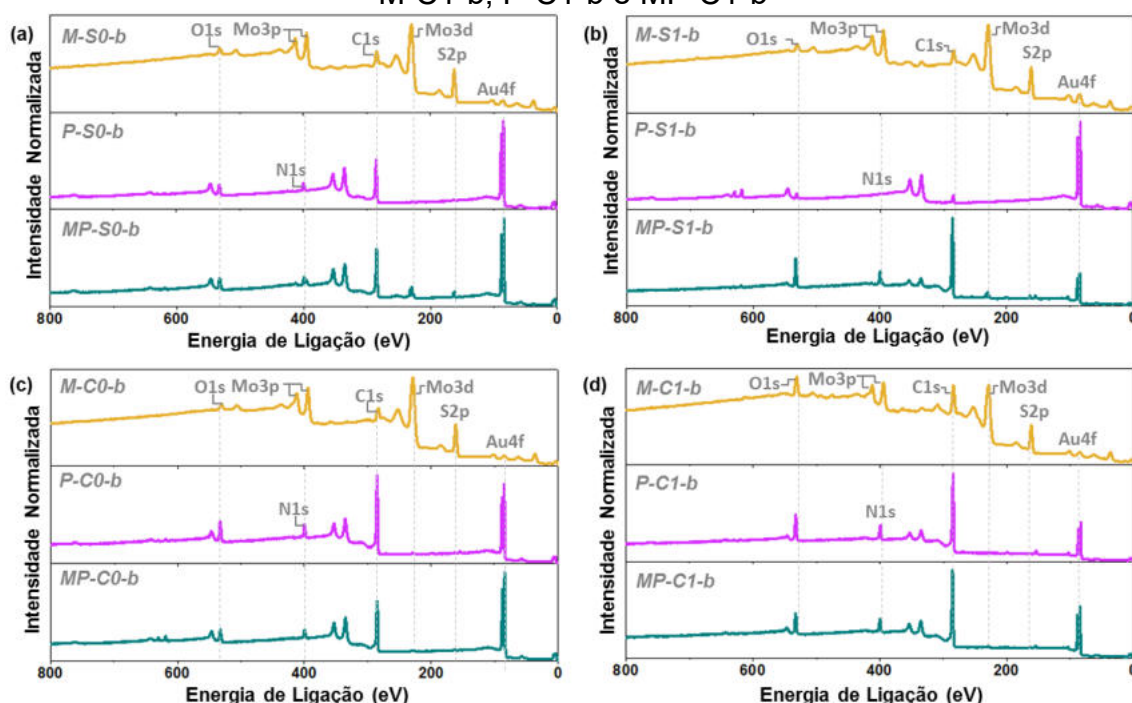
A forma desprotonada da polianilina, conhecida como base esmeraldina, tem sido recentemente explorada em várias aplicações, tais como camada ativa em cátodos de baterias secundárias (Qiao *et al.*, 2023), matriz para ancoragem de íons metálicos em catalisadores eletroquímicos (Wang *et al.*, 2025), biomarcadores (Lee *et al.*, 2022) e sensores de umidade (Sasikanth, Subramanyam e Radhakrishnan, 2024).

A investigação das propriedades estruturais e eletrônicas desses materiais requer o uso de técnicas capazes de fornecer informações sobre a composição elementar, os estados de oxidação e a estrutura eletrônica. Dessa forma, as técnicas de espectroscopia de fotoelétrons excitados por radiação síncrotron (SR-PES), a nanoespectroscopia de infravermelho com luz síncrotron (SINS) e a absorção de raios X próxima à borda de absorção (NEXAFS) permitem uma compreensão abrangente das mudanças observadas ao longo do tempo, bem como das diferenças entre os estados protonado e desprotonado da PANI, sendo especialmente valiosas para a caracterização de materiais.

5.1.3 SR-PES

A técnica de SR-PES foi empregada com o objetivo de investigar a composição química, bem como os diferentes ambientes químicos dos filmes analisados. Para isso, os espectros de varredura completa foram obtidos, e conforme mostrados na Figura 22, revelam a presença de todos os elementos esperados, tais como C1s, N1s, S2p, Mo3d, bem como contribuições do substrato, nesse caso Au4f.

Figura 22. Espectros de varredura completa dos filmes (a) M-S0-b, P-S0-b e MP-S0-b, (b) M-S1-b, P-S1-b e MP-S1-b, (c) M-C0-b, P-C0-b e MP-C0-b, (d) M-C1-b, P-C1-b e MP-C1-b



Fonte: a autora, 2025.

A Tabela 5 reúne os dados da análise elementar e percentuais atômicos extraídos a partir dos espectros de varredura completa, referentes aos filmes de MoS₂ puro, PANI pura e seus nanocompósitos, permitindo comparar a composição química superficial entre as amostras.

Tabela 5. Análise elementar e percentuais atômicos para os filmes de MoS₂ puro, PANI pura e nanocompósitos.

	M-S0-b	%	P-S0-b	%	MP-S0-b	%	M-C0-b	%	P-C0-b	%	MP-C0-b	%
C1s	284,3	32,1	285,1	74,7	285,0	72,0	283,6	35,3	285,1	51,6	285,1	74,9
O1s	531,7	9,6	532,4	8,6	532,4	8,3	531,0	8,9	532,8	5,7	532,5	8,2
N1s	-	-	399,5	10,4	399,5	7,7	-	-	399,6	6,3	399,6	9,9
S2p	162,1	34,8	-	-	162,6	4,2	161,2	44,4	-	-	164,1	1,0
Mo3d	229,4	22,7	-	-	229,3	2,0	229,4	11,0	-	-	229,3	0,2
Au4f	85,4	0,7	84,2	6,3	84,1	5,8	85,0	0,4	84,1	2,3	84,1	5,7
	M-S1-b	%	P-S1-b	%	MP-S1-b	%	M-C1-b	%	P-C1-b	%	MP-C1-b	%
C1s	284,3	32,5	284,7	57,1	285,0	76,1	283,9	47,9	285,1	77,2	285,1	78,1
O1s	531,6	9,8	532,2	12,3	532,8	11,7	531,3	20,7	532,7	10,7	532,7	9,3
N1s	-	-	399,1	3,2	399,6	8,8	-	-	399,5	10,4	399,6	9,7
S2p	162,1	33,9	-	-	162,6	1,3	161,4	17,2	-	-	162,5	0,4
Mo3d	229,4	22,1	-	-	229,4	0,7	228,8	13,8	-	-	229,3	0,2
Au4f	85,3	1,7	84,1	27,4	84,1	1,3	84,4	0,4	84,1	1,7	84,1	2,7

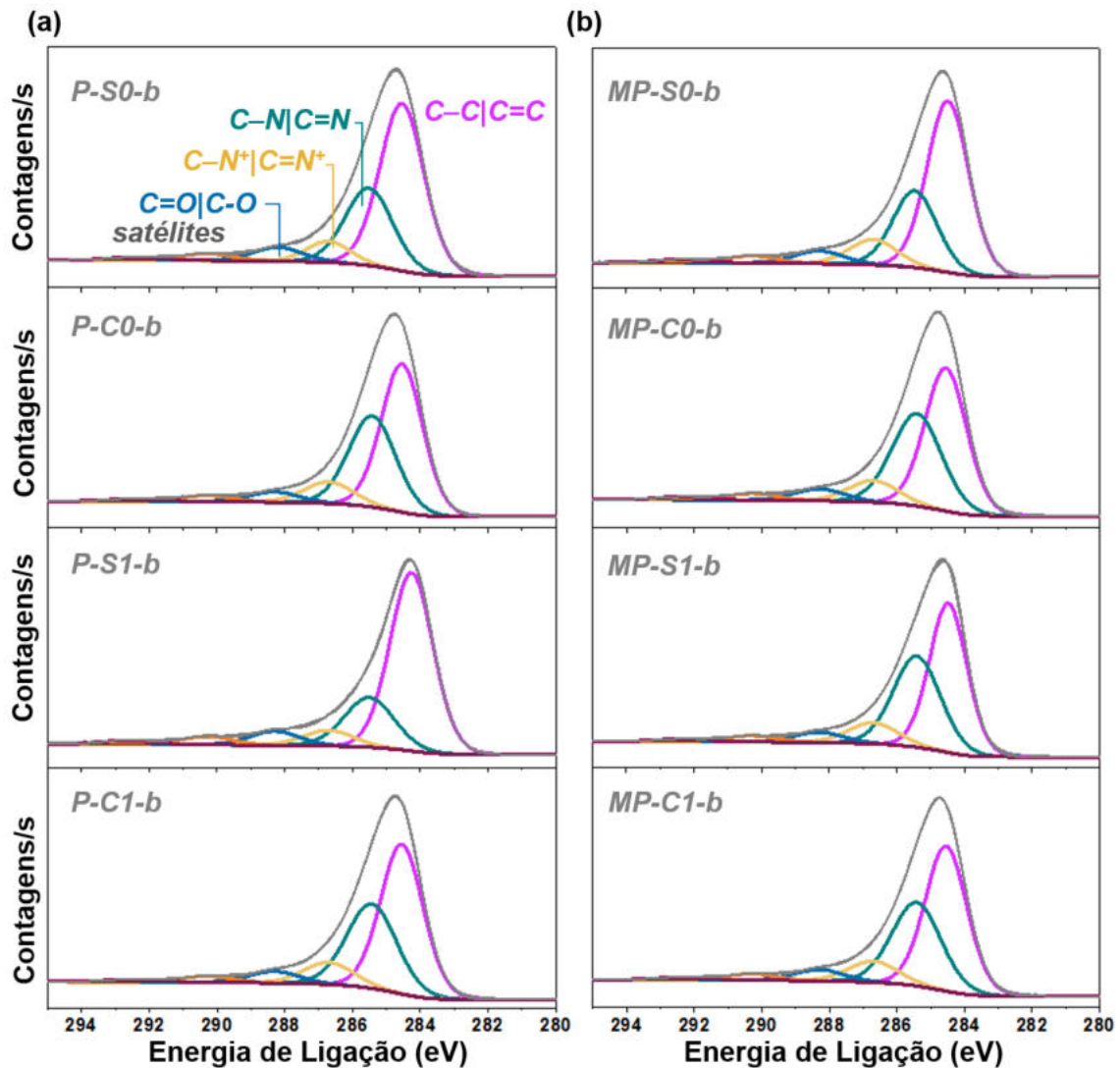
A fim de investigar os diferentes ambientes químicos presentes nas amostras, foram obtidos espectros de alta resolução dos níveis 1s do carbono, 1s do nitrogênio, 2p do enxofre e 3d do molibdênio. A Tabela 6 apresenta as atribuições dos picos, os valores de energia de ligação correspondentes e os percentuais atômicos relativos a cada espécie química identificada nos filmes de MoS₂ puro, PANI pura e nanocompósitos.

Tabela 6. Atribuição dos picos para C1s, N1s, S2p e Mo3d, Energia de Ligação e Percentual atômico para todos os filmes de MoS₂ puro, PANI pura e nanocompósitos.

Energia de Ligação (eV) (Percentual Atômico (%))													
		M-S0-b	P-S0-b	MP-S0-b	M-C0-b	P-C0-b	MP-C0-b	M-S1-b	P-S1-b	MP-S1-b	M-C1-b	P-C1-b	MP-C1-b
C1s	C-C C-H	-	284,5 (56,1)	284,5 (55,3)	-	284,5 (49,3)	284,6 (47,0)	-	284,2 (62,3)	284,5 (47,0)	-	284,5 (50,1)	284,5 (49,4)
	C-N C=N	-	285,5 (27,7)	285,5 (26,1)	-	285,4 (34,2)	285,4 (36,0)	-	285,5 (20,2)	285,4 (36,1)	-	285,4 (33,1)	285,4 (33,5)
	C-N ⁺ C=N ⁺	-	286,7 (7,0)	286,7 (9,4)	-	286,7 (8,6)	286,7 (8,5)	-	286,7 (6,4)	286,7 (8,8)	-	286,7 (8,7)	286,7 (8,6)
	C=O C-O	-	288,2 (5,3)	288,3 (5,0)	-	288,3 (4,2)	288,3 (4,7)	-	288,3 (5,8)	288,3 (4,4)	-	288,3 (4,6)	288,3 (4,6)
	Satélite	-	290,3 (2,7)	290,3 (2,8)	-	290,3 (2,5)	290,3 (2,6)	-	290,3 (3,5)	290,3 (2,6)	-	290,3 (2,5)	290,3 (2,7)
	Satélite	-	292,4 (1,2)	292,4 (1,3)	-	292,4 (1,1)	292,4 (1,2)	-	292,6 (1,8)	292,4 (1,1)	-	292,5 (1,0)	292,4 (1,1)
N1s	Imina	-	398,6 (46,4)	398,6 (47,3)	-	398,6 (46,2)	398,6 (45,9)	-	398,4 (48,2)	398,7 (45,6)	-	398,6 (48,5)	398,6 (45,6)
	Amina	-	400,0 (36,9)	400,0 (36,1)	-	400,0 (38,1)	399,9 (35,5)	-	399,9 (35,9)	399,9 (35,5)	-	400,0 (34,0)	400,0 (35,2)
	Espécie catiônica	-	400,8 (12,5)	400,7 (14,6)	-	400,8 (11,4)	400,8 (15,0)	-	400,8 (11,9)	400,7 (16,1)	-	400,8 (14,3)	400,7 (16,1)
	Espécie catiônica	-	402,2 (4,2)	402,2 (2,0)	-	402,2 (4,3)	402,2 (3,6)	-	402,2 (4,0)	402,3 (2,9)	-	402,2 (3,1)	402,2 (3,1)
S2p _{3/2}	Mo-S	162,2 (100,0)	-	162,0 (75,7)	162,1 (100,0)	-	161,9 (30,2)	162,1 (100,0)	-	162,0 (65,6)	161,8(1 00,0)	-	162,0 (55,7)
	C-S	-	-	163,6 (24,3)	-	-	163,7 (64,4)	-	-	163,7 (34,4)	-	-	163,7 (44,3)
	S (VI)	-	-	-	-	-	167,6 (5,4)	-	-	-	-	-	-
Mo3d _{5/2}	S2s	226,3	-	226,5	226,3	-	227,5	226,2	-	226,7	226,2	-	227,0
	Mo (IV)	229,1 (91,4)	-	229,1 (93,1)	229,1 (91,8)	-	229,2 (80,6)	229,0 (91,9)	-	229,2 (94,8)	229,0 (92,0)	-	229,2 (93,3)
	Mo (V)	231,4 (3,6)	-	231,0 (3,2)	231,4 (3,4)	-	231,4 (10,8)	231,3 (3,6)	-	231,2 (1,3)	231,4 (3,5)	-	231,4 (4,0)
	Mo (VI)	233,1 (4,9)	-	233,1 (3,7)	233,1 (4,8)	-	233,3 (8,6)	233,0 (4,6)	-	233,3 (3,9)	233,0 (4,5)	-	233,1 (2,6)

Espectros de alta resolução do C1s para a PANI pura (Figura 23a) e para os nanocompósitos (Figura 23b) são caracterizados pela presença de seis contribuições: C-C e C=C (284,5 eV), C-N e C=N (285,5 eV), C-N⁺ e C=N⁺ (286,5 eV), C=O e C-O (288,3 eV), picos satélites (290,3 e 292,4 eV) (Deng *et al.*, 2017; Golczak *et al.*, 2008; Hou *et al.*, 2021). Assim como observado nas amostras recém-preparadas, os nanocompósitos exibem um nível de dopagem mais elevado em relação aos polímeros puros, evidenciado pelos maiores percentuais atômicos das espécies catiônicas (C-N⁺ e C=N⁺), conforme apresentado na Tabela 6. Esse aumento no nível de dopagem nos nanocompósitos é atribuído à presença do MoS₂, que favorece a dopagem do material ao promover uma maior organização da cadeia polimérica, facilitando, assim, o processo de protonação.

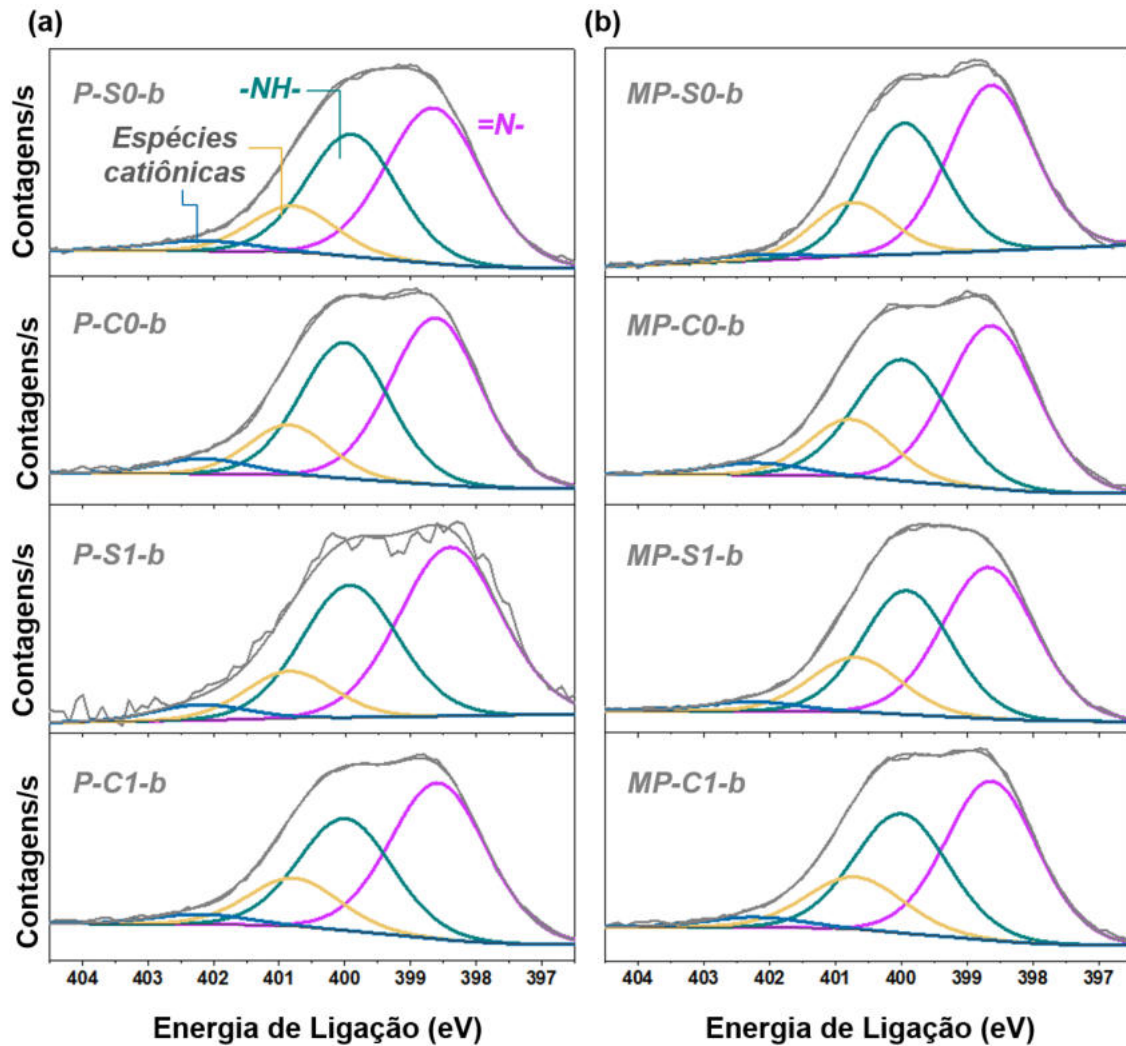
Figura 23. Espectro de alta resolução do C1s para os filmes de (a) PANI pura e (b) nanocompósitos



Fonte: a autora, 2025.

Os espectros de alta resolução do N1s para a PANI pura (Figura 24a) e para os nanocompósitos (Figura 24b) mais uma vez mostram quatro contribuições: iminas (398,5 eV), aminas (399,5 eV) e espécies catiônicas (400,5 eV e 402,5 eV)(Mariano *et al.*, 2017; Salvatierra *et al.*, 2015).

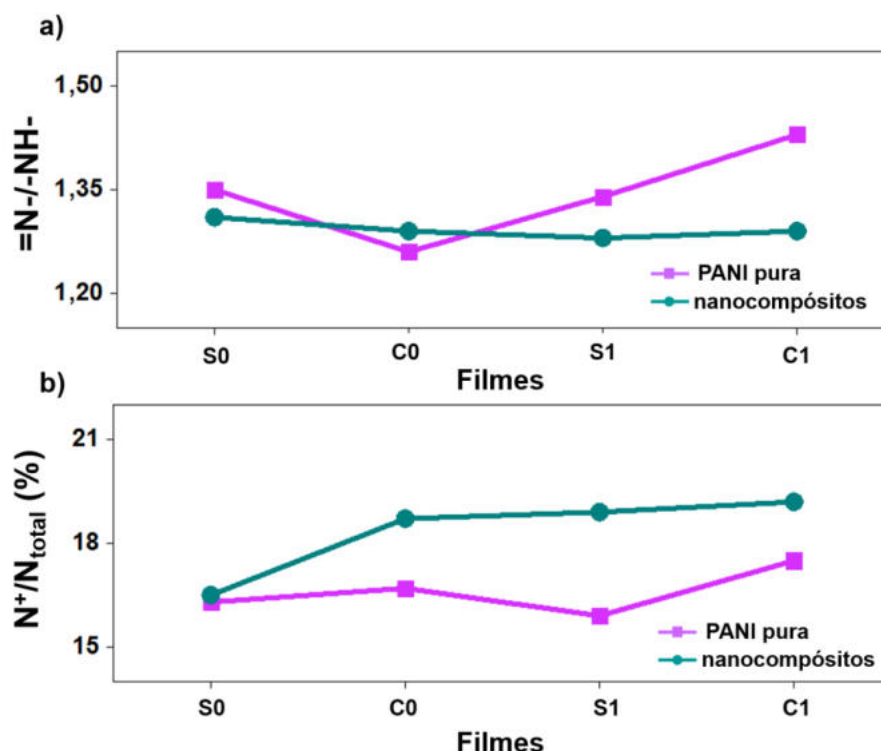
Figura 24. Espectro de alta resolução do N1s para os filmes de (a) PANI pura e (b) nanocompósitos



Fonte: a autora, 2025.

Mudanças significativas são observadas no perfil espectral, com o aumento do pico atribuído às iminas e a diminuição dos picos relacionados às espécies catiônicas. Essa variação espectral é indicativa do processo de desprotonação da polianilina. A razão entre os grupos nitrogenados do tipo imina e amina foi calculada para essas amostras, e os resultados são apresentados na Figura 25a.

Figura 25. (a) Forma da PANI (b) Nível de dopagem (%) dos filmes de PANI pura e nanocompósitos



Fonte: a autora, 2025.

Conforme pode ser observado, ocorrem variações mínimas nas proporções entre iminas e aminas, com a razão próxima a unidade, o que sugere que a PANI encontra-se predominantemente na forma de base esmeraldina (Golczak *et al.*, 2008; Mariano *et al.*, 2017; Rocha-Ortiz *et al.*, 2024).

O nível de dopagem do polímero, calculado a partir da razão entre as espécies carregadas positivamente e a quantidade total de nitrogênio, é ilustrado na Figura 25b. Essa tendência foi igualmente observada nas amostras de PANI recém-preparadas, reforçando a influência da força e natureza do ácido dopante no nível de dopagem da PANI (Liao, Li e Xu, 2019; Thanpitcha *et al.*, 2006; Zhou *et al.*, 2021, 2017). Além disso, mais uma vez observa-se um maior nível de dopagem nos nanocompósitos em relação à PANI pura, comportamento consistente com os demais resultados até então apresentados neste trabalho, reforçando a influência do MoS₂ na protonação da cadeia polimérica tanto para o conjunto de amostras recém-preparadas quanto para o conjunto de amostras envelhecidas.

A Tabela 7 apresenta os percentuais atômicos das espécies catiônicas obtidos a partir dos espectros de alta resolução do C1s e N1s, para as amostras de PANI pura e dos nanocompósitos, tanto para o conjunto de amostras recém-preparadas quanto para o conjunto de amostras envelhecidas.

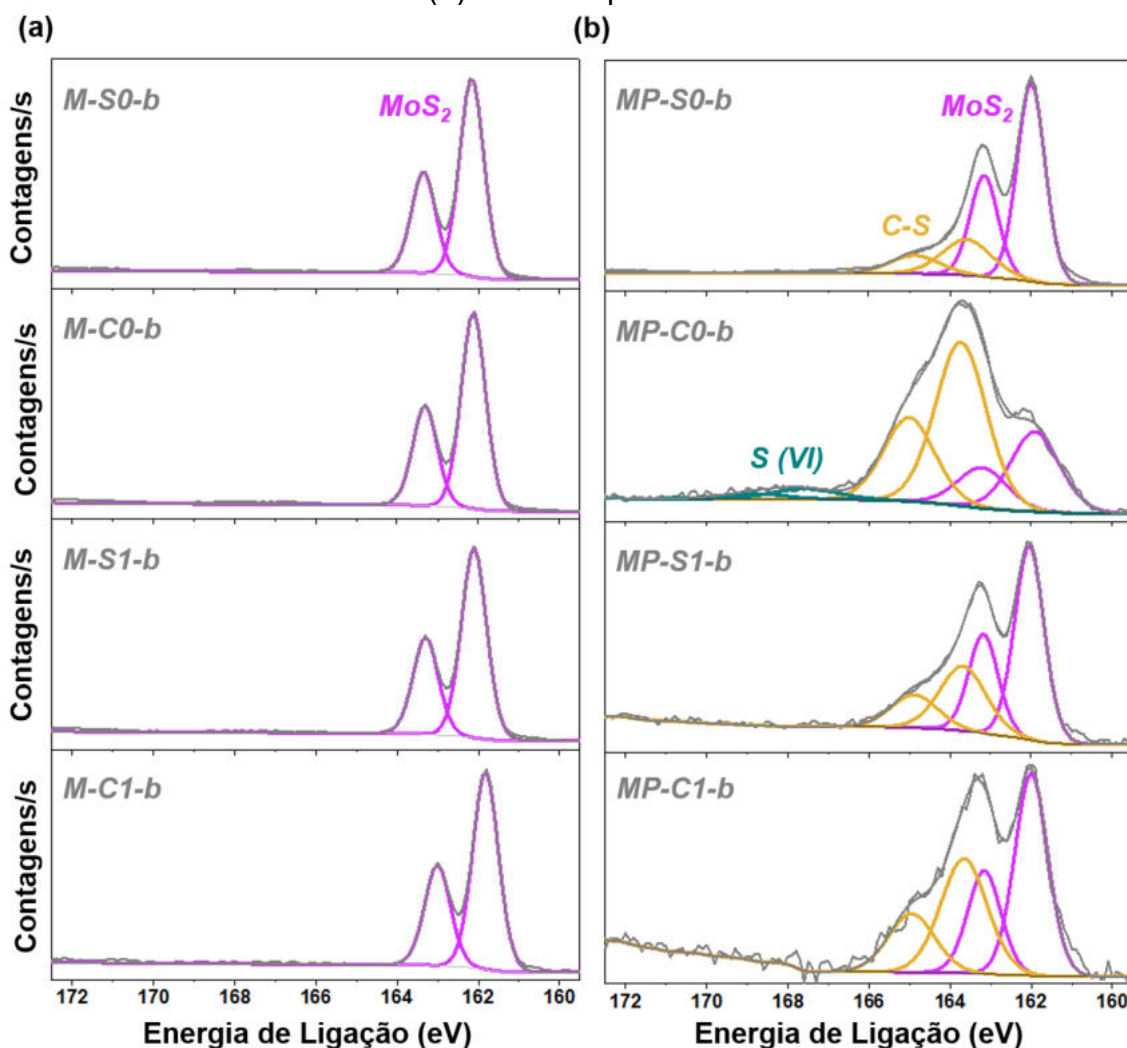
Tabela 7. Comparação dos percentuais atômicos das espécies catiônicas do C1s e N1s nas amostras recém-preparadas e envelhecidas.

		P-S0	MP-S0	P-C0	MP-C0	P-S1	MP-S1	P-C1	MP-C1
C1s	Récem-preparadas	9,5	10,7	11,9	10,9	6,5	11,1	8,9	12,0
	Envelhecidas	7,0	9,4	8,6	8,5	6,4	8,8	8,7	8,6
N1s	Récem-preparadas	35,6	43,1	45,3	46,3	35,0	48,5	47,0	50,1
	Envelhecidas	16,7	16,6	15,7	18,6	15,9	19,0	17,4	19,2

Ao comparar os percentuais atômicos das espécies catiônicas obtidos a partir do espectro do C1s e N1s, entre as amostras recém-preparadas e envelhecidas, observa-se uma redução sistemática no nível de dopagem nas amostras envelhecidas em relação às amostras recém-preparadas. Essa redução é um indicativo do processo de desprotonação do material, que está associado à transição da PANI da forma sal de esmeraldina (protonada) para a forma de base esmeraldina (desprotonada).

Espectros de alta resolução do S2p também foram obtidos e estão apresentados na Figura 26.

Figura 26. Espectros de alta resolução do S2p dos filmes de (a) MoS₂ puro e (b) nanocompósitos

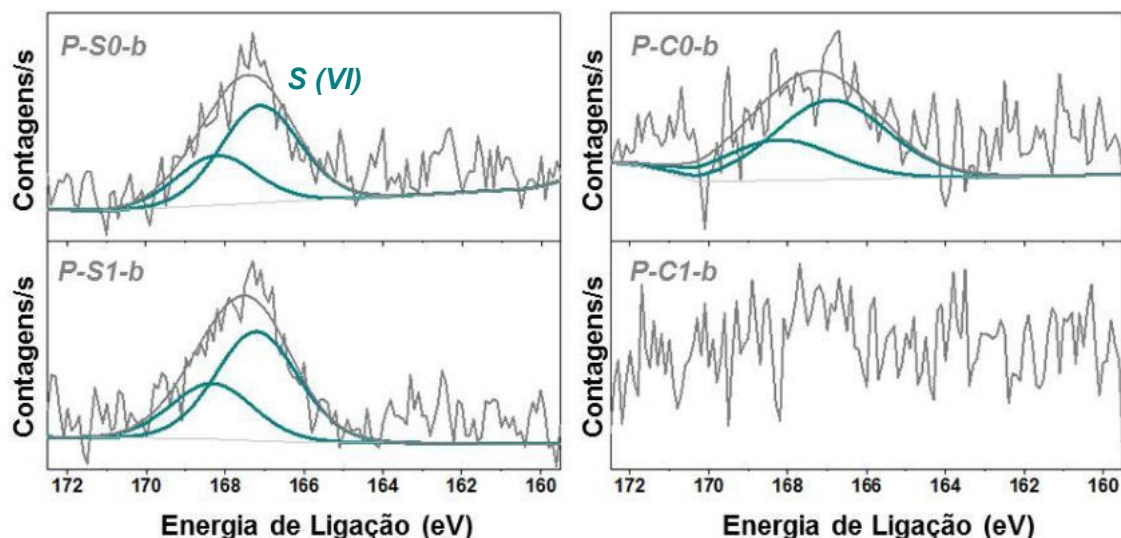


Fonte: a autora, 2025.

A contribuição em menor energia de ligação (~162 eV) é atribuída ao 2H-MoS₂. Uma segunda contribuição, em aproximadamente 163,7 eV, é observada em todos os nanocompósitos, sendo mais pronunciada na amostra MP-C0. Essa contribuição está associada à ligação C–S, decorrente da interação entre a PANI e o MoS₂ nos nanocompósitos, mais uma vez não sendo observada nos padrões de MoS₂ (Figura 26a). Nos filmes MP-C0, observa-se também um pico em torno de 168 eV, atribuído ao S(VI) (2p_{3/2}).

A fim de investigar a origem da contribuição observada em 163,7 eV, espectros de alta resolução da região do S2p também foram obtidos para os filmes de PANI pura, conforme apresentado na Figura 27.

Figura 27. Espectros de alta resolução do S2p dos filmes de PANI pura

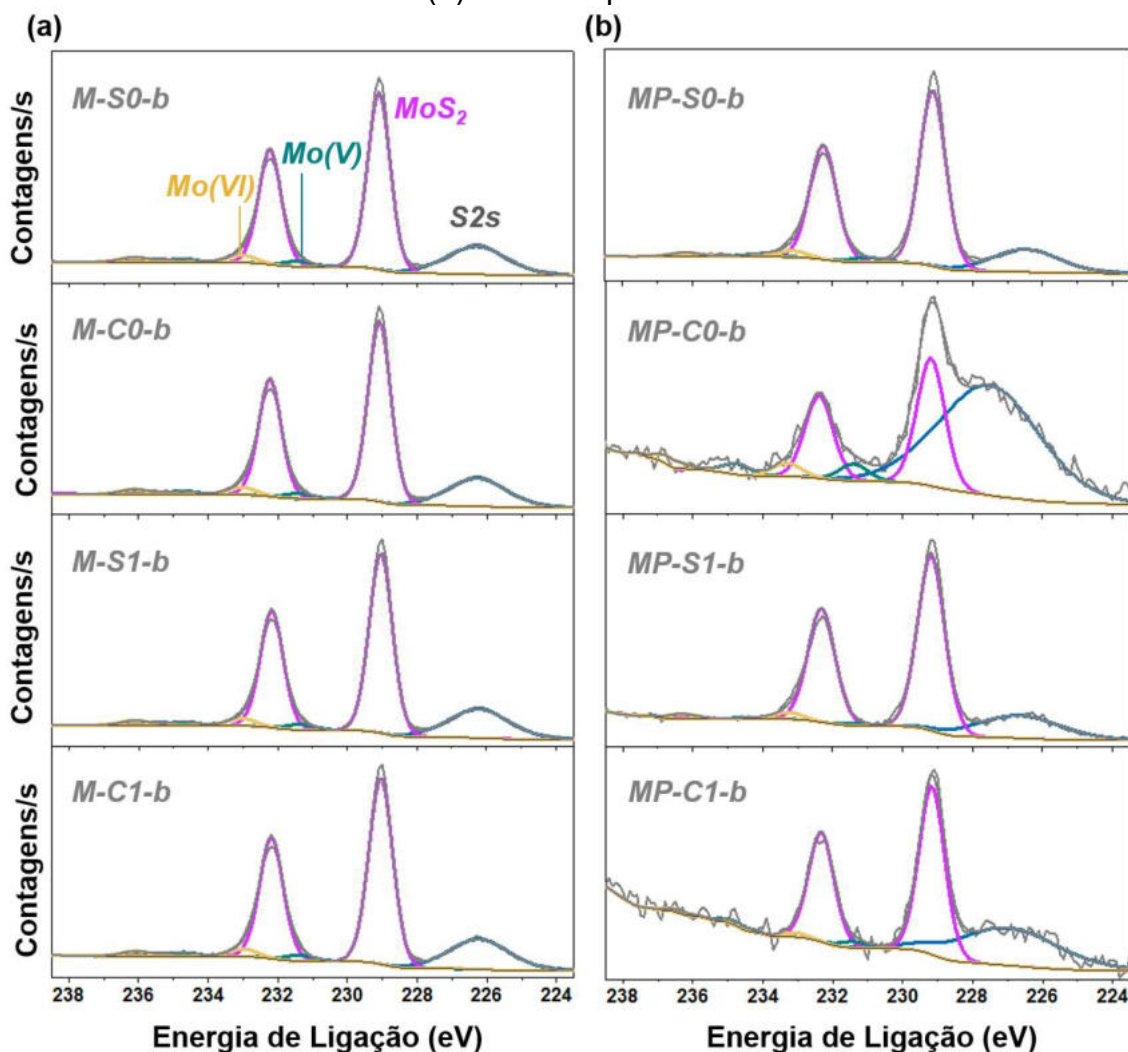


Fonte: a autora, 2025.

Observa-se que no filme P-C1-b, não é detectada a presença de enxofre na superfície. Em contrapartida, todos os demais padrões de PANI exibem apenas um dubleto em torno de 168 eV ($S2p_{3/2}$), atribuído ao enxofre S(VI), proveniente dos contra-íons (HSO_4^-) e/ou de resíduos do agente oxidante (persulfato de amônio) utilizado na síntese. Dessa forma, a contribuição em 163,7 eV ($S2p_{3/2}$), observada exclusivamente nos nanocompósitos, pode ser atribuída à formação de ligações C–S decorrentes da interação entre a PANI e o MoS_2 . Ressalta-se que essa contribuição é mais intensa nas amostras envelhecidas em comparação às amostras recém-preparadas, o que sugere que tal interação tende a se intensificar com o tempo.

Na Figura 28 são apresentados os espectros de alta resolução do Mo3d.

Figura 28. Espectros de alta resolução do Mo3d para os filmes de (a) MoS₂ e (b) nanocompósitos



Fonte: a autora, 2025.

Esses espectros são caracterizados pela presença de um singlete atribuído ao S2s, e de um dubleto com pico Mo3d_{5/2} em torno de 229,1 eV correspondente ao Mo (IV) presente no 2H-MoS₂. Observa-se também a presença de dois dubletos adicionais em energias de ligação mais elevadas, com os picos de Mo3d_{5/2} localizados em torno de 231,4 eV e 233,1 eV, atribuídos ao Mo(V) e Mo(VI), respectivamente.

Nas amostras MP-C0 e MP-C1, observa-se um deslocamento do pico do S2s para maiores energias de ligação em comparação com as amostras de MoS₂ puro e nanocompósitos MP-S0 e MP-S1 (conforme mostrado na Tabela 6). Esse deslocamento pode ser associado à modificação do ambiente químico

do enxofre, uma vez que os espectros de alta resolução do S2p revelam a presença de espécies com picos em ~164 eV (S2p_{3/2}), indicativas de enxofre não ligado diretamente ao molibdênio, sugerindo a formação de ligações C-S. Nessas ligações, o enxofre está em um ambiente químico diferente daquele presente no MoS₂, apresentando uma valência mais alta, resultando no aumento da energia de ligação do pico do S2s. Esse efeito é mais evidente nas amostras MP-C0 e MP-C1, nas quais a maior intensidade dos picos em 164 eV indica uma proporção de enxofre em ambientes diferentes daqueles encontrados no MoS₂.

5.1.4 SINS

A espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) é uma ferramenta altamente eficaz para a obtenção de informações químicas e estruturais. No entanto, sua resolução espacial é limitada a alguns micrometros, devido ao comprimento de onda da luz infravermelha ($\approx \lambda/2$), o que a torna inadequada para a análise de nanoestruturas isoladas ou sistemas bidimensionais.

Neste contexto, visando um estudo estrutural em escala nanométrica, empregou-se pela primeira vez a técnica de SINS na investigação da composição química desse tipo de material. A técnica, que oferece resolução espacial de 25 nm, foi aplicada para obter informações detalhadas sobre as nanoestruturas presentes em filmes de PANI pura e nos seus nanocompósitos com MoS₂.

A faixa de 1000 a 1700 cm⁻¹ foi mapeada por SINS, a fim de analisar as variações na resposta espectral no infravermelho. Essa região concentra as principais bandas vibracionais dos materiais em estudo. Os espectros de fase obtidos por SINS foram analisados, considerando que esses dados podem ser diretamente comparados aos espectros convencionais de FTIR (Govvadinov *et al.*, 2013; Mastel *et al.*, 2015; Rao *et al.*, 2020).

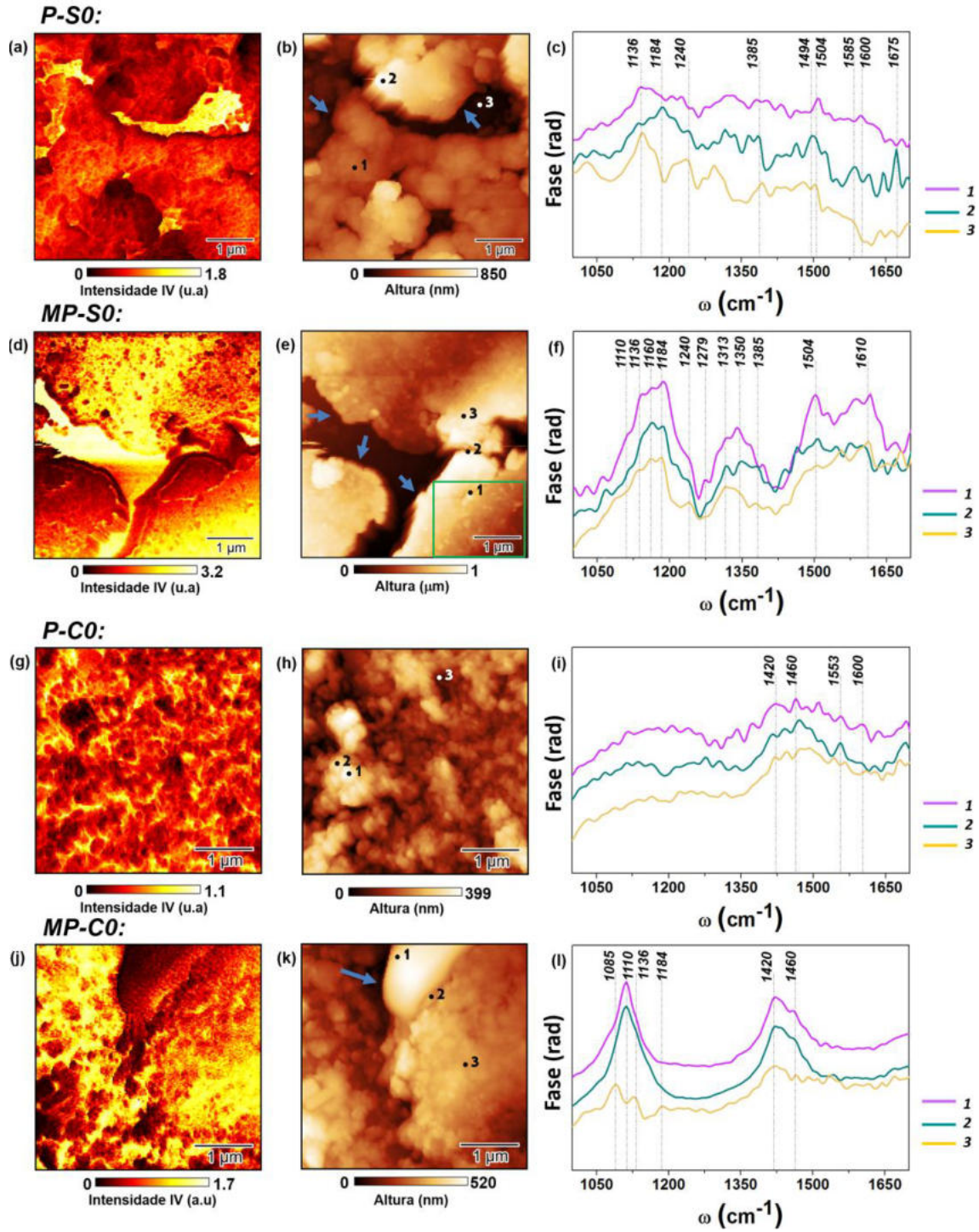
Foram obtidas imagens de IV de banda larga, imagens topográficas de AFM e espectros pontuais de SINS, permitindo a caracterização morfológica e espectral das amostras em escala nanométrica. Em cada filme, as imagens de IV de banda larga e as topográficas obtidas por AFM correspondem à mesma

região. Pontos específicos foram pré-selecionados nas imagens topográficas de AFM com base em características morfológicas de interesse, nos quais foram adquiridos os espectros de SINS. Essa abordagem possibilitou a correlação direta entre estrutura superficial e composição química local.

Em regiões onde ocorrem bandas de absorção no infravermelho, a convolução dessas bandas com a resposta espectral do detector, bem como as diferenças na permissividade dielétrica dos materiais contribuem para o contraste observado entre a amostra e o substrato de ouro nas imagens de IV de banda larga (Bechtel *et al.*, 2014; Puglieri *et al.*, 2019).

As amostras de PANI pura e dos nanocompósitos apresentam morfologia influenciada pelas condições experimentais, caracterizando-se pela formação de aglomerados de fibras de PANI. O formato, as dimensões e o grau de conectividade dessas fibras variam de acordo com as alterações nos mecanismos de crescimento do polímero. As imagens de IV de banda larga, topografia de AFM e os espectros pontuais de SINS obtidos para os filmes produzidos em pH 0, são apresentados na Figura 29.

Figura 29. (a, d) Imagens de IV de banda larga (5 $\mu\text{m} \times 5 \mu\text{m}$), (b, e) imagens de topografia por AFM (5 $\mu\text{m} \times 5 \mu\text{m}$) e (c,f) espectros de SINS em diferentes pontos dos filmes P-S0 e MP-S0, respectivamente; (g, j) imagens de IV de banda larga (4 $\mu\text{m} \times 4 \mu\text{m}$), (h, k) imagens de topografia por AFM (4 $\mu\text{m} \times 4 \mu\text{m}$) e (i, l) espectros de SINS em diferentes pontos dos filmes P-C0 e MP-C0, respectivamente



Fonte: a autora, 2025.

Nas imagens de IV de banda larga e topografia de AFM dos filmes P-S0 e MP-S0, grandes aglomerados poliméricos dispersos entre si podem ser observados (setas azuis nas Figura 29b, e e k), em concordância com as imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura, mostrados em (Gonçalves *et al.*, 2025). Nas amostras MP-S0 podem ainda ser observados MoS₂ decorando as placas poliméricas (retângulo verde na Figura 29e), o que pode ser um indicativo de boa interação entre os materiais.

Os filmes P-C0 e MP-C0 apresentam menores valores de altura nas análises topográficas por AFM em comparação aos filmes P-S0 e MP-S0, sendo que, no caso dos filmes P-C0, observa-se ainda uma morfologia mais contínua do que nos filmes P-S0. Nos filmes MP-C0 também podem ser observadas placas poliméricas, tais como as observadas nos filmes P-S0 e MP-S0.

Os espectros de fase obtidos apresentam bandas semelhantes às observadas nos espectros de FTIR de campo distante, o que permite uma comparação direta para fins de interpretação espectroscópica. Com base nos espectros de SINS obtidos, foi observada uma banda em 1675 cm⁻¹ (ponto 2) no filme P-S0, atribuída ao ν C=O de grupos carbonila. A posição dessa banda indica que os grupos carbonila estão conjugados com o sistema π da cadeia polimérica, sendo comumente observadas em filmes envelhecidos como consequência da oxidação das cadeias poliméricas (Bhowmik *et al.*, 2016; Sedenková, Trchová e Stejskal, 2008).

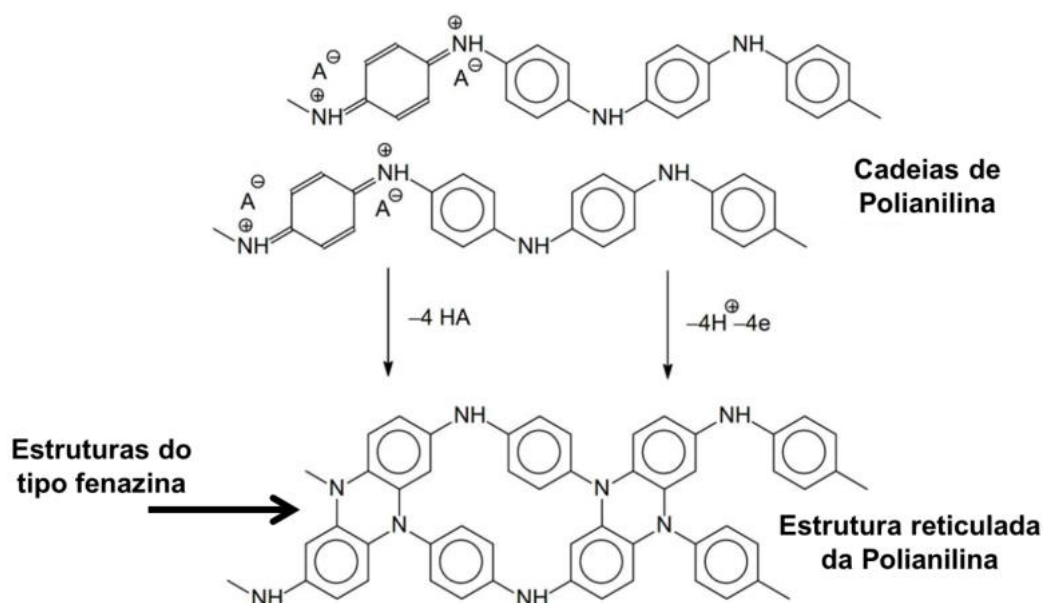
Bandas em 1600 cm⁻¹, atribuídas às vibrações de anéis quinóides, foram identificadas nas amostras P-S0 (pontos 1 e 2), MP-S0 (pontos 1, 2 e 3) e P-C0 (ponto 1). Já bandas em torno de 1500 cm⁻¹, também relacionadas à PANI, neste caso às vibrações de anéis benzenóides, foram observadas em todos os pontos analisados das amostras P-S0 e MP-S0, mas estão ausentes nos filmes P-C0 e MP-C0.

Por outro lado, no filme P-C0, observa-se uma banda em 1553 cm⁻¹ (pontos 1 e 2), atribuída ao ν C–C em anéis de fenazina (Morávková, Šedenková e Bober, 2020). Além disso, bandas em torno de 1420 cm⁻¹ e 1460 cm⁻¹ foram identificadas nas amostras P-C0 e MP-C0, sendo atribuídas aos modos de estiramento das ligações C–N e C=N, respectivamente, também presentes em estruturas do tipo fenazina (Kellenberge, Andrea; Dmitrieva,

Evgenia; Dunsch, 2011; Lohrasbi, Mehdi; Hedayat, Nader; Chuang, 2014; Suendo *et al.*, 2021). Essas unidades contribuem para a formação de cadeias reticuladas, com ligações cruzadas entre as cadeias paralelas de PANI, o que pode levar à redução da condutividade do polímero (Suendo *et al.*, 2021).

Quando a PANI protonada envelhece em contato com o ar, ocorre uma desprotonação gradual acompanhada do aumento de ligações cruzadas do tipo fenazina. Esse processo de reticulação altera a estrutura molecular do polímero ao longo do tempo (Morávková e Bober, 2018). A Figura 30 ilustra um exemplo de possível reticulação entre as cadeias poliméricas. Sítios imínicos (quinóides) podem gerar estruturas reticuladas mesmo na ausência de agentes oxidantes externos, formando unidades benzenóides, sendo uma reação inerente à própria PANI (Figura 30, à esquerda). Unidades quinóides protonadas, quando participam da reação liberam um ácido e o produto final é desprotonado. Por outro lado, a reticulação via aminas secundárias requer um agente oxidante externo, como o oxigênio, mas também leva ao mesmo produto final (Figura 30, à direita) (Sedenková, Trchová e Stejskal, 2008).

Figura 30. Esquema de formação da estrutura reticulada da polianilina na forma de estruturas do tipo fenazina



Fonte: Adaptado de (Salvatierra, 2010; Sedenková, Trchová e Stejskal, 2008).

Diante do exposto, o desaparecimento das bandas características das unidades benzenóides em ambos os filmes P-C0 e MP-C0, bem como das bandas associadas a unidades quinóides no filme MP-C0, pode estar relacionado à formação de estruturas do tipo fenazina. Essa hipótese é reforçada pela presença de bandas atribuídas à fenazina nos espectros pontuais dessas amostras, sugerindo que tais unidades podem estar dominando a composição local do material.

Bandas em 1385 cm^{-1} , observadas nas amostras P-S0 (pontos 2 e 3) e MP-S0 (pontos 2 e 3), estão relacionadas ao $\nu\text{C-N}$ na vizinhança de anéis quinóides, sendo características da forma base da PANI (Kellenberge, Andrea; Dmitrieva, Evgenia; Dunsch, 2011; Sedenková, Trchová e Stejskal, 2008; Suendo *et al.*, 2021). Nas amostras MP-S0, foram identificadas bandas em 1350 cm^{-1} (pontos 1 e 2), 1313 cm^{-1} (pontos 1, 2 e 3) e 1279 cm^{-1} (ponto 1), atribuídas, respectivamente, aos modos de $\nu\text{N-B-N}$ (Prabhu *et al.*, 2021) e $\nu\text{C-N}$ de aminas aromáticas secundárias (Huang *et al.*, 2013; Reza *et al.*, 2019; Sedenková, Trchová e Stejskal, 2008; Ture *et al.*, 2022).

Adicionalmente, bandas em 1240 cm^{-1} foram observadas nos filmes P-S0 (pontos 2 e 3) e MP-S0 (pontos 1,2 e 3), sendo atribuídas ao $\nu\text{C-N}^{+}$ nas estruturas Q-B-Q, Q-B-B, e B-B-Q, onde Q e B representam unidades quinóides e benzenóides, respectivamente (Suendo *et al.*, 2021).

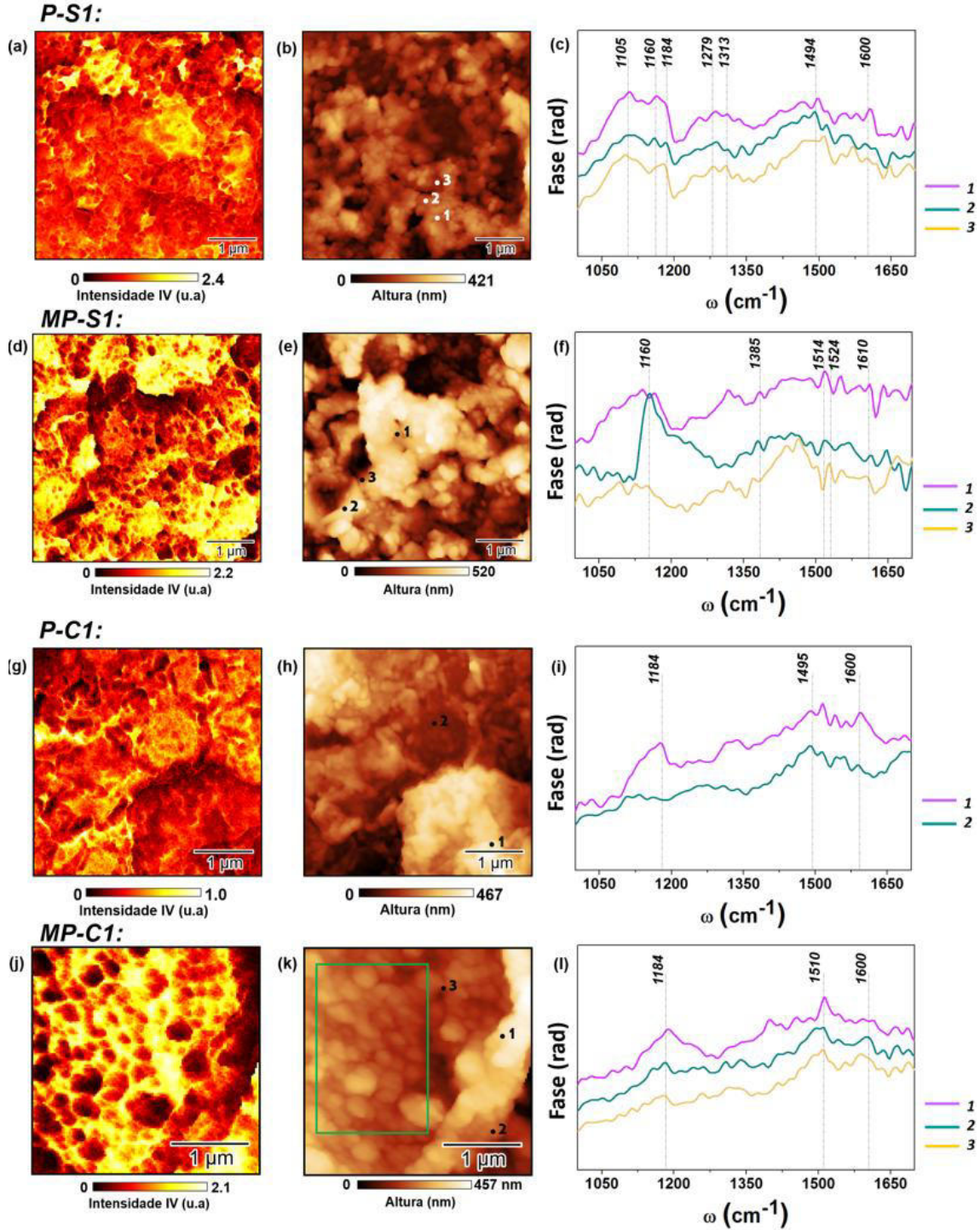
Bandas em 1184 cm^{-1} são observadas em diferentes regiões das amostras P-S0 (ponto 2), MP-S0 (pontos 1, 2 e 3) e MP-C0 (ponto 3), sendo atribuídas à deformação no plano das ligações C-H aromáticas, conforme descrito na literatura (Boyer *et al.*, 1998; Coates, 2006; Yang *et al.*, 2023). Uma banda em torno de 1160 cm^{-1} foi identificada na amostra MP-S0 (pontos 2 e 3), enquanto a banda em 1136 cm^{-1} foi observada nos filmes P-S0 (ponto 3), MP-S0 (pontos 1 e 3) e MP-C0 (ponto 3). Essas bandas são características da forma base esmeraldina da PANI e estão associadas à $\delta\text{C-H}$ no plano em unidades Q=N=Q e $\text{Q=N}^+\text{H-B}$ (ou B-NH-B), respectivamente, onde Q representa unidades quinóides e B unidades benzenóides (Kellenberge, Andrea; Dmitrieva, Evgenia; Dunsch, 2011; Maity, Mandal e Nandi, 2017; Ozbay, Korkut e Erden, 2023; Qi *et al.*, 2021; Suendo *et al.*, 2021).

Bandas em 1110 cm^{-1} são observadas nos filmes MP-S0 (pontos 1 e 2) e MP-C0 (pontos 1 e 2), sendo atribuídas à $\delta\text{C-H}$ no plano em unidades fenazina (Kellenberge, Andrea; Dmitrieva, Evgenia; Dunsch, 2011). No filme MP-C0, essa banda apresenta alta intensidade, e sua atribuição é reforçada pela presença concomitante das bandas em 1420 cm^{-1} e 1464 cm^{-1} , também associadas a essas unidades, o que sugere a formação desses segmentos reticulados ao longo das cadeias de PANI.

Nesse mesmo filme, no ponto 3, observa-se uma banda em 1085 cm^{-1} , atribuída ao estiramento da ligação S=O em ânions sulfato, indicando a presença de resíduos de persulfato de amônio utilizado como agente oxidante durante a síntese.

Os filmes sintetizados em pH 1 também foram investigados por meio da técnica de SINS e as imagens IV de banda larga, topografia de AFM e os espectros pontuais para as amostras P-S1, MP-S1, P-C1 e MP-C1 são mostrados na Figura 31.

Figura 31. (a, d) Imagens de IV de banda larga (5 $\mu\text{m} \times 5 \mu\text{m}$), (b, e) imagens de topografia por AFM (5 $\mu\text{m} \times 5 \mu\text{m}$) e (c, f) espectros de SINS obtidos em diferentes pontos dos filmes P-S1 e MP-S1, respectivamente; (g, j) imagens de IV de banda larga dos filmes P-C1 (4 $\mu\text{m} \times 4 \mu\text{m}$) e MP-C1 (3 $\mu\text{m} \times 3 \mu\text{m}$), (h, k) imagens de topografia por AFM dos mesmos filmes e respectivas áreas, e (i, l) espectros de SINS obtidos em diferentes pontos



Fonte: a autora, 2025.

Os filmes obtidos em pH 1 não apresentam diferenças significativas em altura, conforme mostrado nas imagens de topografia de AFM. Em comum,

todos exibem uma morfologia mais homogênea, com cobertura superficial contínua e placas poliméricas de menor rugosidade em comparação às amostras obtidas em pH 0.

Nos filmes MP-S1, observam-se placas poliméricas maiores do que nos filmes P-S1. Os filmes MP-C1 apresentam uma região decorada com MoS₂ (retângulo verde na Figura 31k), o que pode explicar a intensidade reduzida no espectro de SINS, uma vez que as bandas associadas ao MoS₂ não se encontram na faixa espectral analisada.

De modo geral, os filmes preparados em pH 1 são mais contínuos em comparação àqueles sintetizados em pH 0. Esse comportamento pode estar relacionado à formação de cadeias mais curtas e menos lineares, decorrente do crescimento polimérico mais rápido e da menor agregação entre as fibras de PANI (Gonçalves *et al.*, 2025).

A partir dos espectros de SINS, é possível observar bandas em torno de 1600 cm⁻¹ e 1500 cm⁻¹, atribuídas às vibrações de anéis quinóides e benzenóides, respectivamente, em todos os filmes preparados em pH 1. Na amostra MP-S1, essas bandas foram observadas em 1610 cm⁻¹ e na faixa de 1514-1524 cm⁻¹.

Uma banda em torno de 1385 cm⁻¹ também foi identificada no filme MP-S1 (pontos 1 e 2), sendo atribuída ao νC-N na vizinhança de anéis quinóides. Já nos filmes P-S1, foram observadas bandas em 1313 e 1279 cm⁻¹ em todos os pontos medidos, associadas ao νC-N de aminas aromáticas secundárias (Huang *et al.*, 2013; Reza *et al.*, 2019; Sedenková, Trchová e Stejskal, 2008; Ture *et al.*, 2022).

Bandas atribuídas à deformação no plano das ligações C-H aromáticas foram observadas nos filmes P-S1 (pontos 1,2 e 3), P-C1 (ponto 1) e MP-C1 (pontos 1,2 e 3), em torno de 1184 cm⁻¹ (Boyer *et al.*, 1998; Coates, 2006; Yang *et al.*, 2023). Assim como nos filmes P-S0 e MP-S0, os filmes P-S1 (pontos 1 e 2) e MP-S1 (ponto 2) apresentam bandas em 1160 cm⁻¹, atribuídas à δC-H no plano em unidades Q=N=Q.

No filme P-S1 (pontos 1, 2 e 3), observa-se ainda uma banda em 1105 cm⁻¹, atribuída à δC-H no plano em unidades do tipo fenazina (Kellenberge, Andrea; Dmitrieva, Evgenia; Dunsch, 2011).

Esses resultados demonstram que a técnica de SINS é uma ferramenta sensível e eficaz no mapeamento de variações químicas em escala nanométrica, revelando diferenças sutis entre os filmes analisados, evidenciando a influência das condições de síntese na composição local dos materiais.

Essas bandas, juntamente com os pontos específicos em que foram observadas e suas respectivas atribuições, estão resumidas na Tabela 8.

Tabela 8. Bandas vibracionais (em cm^{-1}) observadas nos espectros pontuais de SINS, os pontos específicos onde foram observadas (entre parênteses) e suas respectivas atribuições.

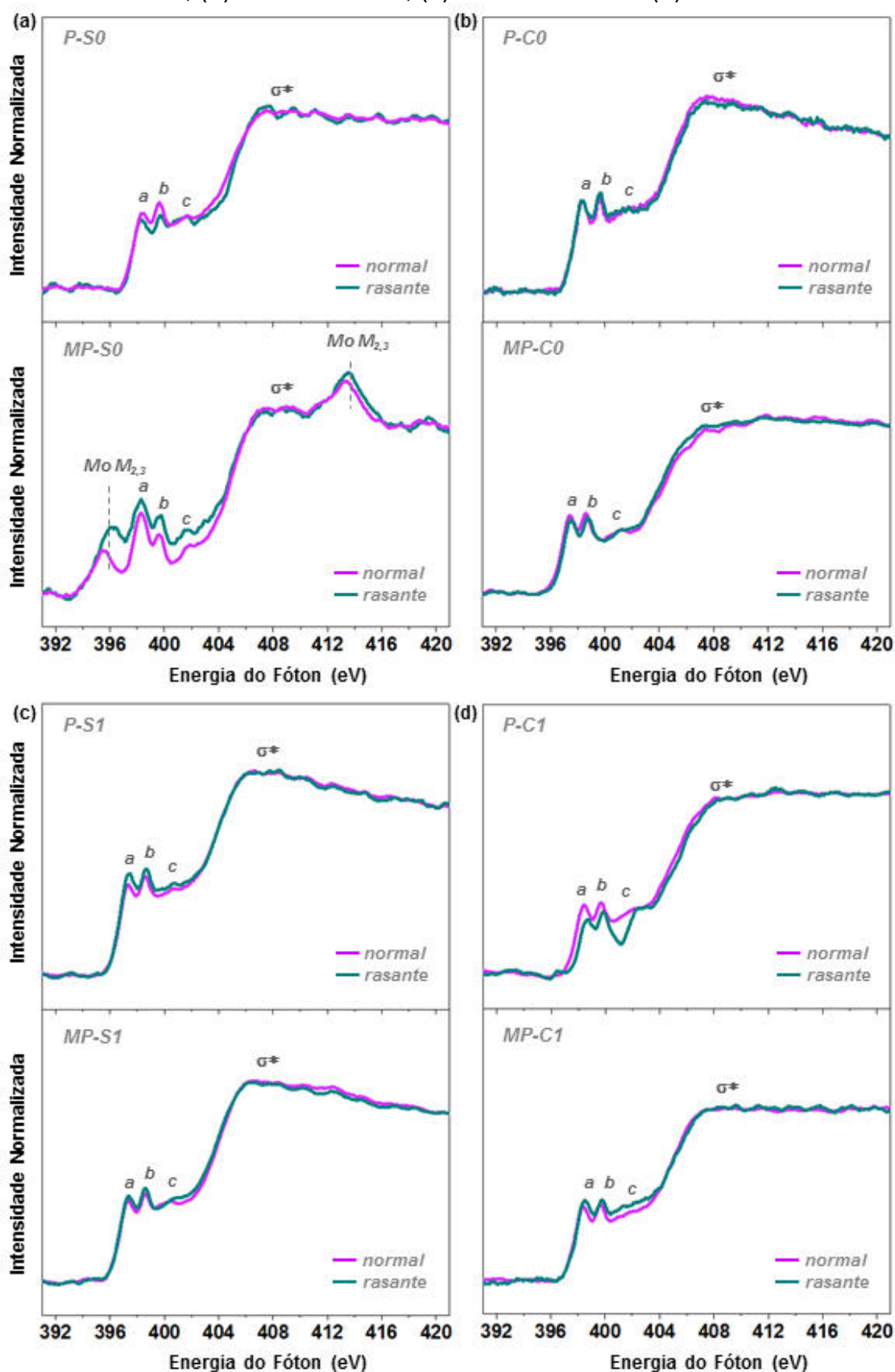
P-S0	MP-S0	P-C0	MP-C0	P-S1	MP-S1	P-C1	MP-C1	Atribuição
			1085 (3)					$\nu\text{S=O}$
	1110 (1,2)		1110 (1,2)	1105 (1,2,3)				$\delta\text{C-H}$ no plano em fenazina
1136 (3)	1136 (1,3)		1136 (3)					$\delta\text{C-H}$ no plano em $\text{Q=N}^+\text{H-B}$ (ou B-NH-B)
	1160 (2,3)			1160 (1,2)	1160 (2)			$\delta\text{C-H}$ no plano em unidades Q=N=Q
1184 (2)	1184 (1,2,3)		1184 (3)	1184 (1,2,3)		1184 (1)	1184 (1,2,3)	$\delta\text{C-H}$ no plano em aromáticos
1240 (2,3)	1240 (1,2,3)							$\nu\text{C-N}^{++}$ em Q-B-Q , Q-B-B , e B-B-Q
	1279 (1)			1279 (1,2,3)				$\nu\text{C-N}$ de amina aromática secundária
	1313 (1,2,3)			1313 (1,2,3)				$\nu\text{C-N}$ em amina aromática secundária
	1350 (1,2)							$\nu\text{N-B-N}$
1385 (2,3)	1385 (2,3)				1385 (1,2)			$\nu\text{C-N}$ na vizinhança de anéis quinóides

		1420 (1,2,3)	1420 (1,2,3)					vC-N em fenazina
		1460 (1,2,3)	1460 (1,2)					vC=N em fenazina
1494- 1504 (1,2,3)	1504 (1,2,3)			1494 (1,2)	1514- 1524 (1,2,3)	1495 (1,2)	1510 (1,2,3)	anéis benzenóides
		1553 (1,2)						vC-C em fenazina
1585- 1600 (1,2)	1610 (1,2,3)	1600 (1)		1600 (1,2,3)	1610 (1,2,3)	1600 (1,2,)	1600 (2)	anéis quinóides
1675 (2)								vC=O em aromáticos

5.1.5 NEXAFS

As propriedades de superfície desempenham um papel fundamental no estudo de novos materiais promissores para aplicações em diversos campos, especialmente naqueles que envolvem interfaces. A investigação da estrutura eletrônica desocupada e da orientação preferencial dos planos moleculares em relação ao substrato é essencial para compreender o potencial desses materiais. Nesse contexto, espectros de NEXAFS no modo de TEY foram obtidos em duas direções distintas de incidência da luz síncrotron (normal e rasante), na borda K no nitrogênio, para os filmes de PANI pura e seus nanocompósitos, conforme mostrado na Figura 32.

Figura 32. Espectros de NEXAFS na borda K do nitrogênio para os filmes (a) P-S0 e MP-S0, (b) P-C0 e MP-C0, (c) P-S1 e MP-S1 e (d) P-C1 e MP-C1



Fonte: a autora, 2025.

Os espectros de NEXAFS obtidos são caracterizados por transições $N1s \rightarrow \pi^*$ na faixa de 397–401 eV, associadas aos grupos imina e amina características da polianilina. Nesse contexto, observam-se dois picos bem definidos e de intensidades semelhantes, rotulados como a e b, localizados em 397,3 e 398,7 eV, respectivamente, seguidos por um terceiro pico discreto, identificado como c, em 400,6 eV.

Os picos a e c são atribuídos aos nitrogênios do tipo imínico, referente às transições $\pi^*(=N-)$ e $\pi^* (=N-)$ conjugado, respectivamente. A separação da ressonância π^* decorre de efeitos de conjugação. Ambos os picos são característicos da polianilina na forma de base esmeraldina. O pico b, por sua vez, é atribuído à presença de grupos amina protonados (Bulusheva *et al.*, 2011; Hennig, Hallmeier e Szargan, 1998; Izumi *et al.*, 2006; Syugaev, Maratkanova e Smirnov, 2019).

De acordo com a literatura, os intensos picos a e c são característicos da forma base de esmeraldina, enquanto o espectro do sal de esmeraldina é caracterizado pela predominância do pico b e pela ausência do pico c. Diante disso, a coexistência dos picos a e b com intensidades comparáveis nas amostras analisadas, além do pico c, indica a presença significativa tanto de unidades protonadas quanto desprotonadas, sugerindo um processo de desprotonação do polímero, em concordância com os resultados de SR-PES e SINS previamente discutidos.

No filme MP-S0 são observados picos em torno de 395,7 eV e 413,4 eV atribuídos às transições da borda Mo $M_{2,3}$, que correspondem às excitações $3p \rightarrow 4d$ do molibdênio (George *et al.*, 2009). A presença dessas transições do molibdênio no espectro do nitrogênio deve-se à maior concentração de MoS_2 nessas amostras. Essa interpretação é reforçada pelos resultados de SR-PES, obtidos exatamente nos mesmos pontos das medidas de NEXAFS, conforme mostrado na Tabela 5, onde o percentual atômico de molibdênio na superfície da amostra MP-S0 é significativamente maior em comparação aos demais nanocompósitos.

Para o estudo da orientação molecular, os espectros de NEXAFS foram obtidos em diferentes ângulos de incidência do feixe, nas geometrias normal e rasante. De modo geral, os filmes analisados não apresentam dicroísmo, indicando que são predominantemente desordenados, com as transições a-c

mantendo intensidades semelhantes em ambas as geometrias. Uma exceção é observada no filme MP-S0, cujos picos a-c apresentam maior intensidade na incidência rasante, sugerindo que essas unidades estão orientadas preferencialmente paralelas ao plano do substrato. Esse comportamento pode estar relacionado à maior concentração de MoS₂ nessa amostra, conforme mencionado anteriormente. O MoS₂ nos nanocompósitos atua promovendo a organização molecular, possivelmente ao servir como molde para o crescimento inicial das cadeias poliméricas, favorecendo conformações mais estendidas e ordenadas. Conforme os resultados de Raman publicados previamente (Gonçalves *et al.*, 2025), esse efeito é particularmente evidente no filme MP-S0. Essa variação observada entre os filmes indica que a orientação molecular é fortemente influenciada pelas condições específicas de síntese e deposição adotadas para cada amostra.

5.2 FILMES FINOS DE NANOCOMPÓSITOS DE MoS₂ e GO

A caracterização prévia dos filmes estudados neste trabalho demonstra que as diferentes rotas de preparação dos materiais resultam em distintas organizações entre os componentes, ou seja, diferentes nanoarquiteturas (Schmidt, Pereira e Zarbin, 2024), e, consequentemente, em interações distintas. Os novos resultados obtidos por meio das técnicas espectroscópicas aqui apresentadas representam um avanço na compreensão dessas estruturas complexas.

5.2.1 SR-PES

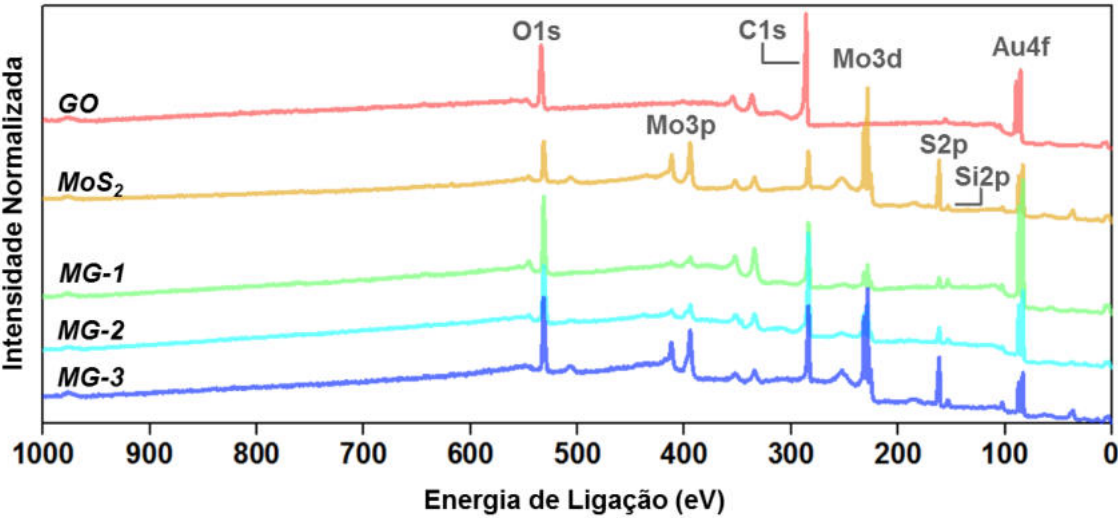
Os espectros de varredura completa (Figura 33) mostram todos os elementos esperados (C, O, S e Mo), bem como contribuições provenientes do substrato (Au e Si). Com base nos valores apresentados na Tabela 9, o carbono e o oxigênio são os elementos com os maiores percentuais atômicos, o que é consistente com o esperado para o filme de GO puro e para os nanocompósitos.

No entanto, no caso do filme de MoS₂ puro, a presença de carbono pode ser parcialmente atribuída aos solventes utilizados no sistema bifásico, como tolueno e acetonitrila. Esse sistema possibilita a formação de filmes na interface, o que facilita a adsorção de pequenas quantidades de resíduos orgânicos provenientes dos solventes. Esses resíduos podem permanecer na superfície do material mesmo após as etapas de deposição e secagem, contribuindo para a detecção de carbono nas análises.

A presença de oxigênio nos filmes de MoS₂ puro pode estar associada a resíduos de MoO₃ oriundos do processo de síntese, bem como à possível oxidação dos filmes, uma vez que não são sintetizados em atmosfera inerte.

Molibdênio e enxofre provenientes do MoS₂ também são observados nos filmes de MoS₂ puro e nos nanocompósitos. A presença de ouro e silício em todos os filmes tem origem no substrato sobre o qual os filmes foram depositados.

Figura 33. Espectros de varredura completa dos filmes de GO puro, MoS₂ puro, MG-1, MG-2 e MG-3



Fonte: a autora, 2025.

Tabela 9. Análise elementar e percentuais atômicos para os filmes de MoS₂ puro, GO puro, MG-1, MG-2 e MG-3.

	GO	%	MoS ₂	%	MG-1	%	MG-2	%	MG-3	%
C1s	284.1	74.4	284.0	39.5	283.9	57.0	283.9	68.3	284.0	48.2
O1s	532.0	19.9	531.6	19.3	531.6	26.2	531.5	19.6	531.8	22.1
S2p	-	-	161.7	20.7	161.6	4.4	161.7	4.4	161.7	13.8
Mo3d	-	-	228.6	13.1	228.5	2.0	228.5	3.1	228.6	8.9
Au4f	83.6	2.3	83.5	2.3	83.5	4.4	83.5	1.9	83.5	1.2
Si2p	102.5	3.3	102.3	5.1	102.4	6.0	102.1	2.8	102.4	5.8

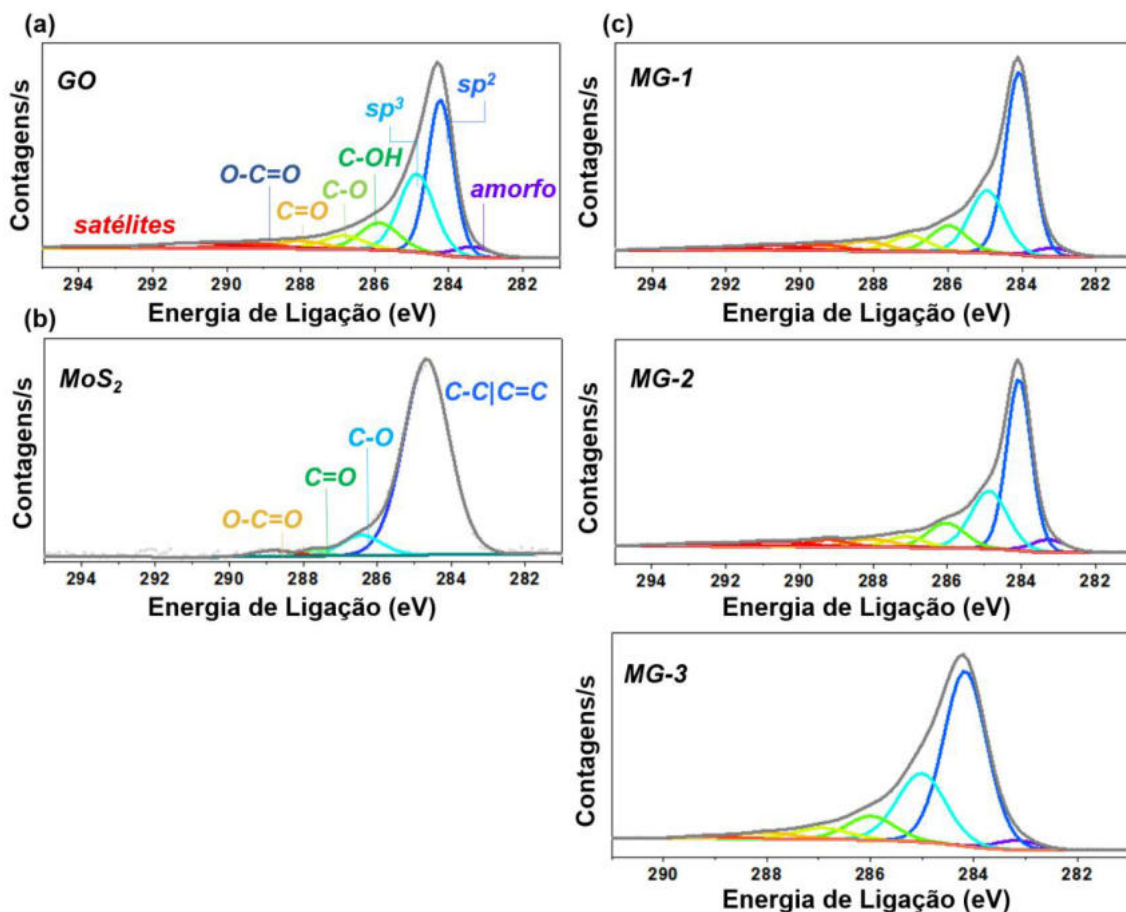
Espectros de alta resolução dos níveis 1s do carbono, 1s do oxigênio, 3d do molibdênio e 2p do enxofre também foram obtidos e a Tabela 10 reúne os valores de energia de ligação, respectivas atribuições e percentuais atômicos.

Tabela 10. Atribuição dos picos para C1s, O1s, S2p e Mo3d, Energia de Ligação e Percentual atômico para todos os filmes.

Energia de ligação (eV) Percentual Atômico (%)											
	Atribuição	MoS ₂	%	GO	%	MG-1	%	MG-2	%	MG-3	%
C1s	Amorfo	-	-	283,4	3,7	283,2	3,1	283,3	4,6	283,2	2,9
	C-C C=C	284,6	84,6	-	-	-	-	-	-	-	-
	sp ²	-	-	284,2	40,5	284,1	48,4	284,1	45,3	284,2	55,9
	sp ³	-	-	284,9	27,8	284,9	21,5	284,9	22,7	285,0	24,5
	C-OH	286,1	11,9	285,9	10,8	286,0	9,3	286,0	10,0	286,0	8,5
	C-O	-	-	286,8	5,9	287,0	5,9	287,1	4,2	286,9	4,6
	C=O	-	-	288,0	3,8	288,2	4,1	288,0	3,7	288,0	2,7
	O-C=O	288,5	3,5	289,2	2,3	289,4	2,6	289,2	3,0	289,2	0,9
	Satélite	-	-	293,7	1,1	290,7	2,9	290,6	3,3	-	-
	Satélite	-	-	290,8	4,1	292,6	2,3	292,6	3,0	-	-
O1s	MoO ₃ Quinonas	-	-	530,5	7,4	530,4	11,7	530,4	21,0	530,4	19,0
	C=O O*-C=O	-	-	531,8	25,9	531,9	50,4	531,8	47,4	531,9	41,6
	C-O O-C=O*	-	-	532,7	59,6	532,6	33,3	532,7	26,7	532,6	35,8
	H ₂ O	-	-	534,3	7,1	534,2	4,6	534,5	4,9	534,1	3,6
S2p_{3/2}	S (IV)	161,8	100,0	-	-	161,9	92,2	161,8	95,9	161,9	100,0
	C-S	-	-	-	-	163,6	7,8	163,9	4,1	-	-
Mo3d_{5/2}	Mo(IV)	229,1	87,8	-	-	228,9	62,7	228,9	66,3	229,0	77,4
	Mo(V)	231,1	4,9			231,0	19,3	231,0	17,1	231,0	12,3
	Mo(VI)	233,0	7,3	-	-	232,9	18,0	232,9	16,6	232,9	10,3

Os espectros de alta resolução do C1s foram obtidos para os filmes de GO puro, MoS₂ puro e nanocompósitos e são apresentados na Figura 34.

Figura 34. Espectros de alta resolução do C1s para os filmes de (a) GO e (b) MoS₂ puros e (c) nanocompósitos MG-1, MG-2 e MG-3



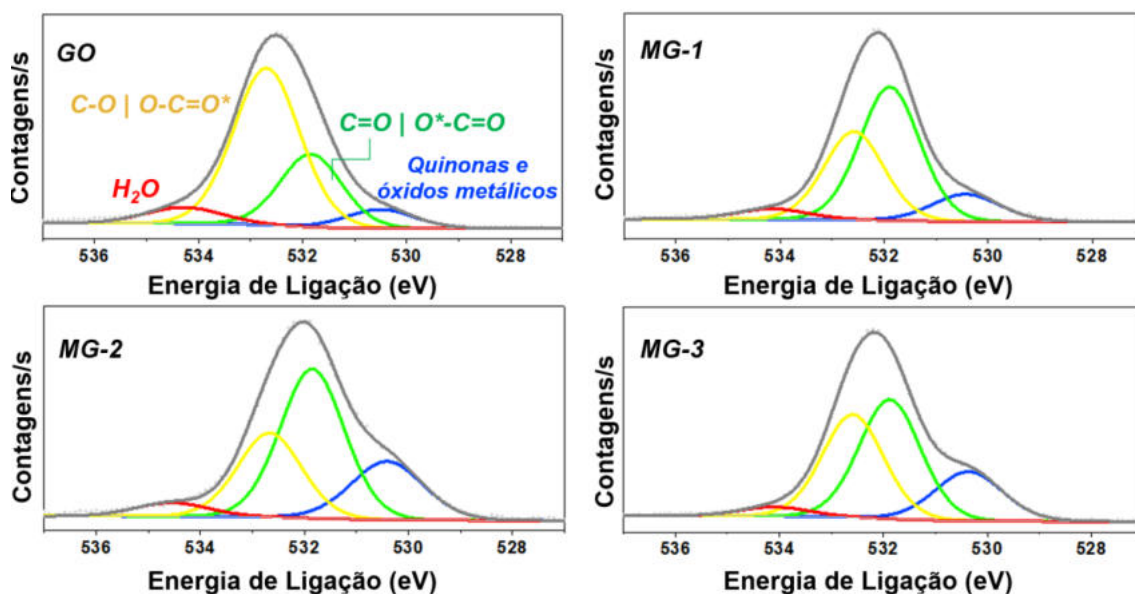
Fonte: a autora, 2025.

Para os filmes de GO (Figura 34a) e nanocompósitos (Figura 34c) é possível observar a separação do pico principal em contribuições atribuídas ao carbono sp^2 e sp^3 . Um pequeno pico em menor energia de ligação é atribuído ao carbono amorfo. Além disso, observa-se a presença de diferentes grupos oxigenados, tais como C–OH (286,0 eV), C–O (287,0 eV), C=O (288,0 eV) e O–C=O (289,4 eV). A presença de picos de baixa intensidade em energias de ligação mais altas está associada a picos satélite (Datsyuk *et al.*, 2008; Valentini *et al.*, 2014), os quais são esperados para sistemas conjugados.

Os espectros de alta resolução de C1s obtidos para o MoS₂ (Figura 34b) revelam a presença de C–C/C=C (284,6 eV) e, em menor intensidade, C–O (286,4 eV), C=O (287,7 eV) e O–C=O (288,8 eV), atribuídos ao carbono adventício (Grey, Nie e Biesinger, 2024).

Espectros de alta resolução do O1s também foram medidos e são apresentados na Figura 35.

Figura 35. Espectros de alta resolução do O1s para os filmes de GO puro e nanocompósitos MG-1, MG-2 e MG-3

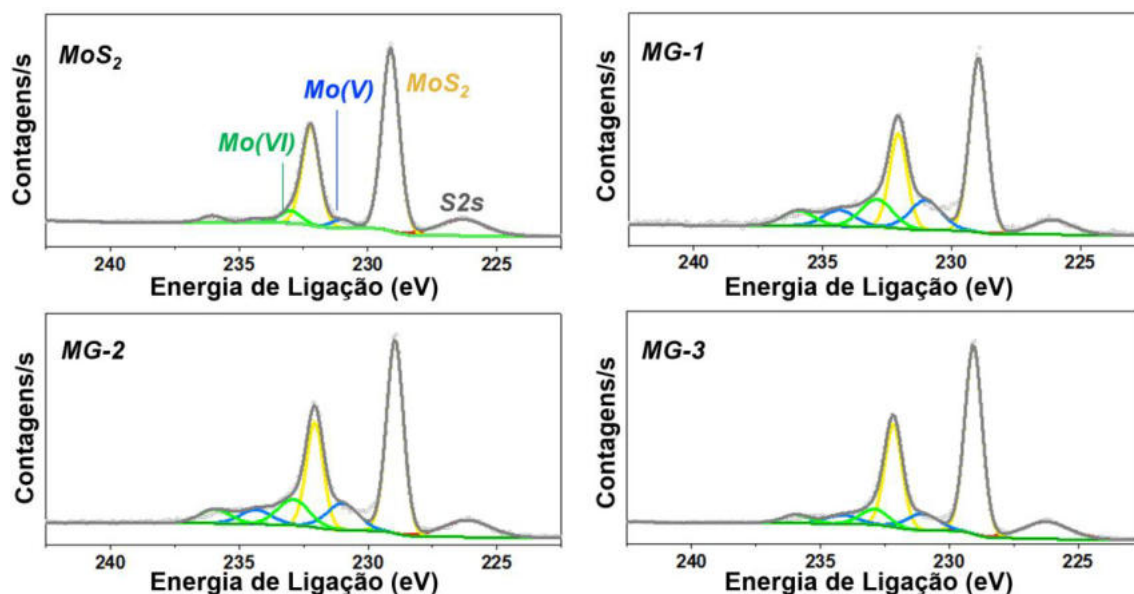


Fonte: a autora, 2025.

Os espectros obtidos indicam uma estrutura de grafite oxidado contendo diversos grupos funcionais oxigenados, conforme esperado. O pico em 530,4 eV é atribuído a quinonas e a óxidos metálicos, como o MoO₃. A contribuição em 531,9 eV está associada à sobreposição das ligações C=O e O*-C=O, enquanto o pico em 532,6 eV corresponde à sobreposição das ligações C-O e O-C=O* (Moreira *et al.*, 2020; Yu *et al.*, 2014). O pico em maior energia de ligação (~534,2 eV), com baixa intensidade, é atribuído à presença de H₂O adsorvida na superfície desses filmes (Ferreira, Ramos e Zarbin, 2021; Moreira *et al.*, 2020).

Espectros de alta resolução de Mo3d revelam a presença de três dubletos, conforme mostrado na Figura 36.

Figura 36. Espectros de alta resolução do Mo3d para os filmes de MoS₂ puro e nanocompósitos MG-1, MG-2 e MG-3



Fonte: a autora, 2025.

O primeiro dubleto, em menor energia de ligação (~229,0 eV, Mo 3d_{5/2}), está associado ao Mo(IV) proveniente da fase 2H-MoS₂, conforme esperado(Wang, Skeldon e Thompson, 1997). O segundo dubleto (~231,0 eV, Mo 3d_{5/2}) corresponde ao Mo(V), enquanto o terceiro, em energia de ligação mais alta (~233,0 eV, Mo 3d_{5/2}), é atribuído ao Mo(VI). As componentes Mo(V) e Mo(VI) são atribuídas à oxidação parcial do MoS₂, conforme previamente descrito, resultando na formação de óxidos de valência mista, bem como de MoO₃(Afanasiev e Lorentz, 2019; Xu, Tetreault e Pope, 2020). O singlete centrado em aproximadamente 226,1 eV é atribuído ao orbital 2s do enxofre (Hao *et al.*, 2022).

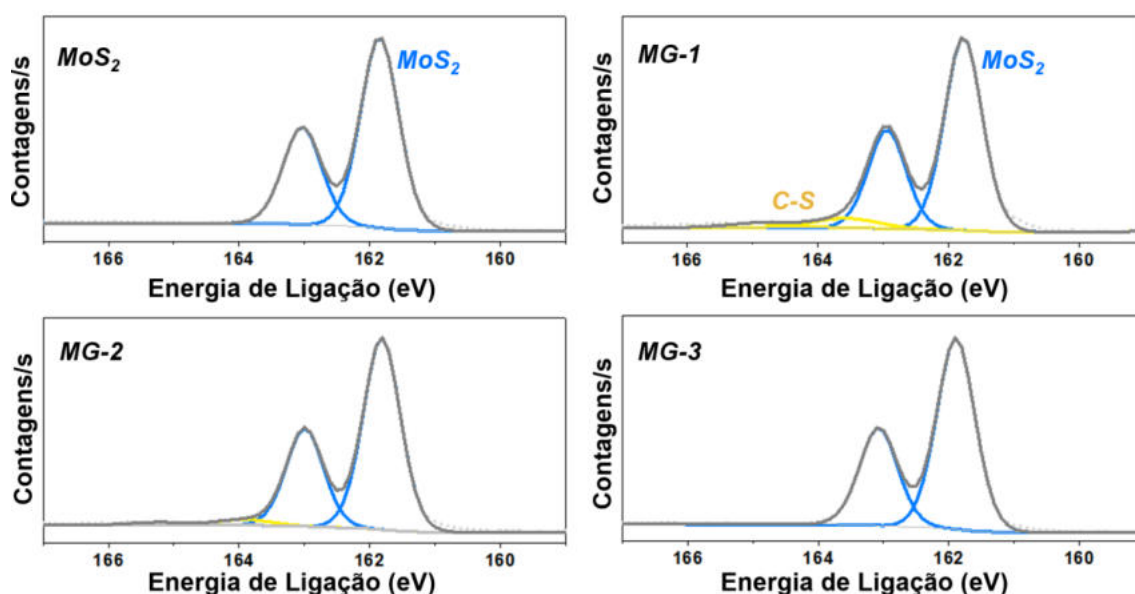
Ao analisar as porcentagens atômicas apresentadas na Tabela 10, observa-se que a presença dos óxidos Mo(V) e Mo(VI) nos filmes de MoS₂ e MG-3 é menor em comparação com as demais amostras. Essa diferença pode ser atribuída às rotas sintéticas empregadas, nas quais as rotas 1 e 2 promovem uma interação mais eficaz entre o MoS₂ e o GO antes da estabilização do filme na interface, em comparação com a rota 3, que pode facilitar (ou catalisar) a oxidação do MoS₂.

A variação crescente no teor de óxidos entre o filme de MoS₂ e os nanocompósitos (MG-3, MG-2 e MG-1, respectivamente) reflete a influência

dos diferentes métodos de síntese na natureza da interação entre os componentes. Na rota 1, essa interação é favorecida, uma vez que a formação dos compósitos se inicia com ambos os materiais dispersos em água. Na rota 2, a mistura dos filmes previamente preparados ainda proporciona uma boa interação entre os componentes, embora não tão eficiente quanto na rota 1. Por fim, a rota 3 evidencia a menor interação promovida pelo método de deposição camada por camada.

Espectros de alta resolução do S2p também foram obtidos e são apresentados a seguir, na Figura 37.

Figura 37. Espectros de alta resolução do S2p para os filmes de MoS₂ puro e nanocompósitos MG-1, MG-2 e MG-3



Fonte: a autora, 2025.

Os espectros de alta resolução do S2p de todos os filmes apresentam uma contribuição em menor energia de ligação (~161,8 eV, S2p_{3/2}) correspondente à ligação Mo–S proveniente do MoS₂.

Os filmes MG-1 e MG-2 também apresentam um segundo dubleto (~163,7 eV, S2p_{3/2}), que pode ser atribuído à ligação C–S (Beemarao *et al.*, 2023), indicando uma forte interação entre o enxofre do MoS₂ e o carbono grafítico. Essa interação pode favorecer o transporte rápido de carga, melhorando assim as propriedades elétricas dos nanocompósitos (Hao *et al.*,

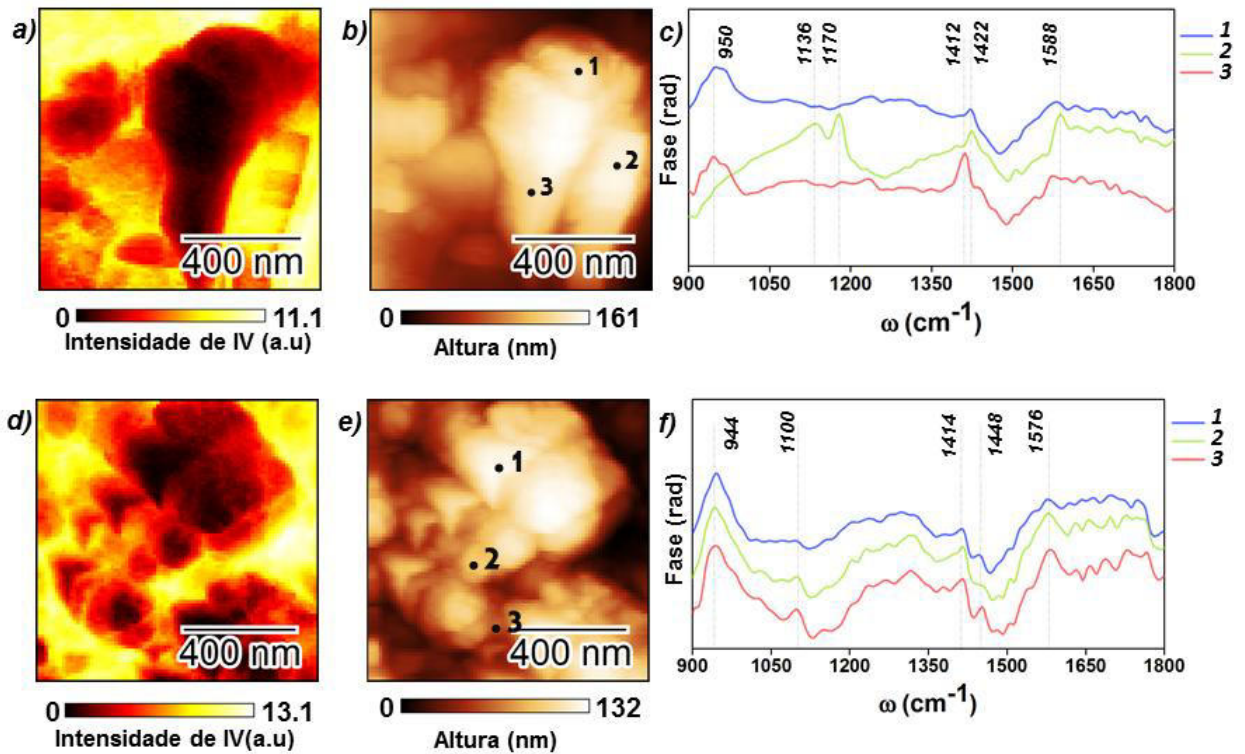
2022). Essa característica não é observada nos filmes MG-3, o que pode ser explicado pela rota de deposição, conforme discutido anteriormente. Nessas amostras, os filmes são preparados separadamente e depositados camada por camada, na qual o contato entre os materiais é mais limitado em comparação com as demais rotas. De forma semelhante, as amostras de MoS₂ não apresentam o segundo dubleto, reforçando que esse sinal decorre da interação entre os materiais.

5.2.2 SINS

A técnica de SINS é uma ferramenta valiosa para o estudo da composição química e estrutural de materiais em escala nanométrica. A interação de campo próximo entre a ponta e a amostra ocorre simultaneamente à aquisição da topografia por AFM e à obtenção de imagens ópticas de campo próximo com resolução nanométrica (imagem óptica). Dessa forma, variações espectrais na faixa do infravermelho de 900 a 1800 cm⁻¹ foram mapeadas em diferentes regiões da amostra, conforme apresentado a seguir. Discutimos os espectros de fase obtidos por SINS, uma vez que essas medidas podem ser diretamente correlacionadas aos espectros convencionais de FTIR (Govvadinov *et al.*, 2013; Mastel *et al.*, 2015; Rao *et al.*, 2020).

As imagens de IV de banda larga (Figura 38a e 38d) e as imagens topográficas de AFM (Figura 38b e 38e) dos filmes de GO e MoS₂ puros foram adquiridas simultaneamente.

Figura 38. Filme de GO: (a) imagem de IV de banda larga, (b) imagem de topografia por AFM e (c) espectro de SINS obtidos em diferentes pontos do filme de GO. (a) e (b) correspondem a mesma área do filme ($1\mu\text{m} \times 1\mu\text{m}$). Filme de MoS₂: (d) imagem de IV de banda larga, (e) imagem de topografia por AFM e (f) espectro de SINS obtidos em diferentes pontos do filme de MoS₂ (d) e (e) correspondem a mesma área do filme ($1\mu\text{m} \times 1\mu\text{m}$)



Fonte: a autora, 2025.

Nos filmes de GO, *flakes* característicos são observados tanto nas imagens de IV de banda larga quanto nas imagens topográficas de AFM (Figura 38a e 38b). As imagens topográficas de AFM e de IV de banda larga revelam heterogeneidades na amostra, com correlações locais que não seguem uniformemente a topografia, indicando que a intensidade do sinal em infravermelho não está relacionada exclusivamente às variações morfológicas.

Assim, pontos foram selecionados em regiões com diferentes contrastes, conforme indicado na imagem topográfica de AFM (Figura 38b), e espectros pontuais foram obtidos por meio de SINS (Figura 38c) para investigar a composição química. Os espectros pontuais obtidos por meio de SINS reforçam essa heterogeneidade. Nos pontos 1 e 3, observou-se que regiões topograficamente mais elevadas apresentam menor intensidade no

infravermelho na imagem de banda larga, enquanto regiões mais baixas exibem maior intensidade.

No entanto, o ponto 2 apresentou um comportamento distinto: a região mais rugosa exibiu maior intensidade na imagem de banda larga em infravermelho, contrariando a tendência observada nos demais pontos. Nos espectros obtidos para o filme de GO, foi observada uma banda em 950 cm^{-1} nos pontos 1 e 3, atribuída à presença de grupos epóxi ou peróxidos (Ciszewski, Mianowski e Nawrat, 2013; He *et al.*, 2015). No entanto, no ponto 2, a banda em 950 cm^{-1} desapareceu, e três novas bandas surgiram em 1136 cm^{-1} , 1170 cm^{-1} , e 1588 cm^{-1} , atribuídas, respectivamente, aos modos vibracionais $\nu(\text{C-O-C})$ (éter/lactona), $\nu(\text{C-O-C})$ (grupos epóxi), e $\nu(\text{C=C-C})$ em anéis aromáticos (Allahbakhsh, Haghighi e Sheydaei, 2017; Brusko *et al.*, 2024; Coates, 2006; Ren *et al.*, 2018; Zhang *et al.*, 2015).

Além disso, uma banda em 1422 cm^{-1} foi identificada nos pontos 1 e 2, apresentando um deslocamento para o vermelho no ponto 3, mudando para 1412 cm^{-1} . A região entre 1250 e 1500 cm^{-1} engloba vibrações associadas aos modos de deformação angular do grupo OH, os quais se sobrepõem aos modos de estiramento dos grupos epóxi. O deslocamento para o vermelho observado é comumente associado à presença de vacâncias na rede do GO, que alteram o ambiente químico local e afetam as vibrações moleculares. Esse comportamento é consistente com os estudos de Zhan *et al.* (Zhang *et al.*, 2015), que demonstraram que vacâncias na rede induzem o deslocamento para o vermelho nas bandas de deformação angular da hidroxila devido à redução das interações entre grupos funcionais próximos à vacância.

As variações espectrais observadas sugerem diferenças significativas na composição química e no ambiente local das estruturas analisadas, destacando a importância desta técnica para a caracterização detalhada de heterogeneidades em nanomateriais. Além disso, a análise permitiu identificar variações espectrais entre diferentes *flakes* de GO, demonstrando a sensibilidade da técnica na investigação de propriedades locais em escala nanométrica.

No filme de MoS_2 , pequenas placas interconectadas ao longo de sua superfície são observadas na imagem de topografia por AFM (Figura 38e), enquanto a imagem de IV de banda larga (Figura 38d) apresenta uma

correlação invertida, em que regiões de maior altura na imagem de topografia por AFM correspondem a menor intensidade de reflexão na imagem de IV de banda larga.

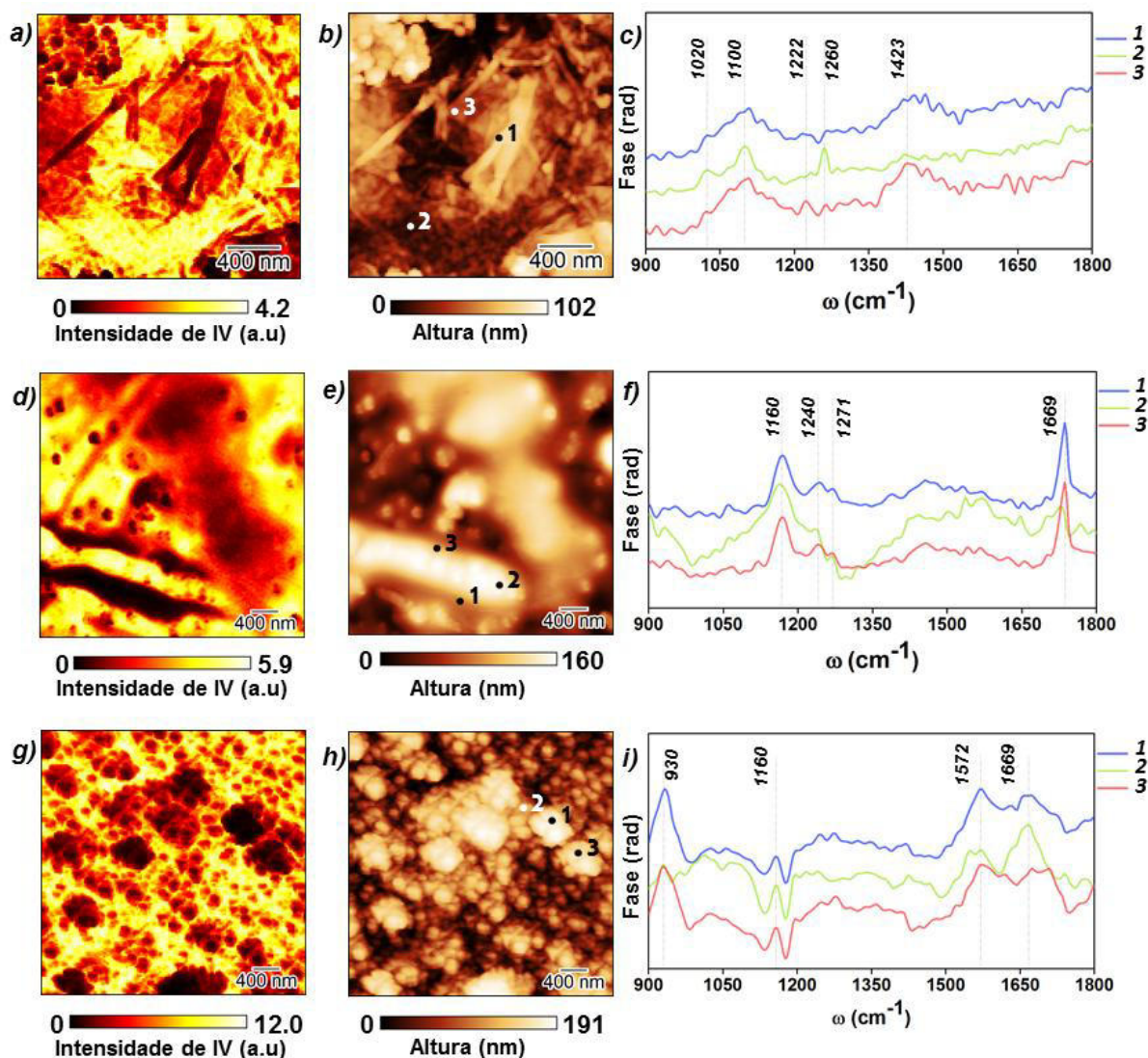
Espectros pontuais obtidos por SINS em locais previamente selecionados (Figura 38f) revelaram bandas em aproximadamente 944 cm^{-1} , 1100 cm^{-1} , 1414 cm^{-1} , 1448 cm^{-1} e 1576 cm^{-1} em todos os pontos analisados. A banda intensa em 944 cm^{-1} apresenta um formato distinto, com maior intensidade, sendo atribuída ao modo vibracional $\nu(\text{Mo}=\text{O})$ do MoO_3 (Shao *et al.*, 2023; Yu *et al.*, 2024), conforme corroborado por sua presença nos resultados de fotoemissão.

As bandas em 1100 cm^{-1} e 1414 cm^{-1} são atribuídas às vibrações $\nu(\text{C}-\text{O})$, associadas a grupos alcóxi/epóxi e à deformação angular OH, respectivamente (Brusko *et al.*, 2024; Matos, de *et al.*, 2019; Nagaoka, Grasseschi e Domingues, 2021). Considerando que o MoS_2 é suscetível à oxidação quando exposto ao ar ambiente, a presença desses grupos oxigenados pode ser atribuída à oxidação superficial dos filmes, uma vez que estes não foram sintetizados em atmosfera inerte (Afanasiev e Lorentz, 2019; Joseph *et al.*, 2023).

As bandas em 1448 cm^{-1} e 1576 cm^{-1} correspondem à vibração de estiramento de anéis aromáticos (Anantharaj *et al.*, 2015; Brusko *et al.*, 2024; Coates, 2006; Luo *et al.*, 2023; Sun *et al.*, 2021; Zhang *et al.*, 2015). A presença dessas bandas também sugere a existência de resíduos de tolueno utilizado no método interfacial.

A Figura 39 apresenta as imagens de IV de banda larga (Figura 39a, 39d e 39g) e as imagens de topografia de AFM (Figura 39b, 39e e 39h) dos nanocompósitos.

Figura 39. Filme MG-1: (a) imagem de IV de banda larga, (b) imagem de topografia por AFM e (c) espectro de SINS obtido em diferentes pontos do filme MG-1 (a) e (b) correspondem a mesma área do filme ($2\mu\text{m} \times 2\mu\text{m}$). Filme MG-2: (d) imagem de IV de banda larga, (e) imagem de topografia por AFM e (f) espectro de SINS obtido em diferentes pontos do filme MG-2. (d) e (e) correspondem a mesma área do filme ($4\mu\text{m} \times 4\mu\text{m}$). Filme MG-3: (g) imagem de IV de banda larga, (h) imagem de topografia por AFM e (i) espectro de SINS obtido em diferentes pontos do filme MG-3. (g) e (h) correspondem a mesma área do filme ($4\mu\text{m} \times 4\mu\text{m}$)



Fonte: a autora, 2025.

A partir das imagens pode-se observar claramente folhas de grafeno distribuídas nas amostras MG-1 e MG-2, apresentando uma morfologia rugosa.

Em contraste, a amostra MG-3 exibe uma distribuição homogênea de MoS₂ na superfície, em concordância com as imagens de microscopia eletrônica de varredura (Schmidt, Pereira e Zarbin, 2024). Isso sugere que a

camada mais externa do filme MG-3 é predominantemente composta por MoS₂, com contribuições mínimas dos filmes de GO subjacentes.

Os espectros de SINS obtidos para os nanocompósitos MG-1 (Figura 39c) exibem bandas atribuídas ao modo de vibração $\nu(\text{C}-\text{O})$ (epóxi/alcóxi) em 1100 cm⁻¹ em todos os pontos analisados (Brusko *et al.*, 2024; Long *et al.*, 2013; Matos, de *et al.*, 2019). Adicionalmente, modos de vibração $\nu(\text{C}-\text{O})$ foram observados em 1020 cm⁻¹, especificamente no ponto 2 (Danushika, Yap e Losic, 2024; Santos *et al.*, 2022). Também foram detectadas bandas na região de sobreposição entre a deformação angular do OH e o estiramento de grupos epóxi, em 1222 cm⁻¹ (ponto 3), 1260 cm⁻¹ (ponto 2) e 1423 cm⁻¹ (pontos 1 e 3) (Long *et al.*, 2013; Mehl *et al.*, 2014; Nagaoka, Grasseschi e Domingues, 2021; Zhang *et al.*, 2015).

Os nanocompósitos MG-2 apresentaram características muito semelhantes aos MG-1, especialmente nas imagens de AFM e IV de banda larga, que indicam morfologia e distribuição comparáveis dos componentes. A presença de modos vibracionais $\nu(\text{C}-\text{O}-\text{C})$ (grupos epóxi) e $\nu(\text{C}=\text{O})$ (ácidos carboxílicos) foram observadas em 1160 cm⁻¹ e 1734 cm⁻¹, respectivamente, em todos os pontos analisados (Allahbakhsh, Haghighi e Sheydaei, 2017; Brusko *et al.*, 2024; Ferreira, Ramos e Zarbin, 2021; Matos, de *et al.*, 2019; Santos *et al.*, 2022). Bandas na região de sobreposição entre deformações do OH e estiramento dos grupos epóxi também foram identificadas em 1240 cm⁻¹ e 1271 cm⁻¹. Essas semelhanças entre MG-1 e MG-2 sugerem interações mais fortes entre os materiais constituintes, provavelmente devido aos métodos de síntese empregados.

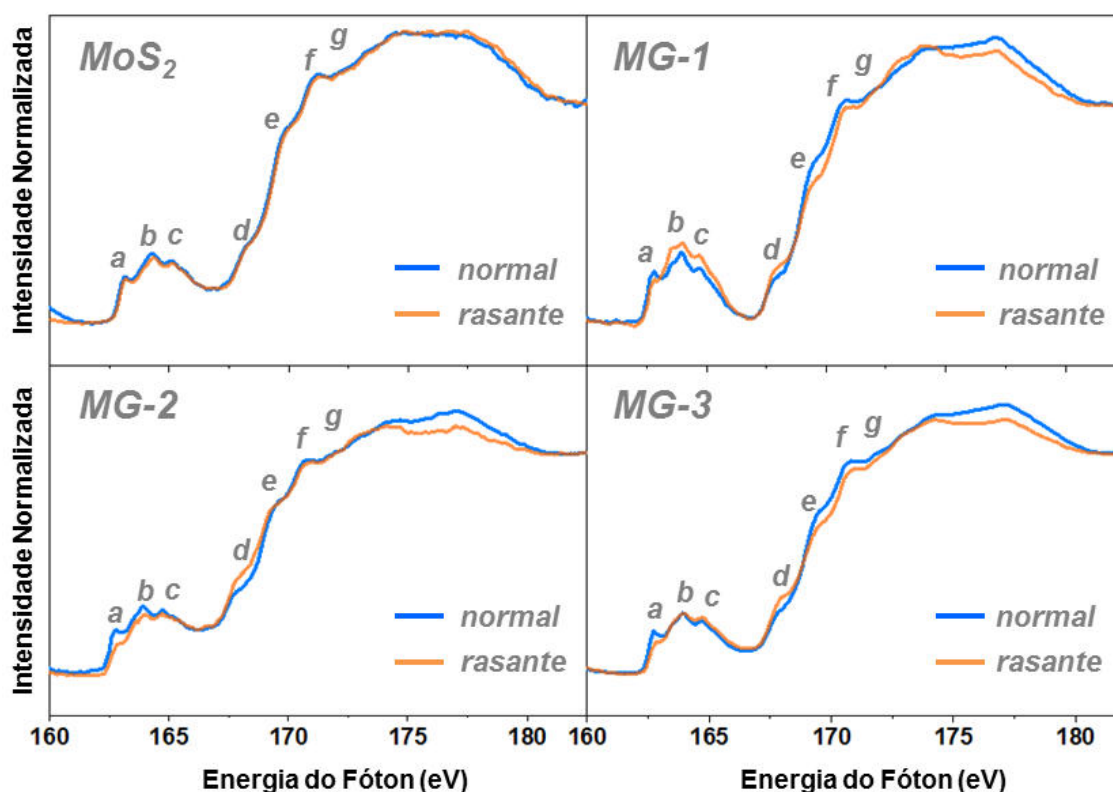
Em contraste, os nanocompósitos MG-3 exibem um perfil espectral semelhante ao do filme de MoS₂, como observado nos espectros de SINS. Essa semelhança é corroborada pelas imagens de AFM, IV de banda larga e microscopia eletrônica de varredura (Schmidt, Pereira e Zarbin, 2024), que revelam uma distribuição homogênea de MoS₂ sobre a superfície do filme, uma característica típica dos filmes produzidos pelo método camada por camada. Esse comportamento distinto nos MG-3 provavelmente decorre do método de deposição camada por camada, que limita a interação entre os componentes, o que também é evidenciado nos espectros de SR-PES.

Notavelmente, as bandas associadas às vibrações terminais $\nu(\text{Mo}=\text{O})$ e $\nu(\text{C}-\text{O}-\text{C})$ (grupos epóxi) exibiram um deslocamento para o vermelho, sendo detectadas em 930 cm^{-1} e 1160 cm^{-1} , respectivamente, nos três pontos medidos (Allahbakhsh, Haghighi e Sheydaei, 2017). O deslocamento para o vermelho observado na banda $\nu(\text{Mo}=\text{O})$ pode estar relacionado à formação de ligações $\text{Mo}-\text{O}\cdots\text{H}$ (Kato *et al.*, 2024; Tahmasebi e Khalildashti, 2020). Além disso, uma banda em 1572 cm^{-1} foi observada nos três pontos, associada às vibrações $\nu(\text{C}=\text{C})$ em estruturas aromáticas (Brusko *et al.*, 2024; Zhang *et al.*, 2015). Ainda, no ponto 3, foi identificada uma banda em 1669 cm^{-1} , atribuída à vibração $\nu(\text{C}=\text{O})$ (Acik *et al.*, 2011; Brusko *et al.*, 2024; Zhang *et al.*, 2015).

5.2.3 NEXAFS

Os espectros de NEXAFS medidos na borda $\text{L}_{2,3}$ do enxofre em diferentes ângulos de incidência do feixe são mostrados na Figura 40.

Figura 40. Espectro de NEXAFS com dependência angular na borda $L_{2,3}$ do enxofre para os filmes de MoS_2 , MG-1, MG-2 e MG-3



Fonte: a autora, 2025.

Os espectros são caracterizados por duas regiões espectrais distintas.

A primeira é a região de pré-borda, atribuída às transições dos estados $S 2p_{3/2} + 2p_{1/2}$ para os estados $S 3p$ (rotuladas como a–c), hibridizados com os estados $\text{Mo } 4d$. Embora essas transições sejam proibidas por simetria segundo as regras de seleção da espectroscopia de absorção de raios X, elas ocorrem devido à hibridização entre os orbitais $S 3p$ e $\text{Mo } 4d$. A segunda região corresponde à borda principal de absorção, relacionada às transições dos estados $S 2p_{3/2} + 2p_{1/2}$ para os estados $S 4d$ (rotuladas como d–g), hibridizados com os estados $\text{Mo } 5p$ (Parija *et al.*, 2018).

Na região de pré-borda, o primeiro pico (marcado como a) está associado à presença de ligações de van der Waals em filmes multicamadas de 2H-MoS_2 , conforme relatado por Krbal *et al.* (Krbal *et al.*, 2022). Esses resultados estão em concordância com os dados prévios de Difração de Raios X, que indicam a formação de filmes esfoliados compostos por poucas camadas (Schmidt, Pereira e Zarbin, 2024).

Nos filmes de MoS₂, a variação do ângulo de incidência do feixe de raios X (de incidência rasante até ângulos normais) não resultou em mudanças na intensidade das transições, o que indica que as camadas de MoS₂ não possuem orientação preferencial e, portanto, estão orientadas aleatoriamente.

Já nos filmes de nanocompósitos, é possível observar variações nas intensidades das transições tanto nas regiões de pré-borda (a–c) quanto na borda de absorção (d–g). Esse comportamento está de acordo com a tendência descrita por Krbal *et al.* (Krbal *et al.*, 2022), que associaram tais variações à presença de uma orientação preferencial das camadas de MoS₂, sugerindo a ocorrência de interação entre os materiais e indicando que o GO atua na estabilização das folhas de MoS₂ (Zhan *et al.*, 2018).

Dentre os nanocompósitos, o MG-1 apresenta o maior grau de organização estrutural, como evidenciado em ambas as regiões espectrais do espectro de NEXAFS. Essa ordenação parece ser resultado de interações interfaciais mais fortes, promovidas pela rota de síntese *one-pot* utilizada para esta amostra. Essa interação aumentada também é sustentada pelos resultados de XPS, que revelam a formação de ligações C–S como consequência da interação entre o MoS₂ e GO.

Conforme mostrado na Tabela 10, o MG-1 apresenta o maior percentual atômico relacionada a essa ligação, reforçando a evidência de uma interação interfacial mais eficaz, que pode contribuir para a maior organização estrutural nesse nanocompósito. Além disso, como demonstrado pelos resultados de XPS, a ligação C–S também é detectada na amostra MG-2, embora com um percentual atômico aproximadamente metade daquele observado no MG-1.

Em contraste, essa ligação está ausente na amostra MG-3, sugerindo que uma interação interfacial menos eficaz entre os componentes se reflete diretamente no grau de organização estrutural dos nanocompósitos, que é menor nas amostras MG-2 e MG-3. Esse comportamento pode ser atribuído tanto às rotas sintéticas empregadas quanto à eficiência da interação entre MoS₂ e GO em cada rota.

Essa organização aprimorada tem implicações diretas nas propriedades anisotrópicas do material, que podem ser otimizadas para diversas aplicações tecnológicas.

6 CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS FUTURAS

6.1 Conclusões

Para os filmes finos de nanocompósitos de MoS₂/PANI, os resultados de XPS, REELS, SINS e NEXAFS demonstraram que tanto o tipo de ácido empregado quanto o pH exercem papel determinante na dopagem, na organização das cadeias poliméricas e na interação entre os materiais. Observou-se maior nível de dopagem nos nanocompósitos em relação à PANI pura, atribuída à organização estrutural induzida pelo MoS₂. No conjunto de amostras recém-preparadas, observou-se a formação de ligações C–S no filme MP-C0, indicando forte interação entre os materiais. Após o envelhecimento, alterações nos espectros de XPS sugeriram a ocorrência de desprotonação da PANI, acompanhada pelo aumento de ligações C–S no filme MP-C0 e pelo surgimento dessas ligações nos demais nanocompósitos, o que indica intensificação da interação entre MoS₂ e PANI.

Os resultados evidenciaram que tanto o tipo de ácido quanto a presença de MoS₂ influenciam nas propriedades eletrônicas do material, uma vez que foi observada uma redução da energia de *gap* nos nanocompósitos em comparação à PANI pura, com os menores valores observados para os nanocompósitos sintetizados em meio de ácido sulfúrico.

Observou-se ainda que o pH e o tipo de ácido têm influência na organização das cadeias poliméricas e na formação de domínios reticulados. Os filmes preparados em pH 1 apresentaram morfologia mais contínua e homogênea, com placas poliméricas de menor rugosidade e menor agregação entre fibras, enquanto os filmes sintetizados em pH 0 exibiram maiores aglomerados poliméricos e distintos padrões de interação com o MoS₂.

As variações observadas na organização dos filmes evidenciam que a orientação molecular é fortemente influenciada pelas condições de síntese e deposição. Os filmes analisados, em sua maioria, não apresentam dicroísmo, sendo predominantemente desordenados. A exceção foi o filme MP-S0, cuja intensidade das transições variou com os diferentes ângulos de incidência do feixe, indicando cadeias poliméricas orientadas paralelas ao plano do substrato. Essa maior organização foi associada à maior concentração de MoS₂ nesses nanocompósitos.

Nos filmes de MoS₂/GO, produzidos pelas rotas *one-pot*, *two-step* e camada por camada, os resultados de XPS mostraram-se novamente fundamentais na determinação da composição química, bem como dos diferentes estados de oxidação das espécies presentes na superfície dos filmes. As análises revelaram maior interação entre os materiais nas amostras MG-1 e MG-2, evidenciada pela presença de ligações C-S, ausentes nos filmes MG-3 e no MoS₂ puro. Os espectros de XPS também indicaram a presença de óxidos de valência mista, bem como de MoO₃, em todas as amostras, porém em maior quantidade nas amostras MG-1 e MG-2, reforçando, mais uma vez, a maior interação entre os diferentes componentes nesses nanocompósitos.

A técnica de SINS permitiu identificar heterogeneidades químicas associadas às diferentes rotas sintéticas, indicando que os filmes obtidos pelas rotas *one-pot* e *two-step* apresentam maior semelhança com o GO puro, enquanto aqueles produzidos pela rota camada por camada exibem características mais próximas ao MoS₂. Além disso, a análise possibilitou a identificação de diferentes grupos funcionais relacionados ao GO, bem como permitiu estabelecer correlações diretas entre a morfologia e a composição química dos filmes.

Os espectros de NEXAFS, obtidos no modo TEY na borda L_{2,3} do enxofre, indicaram orientação preferencial das camadas de MoS₂ nos nanocompósitos, em contraste com o filme de MoS₂ puro, que não apresentou dicroísmo, evidenciando que houve interação entre os materiais e que o GO atua estabilizando as folhas de MoS₂. Dentre os nanocompósitos, o filme MG-1 apresentou o maior grau de organização, atribuído à maior interação entre os materiais na rota *one-pot*, em comparação às demais, o que ressalta o papel determinante do método de síntese na organização do filme.

Embora este trabalho não tenha abordado diretamente a aplicação dos materiais estudados, sua contribuição concentrou-se na caracterização avançada dos nanocompósitos, etapa fundamental para a compreensão das propriedades estruturais e eletrônicas que determinam suas possíveis aplicações. A partir dos resultados obtidos, dentre os nanocompósitos de MoS₂/PANI, o filme MP-S0 destacou-se pela maior organização molecular e interação interfacial, características relevantes para dispositivos de armazenamento de energia. De forma semelhante, dentre os nanocompósitos

de MoS₂/GO, o filme MG-1 sintetizado pela rota *one-pot* demonstrou o maior grau de interação entre os materiais e a melhor organização estrutural, configurando-se como o candidato mais promissor para aplicações em sensores eletroquímicos, eletrodos para células solares, catalisadores e eletrodos para baterias e supercapacitores. Dessa forma, este trabalho ressalta a relevância da caracterização detalhada de nanocompósitos à base de MoS₂ como etapa essencial para a compreensão de suas potenciais aplicações tecnológicas.

6.2 Perspectivas Futuras

Com o propósito de dar continuidade ao trabalho desenvolvido nesta tese, sugerem-se as seguintes etapas experimentais, organizadas de acordo com os diferentes conjuntos de amostras:

Para o conjunto de amostras MoS₂/PANI:

- Realizar medidas de NEXAFS no modo *fluorescence yield* na borda K do nitrogênio, com o objetivo de obter informações a nível de *bulk*.
- Realizar medidas de NEXAFS na borda L_{2,3} do enxofre nos modos *total electron yield* e *fluorescence yield*, visando avaliar a orientação das camadas de MoS₂.
- Aplicar a Espectroscopia de Fotoelétrons na Região do Ultravioleta para determinar a função trabalho, o HOMO e a banda de valência dos nanocompósitos MoS₂/PANI.
- Empregar a Espectroscopia Auger Ressonante em diferentes energias de fóton nas bordas de absorção do N1s e S2p, utilizando a metodologia *core-hole clock*, a fim de investigar a dinâmica de transferência de carga nesses materiais.

Para o conjunto de amostras MoS₂/GO:

- Realizar medidas de NEXAFS na borda K do carbono nos modos *total electron yield* e *fluorescence yield*, com o objetivo de obter informações sobre a orientação do GO.

- Realizar medidas de NEXAFS no modo *fluorescence yield* na borda L_{2,3} do enxofre, visando informações a nível de *bulk*.
- Aplicar a Espectroscopia de Fotoelétrons na Região do Ultravioleta para determinação da função trabalho, do HOMO e da banda de valência dos nanocompósitos MoS₂/GO.
- Utilizar a Espectroscopia Auger Ressonante em diferentes energias de fóton ao longo das bordas do C1s e S2p, conjuntamente com a metodologia *core-hole clock*, para aprofundar o entendimento do processo de transferência de carga nestes sistemas.

Para ambos os conjuntos de amostras:

- Construir o diagrama de energia característico dos nanocompósitos.

REFERÊNCIAS

ACIK, M. *et al.* The role of oxygen during thermal reduction of graphene oxide studied by infrared absorption spectroscopy. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 115, n. 40, p. 19761–19781, 2011.

ADERNE, R. E. *et al.* On the energy gap determination of organic optoelectronic materials: The case of porphyrin derivatives. **Materials Advances**, v. 3, n. 3, p. 1791–1803, 2022.

AFANASIEV, P.; LORENTZ, C. Oxidation of Nanodispersed MoS₂ in Ambient Air: The Products and the Mechanistic Steps. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 123, n. 12, p. 7486–7494, 2019.

AHMARUZZAMAN, M.; GADORE, V. MoS₂ based nanocomposites: An excellent material for energy and environmental applications. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 9, n. 5, p. 105836, 2021.

AKINWANDE, D.; PETRONE, N.; HONE, J. Two-dimensional flexible nanoelectronics. **Nature Communications**, v. 5, 2014.

ALKHOUZAAM, A. *et al.* Synthesis of graphene oxides particle of high oxidation degree using a modified Hummers method. **Ceramics International**, v. 46, n. 15, p. 23997–24007, 2020.

ALLAHBAKHSH, A.; HAGHIGHI, A. H.; SHEYDAEI, M. Poly(ethylene trisulfide)/graphene oxide nanocomposites: A study on interfacial interactions and thermal performance. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 128, n. 1, p. 427–442, 2017.

ANANTHARAJ, S. *et al.* π -stacking intercalation and reductant assisted stabilization of osmium organosol for catalysis and SERS applications. **RSC Advances**, v. 5, n. 16, p. 11850–11860, 2015.

ANEGBE, B. *et al.* Graphene oxide synthesis and applications in emerging contaminant removal: a comprehensive review. **Environmental Sciences Europe**, v. 36, n. 15, 2024.

BAIG, N. Two-dimensional nanomaterials: A critical review of recent progress, properties, applications, and future directions. **Composites Part A: Applied Science and Manufacturing**, v. 165, 2023.

BALTRUSAITIS, J. *et al.* Generalized molybdenum oxide surface chemical state XPS determination via informed amorphous sample model. **Applied Surface Science**, v. 326, p. 151–161, 30 jan. 2015.

BARCELOS, I. D. *et al.* Probing Polaritons in 2D Materials with Synchrotron Infrared Nanospectroscopy. **Advanced Optical Materials**, v. 8, n. 5, 1 mar. 2020.

BECHTEL, H. A. *et al.* Ultrabroadband infrared nanospectroscopic imaging. **Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America**, v. 111, n. 20, p. 7191–7196, 2014.

BEEMARAO, M. *et al.* Three-dimensional reduced graphene oxide anchored MoS₂@C core-shell nanoparticles as high performance materials in supercapacitor application. **Journal of Energy Storage**, v. 72, n. April, 2023.

BENSON, J. *et al.* Electrocatalytic Hydrogen Evolution Reaction on Edges of a Few Layer Molybdenum Disulfide Nanodots. **ACS Applied Materials and Interfaces**, v. 7, n. 25, p. 14113–14122, 2015.

BEYGISANGCHIN, M. *et al.* Preparations, Properties, and Applications of Polyaniline and Polyaniline Thin Films—A Review. **Polymers**, v. 13, n. 2003, 2021.

BHIMANAPATI, G. R. *et al.* Recent Advances in Two-Dimensional Materials beyond Graphene. **ACS Nano**, v. 9, n. 12, p. 11509–11539, 2015.

BHOWMIK, K. L. *et al.* Charge Transport through Polyaniline Incorporated Electrically Conducting Functional Paper. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 120, n. 11, 2016.

BISHNOI, P. *et al.* Advanced Synthesis and Fabrication Strategies for 2D Mesoporous Carbon Materials in Energy Storage and Conversion. **Advanced Energy and Sustainability Research**, 2025.

BISSESSUR, R. *et al.* Encapsulation of Polymers into MoS₂ and Metal to Insulator Transition in Metastable MoS₂. **Journal of the Chemical Society, Chemical Communications**, p. 1582–1585, 1993.

BOYER, M. I. *et al.* Vibrational analysis of polyaniline: A model compound approach. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 102, n. 38, p. 7382–7392, 1998.

BRODIE, B. C. On the atomic weight of graphite. **Philosophical transactions of the Royal Society of London**, v. 149, p. 249–259, 1859.

BRUSKO, V. *et al.* Unraveling the infrared spectrum of graphene oxide. **Carbon**, v. 229, p. 119507, 1 out. 2024.

BULUSHEVA, L. G. *et al.* Electronic state of polyaniline deposited on carbon nanotube or ordered mesoporous carbon templates. **Physica Status Solidi (B) Basic Research**, v. 248, n. 11, p. 2484–2487, 2011.

CALDONA, E. B. *et al.* Novel anti-corrosion coatings from rubber-modified polybenzoxazine-based polyaniline composites. **Applied Surface Science**, v. 422, p. 162–171, 2017.

CEBALLOS-ALVAREZ, C. *et al.* Influence of Graphene Oxide on Mechanical and Morphological Properties of Nafion® Membranes. **Nanomaterials**, v. 15, p. 1–19, 2025.

CHAL, P.; SHITA, A.; NANDI, A. K. Dye-sensitized solar cell from a new organic n-type semiconductor/polyaniline composite: insight from impedance spectroscopy. **Journal of Materials Chemistry C**, v. 4, n. 2, 2016.

CHALMPES, N. *et al.* Enhanced Yield and Compatibility of Exfoliated MoS₂ through Iodine-Assisted Thermal Treatment of Powders. **Advanced Functional Materials**, p. 1–11, 2025.

CHANG, C. *et al.* Recent Progress on Two-Dimensional Materials. **Chinese Journal of Inorganic Chemistry**, v. 37, n. 12, p. 1–151, 2021.

CHASTAIN, J.; KING JR., R. C. **X-ray photoelectron spectroscopy (XPS).**

CHRISTIE, A. B. **X-ray photoelectron spectroscopy. Methods of surface analysis.**

CISZEWSKI, M.; MIANOWSKI, A.; NAWRAT, G. Preparation and electrochemical properties of sodium-reduced graphene oxide. **Journal of Materials Science: Materials in Electronics**, v. 24, n. 9, p. 3382–3386, 1 set. 2013.

COATES, J. **Interpretation of Infrared Spectra, A Practical Approach**, 2006. (Nota técnica).

DAI, J. *et al.* A facile strategy for tailoring polyaniline by MoS₂ nanosheets to obtain excellent electrochemical properties. **Electrochimica Acta**, v. 378, p. 138149, 2021.

DANUSHIKA, G.; YAP, P. L.; LOSIC, D. Quantifying the Epoxide Group and Epoxide Index in Graphene Oxide by Catalyst-Assisted Acid Titration. **Analytical Chemistry**, v. 96, 2024.

DAS, S. *et al.* Conductive MoS₂ Quantum Dot/Polyaniline Aerogel for Enhanced Electrocatalytic Hydrogen Evolution and Photoresponse Properties. **ACS Applied Nano Materials**, v. 1, n. 5, p. 2306–2316, 25 maio 2018.

DATSYUK, V. *et al.* Chemical oxidation of multiwalled carbon nanotubes. **Carbon**, v. 46, n. 6, p. 833–840, 2008.

DENG, H. *et al.* Aniline oligomer-assisted exfoliation of MoS₂ nanosheets for high-performance room-temperature NO₂ gas sensing. **Ceramics International**, v. 50, n. 6, p. 9332–9343, 2024.

DENG, J. *et al.* Electrochemical capacity fading of polyaniline electrode in supercapacitor: An XPS analysis. **Progress in Natural Science: Materials International**, v. 27, n. 2, p. 257–260, 2017.

DHAWALE, D. S.; VINU, A.; LOKHANDE, C. D. Stable nanostructured polyaniline electrode for supercapacitor application. **Electrochimica Acta**, v. 56, p. 9482–9487, 2011.

DOMINGUES, S. H. *et al.* Transparent and conductive thin films of

graphene/polyaniline nanocomposites prepared through interfacial polymerization. **Chemical Communications**, v. 47, n. 9, p. 2592–2594, 2011.

EINSTEIN, A. Concerning an heuristic point of view toward the emission and transformation of light. **American Journal of Physics**, v. 33, n. 5, 1905.

EL-SHAFAI, N. M. *et al.* A unique engineering building of nanoelectrodes based on titanium and metal oxides nanoparticles captured on graphene oxide surface for supercapacitors and energy storage. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 939, p. 168685, 2023.

FERREIRA, C. M.; RAMOS, M. K.; ZARBIN, A. J. G. Metal Cation-Modified Graphene Oxide as Precursor for Advanced Materials: Thin Films of Graphene/Prussian Blue Analogues. **European Journal of Inorganic Chemistry**, v. 2021, n. 33, p. 3373–3384, 2021.

FREITAS, R. O. *et al.* Low-aberration beamline optics for synchrotron infrared nanospectroscopy. **Optics Express**, v. 26, n. 9, p. 11238, 2018.

GAO, Q. *et al.* High-Efficiency Graphene-Oxide/Silicon Solar Cells with an Organic-Passivated Interface. **Advanced Materials Interfaces**, v. 9, n. 24, p. 1–7, 2022.

GEORGE, S. J. *et al.* Molybdenum X-ray absorption edges from 200 to 20,000 eV: The benefits of soft X-ray spectroscopy for chemical speciation. **Journal of Inorganic Biochemistry**, v. 103, n. 2, p. 157–167, 2009.

GHALEGHAFI, E.; RAHMANI, M. B. Exploring different routes for the synthesis of 2D MoS₂/1D PANI nanocomposites and investigating their electrical properties. **Physica E: Low-Dimensional Systems and Nanostructures**, v. 138, 2022.

GOLCZAK, S. *et al.* Comparative XPS surface study of polyaniline thin films. **Solid State Ionics**, v. 179, p. 2234–2239, 2008.

GONÇALVES, J. V. *et al.* Interfacial Synthesis of Polyaniline / MoS₂ Nanocomposite Thin Films for Transparent Supercapacitors. **ACS Omega**, v. 10, n. 22, p. 23514–23527, 2025.

GOSAI, A. *et al.* Application of functionalized graphene oxide based biosensors for health monitoring: Simple graphene derivatives to 3D printed platforms. **Biosensors**, v. 11, n. 10, 2021.

GOVYADINOV, A. A. *et al.* Quantitative measurement of local infrared absorption and dielectric function with tip-enhanced near-field microscopy. **Journal of Physical Chemistry Letters**, v. 4, n. 9, p. 1526–1531, 2013.

GREY, L. H.; NIE, H. Y.; BIESINGER, M. C. Defining the nature of adventitious carbon and improving its merit as a charge correction reference for XPS. **Applied Surface Science**, v. 653, n. August 2023, p. 159319, 2024.

HAO, X. *et al.* Metallothermic-synchronous construction of compact dual-two-dimensional MoS₂ -graphene composites for high-capacity lithium storage. **Nano Energy**, v. 103, 2022.

HE, D. *et al.* Mechanism of a green graphene oxide reduction with reusable potassium carbonate. **RSC Advances**, v. 5, n. 16, p. 11966–11972, 20 Jan. 2015.

HELLMANN, T. *et al.* Preparation and characterization of polythiophene/gold nanoparticles/carbon nanotubes nanocomposites thin films: Spectroscopy and morphology. **Materials Today Communications**, v. 33, n. August, p. 104314, 2022.

HENNIG, C.; HALLMEIER, K. H.; SZARGAN, R. XANES investigation of chemical states of nitrogen in polyaniline. **Synthetic Metals**, v. 92, n. 2, p. 161–166, 1998.

HENZLER, M.; GÖPEL, W. **Oberflächenphysik des Festkörpers**. Teubner, 1991.

HOU, Z. *et al.* Comparison of the electrochemical performance of self-cross-linked and free-standing polyaniline electrodes. **Journal of Materials Science**, v. 56, n. 32, p. 18116–18125, 2021.

HUANG, K. J. *et al.* Synthesis of polyaniline/2-dimensional graphene analog MoS₂ composites for high-performance supercapacitor. **Electrochimica Acta**,

v. 109, p. 587–594, 2013.

HUMMERS, W. S.; OFFEMAN, R. E. Preparation of Graphitic Oxide. **Journal of the American Chemical Society**, v. 80, n. 6, p. 1339, 1958.

IMAMURA, G. *et al.* Graphene oxide as a sensing material for gas detection based on nanomechanical sensors in the static mode. **Chemosensors**, v. 8, n. 3, p. 1–17, 2020.

IZUMI, C. M. S. *et al.* Spectroscopic characterization of polyaniline doped with transition metal salts. **Synthetic Metals**, v. 156, n. 9–10, p. 654–663, 5 maio 2006.

JOSEPH, A. *et al.* A review on tailoring the corrosion and oxidation properties of MoS₂-based coatings. **Journal of Materials Chemistry A**, v. 11, n. 7, p. 3172–3209, 2023.

KANG, Y. M. *et al.* Battery technology and sustainable energy storage and conversion as a new energy resource replacing fossil fuels. **Battery Energy**, v. 1, n. 1, p. 1–2, 2022.

KATO, K. *et al.* Multifunctional H_xMoO_{3-y}-MoO₂/Carbon Composite Particles for Water Remediation. **ACS Applied Materials and Interfaces**, v. 16, p. 65970–65983, 2024.

KAUSHIK, P. *et al.* Progress in synthesis and applications of Polyaniline-Coated Nanocomposites: A comprehensive review. **European Polymer Journal**, v. 221, n. September, 2024.

KAYYALHA, M. *et al.* Gate-tunable and thickness-dependent electronic and thermoelectric transport in few-layer MoS₂. **Journal of Applied Physics**, v. 120, n. 13, 2016.

KELLENBERGE, ANDREA; DMITRIEVA, EVGENIA; DUNSCH, L. The stabilization of charged states at phenazine-like units in polyaniline under p-doping: an in situ ATR-FTIR spectroelectrochemical study. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 13, p. 3411–3420, 2011.

KIM, J. H.; SUNG, H.; LEE, G. H. Phase Engineering of Two-Dimensional

Transition Metal Dichalcogenides. **Small Science**, v. 4, n. 1, 2024.

KLASSEN, S. The Photoelectric Effect: Reconstructing the Story for the Physics Classroom. **Science and Education**, v. 20, n. 7, p. 719–731, 2011.

KORENT, A.; SODERŽNIK, K. Ž.; ROŽMAN, K. Ž. In-Situ Spectroelectrochemical Study of Conductive Polyaniline Forms for Sensor Applications. v. 56, n. 1, 2020.

KORUCU, H. *et al.* The detailed Characterization of graphene oxide. **Chemical Papers**, v. 77, n. 10, p. 5787–5806, 2023.

KRBAL, M. *et al.* Formation of oriented layered MoS₂ from amorphous thin film revealed by polarized x-ray absorption spectroscopy. **Applied Physics Letters**, v. 121, n. 19, 7 nov. 2022.

KRISHNAN, U. *et al.* A synoptic review of MoS₂: Synthesis to applications. **Superlattices and Microstructures**, v. 128, p. 274–297, 2019.

KUTTAN, S. S. *et al.* Modulating Electrochemical Performance of Interfacially Polymerized, MoS₂ Decorated Polyaniline Composites for Electrochemical Capacitor Applications. **ACS Applied Energy Materials**, v. 5, n. 7, p. 8510–8525, 2022.

LAVIN-LOPEZ, M. D. P. *et al.* Influence of different improved hummers method modifications on the characteristics of graphite oxide in order to make a more easily scalable method. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 55, n. 50, p. 12836–12847, 2016.

LECHNER, K. Synchrotron Radiation. *In: Classical Electrodynamics*. Springer, Cham, 2018. .

LEE, J. *et al.* Quantification of doping state of redox sensitive nanoparticles for probing the invasiveness of cancer cells using surface enhanced Raman scattering. **Materials Today Bio**, v. 14, n. January, p. 100241, 2022.

LI, F. *et al.* Graphene oxide: A promising nanomaterial for energy and environmental applications. **Nano Energy**, v. 16, p. 488–515, 2015.

LI, X. *et al.* A high-sensitivity MoS₂/graphene oxide nanocomposite humidity sensor based on surface acoustic wave. **Sensors and Actuators A: Physical**, v. 341, 2022.

LIANGA, Z. *et al.* A review on 2D MoS₂ cocatalysts in photocatalytic H₂ production. **Journal of Materials Science & Technology**, v. 56, p. 89–121, 2020.

LIAO, G.; LI, Q.; XU, Z. The chemical modification of polyaniline with enhanced properties: A review. **Progress in Organic Coatings**, v. 126, p. 35–43, 1 jan. 2019.

LIU, C. *et al.* MoS₂/graphene composites: Fabrication and electrochemical energy storage. **Energy Storage Materials**, v. 33, n. April, p. 470–502, 2020.

LIU, H. *et al.* 3d transition metal coordination on monolayer MoS₂: a facile doping method to functionalize surfaces. **Nanoscale**, v. 14, n. 30, p. 10801–10815, 4 ago. 2022.

LIU, W.; SPERANZA, G. Tuning the Oxygen Content of Reduced Graphene Oxide and Effects on Its Properties. **ACS Omega**, v. 6, p. 6195–6205, 2021.

LNLS. **Como funciona o Sirius.** Disponível em: <<https://lnls.cnpem.br/sirius/como-funciona-o-sirius/>>. Acesso em: 18 set. 2025.

LNLS. **PROJETO SIRIUS: A NOVA FONTE DE LUZ SÍNCROTRON BRASILEIRA.** LNLS, 2014.

LOHRASBI, MEHDI; HEDAYAT, NADER; CHUANG, S. S. C. In-Situ Infrared Study of the Synthesis of Polyaniline Under Acid and Neutral pH. **Top Catal**, v. 57, p. 1570–1575, 2014.

LONG, L. N. *et al.* Controllable synthesis of MoS₂/graphene low-dimensional nanocomposites and their electrical properties. **Applied Surface Science**, v. 504, n. October 2019, p. 144193, 2020.

LONG, M. *et al.* Origin of visible light photoactivity of reduced graphene oxide/TiO₂ by in situ hydrothermal growth of undergrown TiO₂ with graphene oxide. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 117, n. 32, p. 16734–16741, 2013.

LOPEZ-SANCHEZ, O. *et al.* Ultrasensitive photodetectors based on monolayer MoS₂. **Nature Nanotechnology**, v. 8, n. 7, p. 497–501, 2013.

LUO, L. *et al.* PPy/PANI@MoS₂ Composites with a Dual-Channel Architecture for Advanced Asymmetric Supercapacitors. **ACS Applied Energy Materials**, v. 6, n. 11, p. 5940–5951, 2023.

MAITY, N.; MANDAL, A.; NANDI, A. K. High dielectric poly(vinylidene fluoride) nanocomposite films with MoS₂ using polyaniline interlinker via interfacial Interaction. **Journal of Materials Chemistry C**, v. 5, n. 46, p. 12121–12133, 2017.

MARIANO, L. C. *et al.* Electrical and morphological study of carbon nanotubes/polyaniline composite films: A model to explain different tunneling regimes induced by a vertical electric field. **Thin Solid Films**, v. 636, p. 314–324, 2017.

MARINOV, A. D. *et al.* Ex Situ Characterization of 1T/2H MoS₂ and Their Carbon Composites for Energy Applications, a Review. **ACS Nano**, v. 17, n. 6, p. 5163–5186, 2023.

MARSALA, V. *et al.* Structural, Morphological, and Antibacterial Attributes of Graphene Oxide Prepared by Hummers' and Brodie's Methods. **Molecules**, v. 30, n. 2, p. 1–19, 2025.

MASTEL, S. *et al.* Nanoscale-resolved chemical identification of thin organic films using infrared near-field spectroscopy and standard Fourier transform infrared references. **Applied Physics Letters**, v. 106, n. 2, 2015.

MATOS, C. F. DE *et al.* Graphene oxide as a surfactant in the nanostructuring of a conduction polymer: Effect on the electronic structure, chain orientation, and charge transfer dynamics. **Organic Electronics**, v. 75, n. July, p. 105440, 2019.

MAX IV. **Soft X-ray absorption.** Disponível em: <<https://www.maxiv.lu.se/beamlines-accelerators/beamlines/flexpes/science-at-flexpes/soft-x-ray-absorption/>>. Acesso em: 23 set. 2025.

MEHL, H. *et al.* Efeito da variação de parâmetros reacionais na preparação de grafeno via oxidação e redução do grafite. **Química Nova**, v. 37, n. 10, p. 1639–1645, 2014.

MISHRA, P. K. *et al.* A critical review on recent progress on nanostructured polyaniline (PANI) based sensors for various toxic gases: Challenges, applications, and future prospects. **Microchemical Journal**, v. 208, 2025.

MORÁVKOVÁ, Z.; BOBER, P. Writing in a Polyaniline Film with Laser Beam and Stability of the Record: A Raman Spectroscopy Study. **International Journal of Polymer Science**, 2018.

MORÁVKOVÁ, Z.; ŠEDENKOVÁ, I.; BOBER, P. The first stages of chemical and electrochemical aniline oxidation-spectroscopic comparative study. **Applied Sciences (Switzerland)**, v. 10, n. 6, p. 26–28, 2020.

MOREIRA, V. R. *et al.* Graphene oxide in the remediation of norfloxacin from aqueous matrix: simultaneous adsorption and degradation process. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 27, p. 34513–34528, 2020.

MÜLLER, K. *et al.* Review on the Processing and Properties of Polymer Nanocomposites and Nanocoatings and Their Applications in the Packaging , Automotive and Solar Energy Fields. **nanomaterials**, v. 7, n. 4, 2017.

NAGAOKA, D. A.; GRASSESCHI, D.; DOMINGUES, S. H. Can reduced graphene oxide look like few-layer pristine graphene? **Diamond and Related Materials**, v. 120, n. September, 2021.

NEFEDOV, A.; WÖLL, C. Advanced applications of NEXAFS spectroscopy for functionalized surfaces. *In*: BRACCO, G.; HOLST, B. (Eds.). . **Surface science techniques**. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2013. p. 277–303.

NIAZ, N. A. *et al.* Improved structural, electronic, and electrochemical properties of MoS₂/graphene oxide composite for Li-ion batteries applications. **Journal of Materials Science: Materials in Electronics**, v. 34, 2023.

NIKITINA, A. A. *et al.* Layered nanomaterials for renewable energy generation

and storage. **Materials Advances**, v. 5, n. 2, p. 394–408, 2023.

NOVOSELOV, K. S. *et al.* Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films. **SCIENCE**, v. 306, n. 5696, p. 666–669, 2004.

OKAFOR, O. B. *et al.* Review of advances in improving thermal, mechanical and electrochemical properties of polyaniline composite for supercapacitor application. **Polymer Bulletin**, v. 81, p. 189–246, 2024.

OLIVEIRA, A. M. L. *et al.* Graphene Oxide Thin Films with Drug Delivery Function. **Nanomaterials**, v. 12, n. 7, p. 1–20, 2022.

OLIVEIRA JR, Z. T.; SANTOS, M. C. Relative stability of polarons and bipolarons in emeraldine oligomers : a quantum chemical study. v. 114, p. 49–53, 2000.

OMANOVIĆ-MIKLIČANIN, E. *et al.* Nanocomposites: a brief review. **Health and Technology**, v. 10, p. 51–59, 2020.

OZBAY, S.; KORKUT, I.; ERDEN, F. The relationships between surface and electrical properties of CSA doped PANI films. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 667, n. March, p. 131381, 2023.

PARANGUSAN, H. *et al.* Comparative Study on Gas-Sensing Properties of 2D (MoS₂, WS₂)/PANI Nanocomposites-Based Sensor. **Nanomaterials**, v. 12, p. 1–14, 2022.

PARIJA, A. *et al.* Mapping Catalytically Relevant Edge Electronic States of MoS₂. **ACS Central Science**, v. 4, n. 4, p. 493–503, 2018.

PATIL, U. M. *et al.* Fabrication of ultra-high energy and power asymmetric supercapacitors based on hybrid 2D MoS₂/graphene oxide composite electrodes: A binder-free approach. **RSC Advances**, v. 6, n. 49, p. 43261–43271, 2016.

PENG, J.; WENG, J. Enhanced peroxidase-like activity of MoS₂/graphene oxide hybrid with light irradiation for glucose detection. **Biosensors and Bioelectronics**, v. 89, p. 652–658, 2017.

PODDAR, A. K.; PATEL, S. S.; PATEL, H. D. Synthesis, characterization and applications of conductive polymers: A brief review. **Polymers for Advanced Technologies**, v. 32, n. 12, p. 4616–4641, 1 dez. 2021.

PRABHU, R. *et al.* Polyaniline-fly ash nanocomposites synthesized via emulsion polymerization: Physicochemical, thermal and dielectric properties. **Materials Science for Energy Technologies**, v. 4, p. 107–112, 2021.

PRASANNA, A. E. P. *et al.* Investigation on zinc oxide nanoparticle incorporated polyaniline nano composites for solar cell applications. **Materials Today: Proceedings**, v. 48, 2022.

PUGLIERI, T. *et al.* Nanoespectroscopia De Absorção De Radiação Síncrotron No Infravermelho Para Nanoespeiação De Produtos De Corrosão Metálica. **Química Nova**, v. 42, n. 9, p. 1050–1055, 2019.

QI, F. *et al.* Polyaniline Protrusions on MoS₂ Nanosheets for PVDF Scaffolds with Improved Electrical Stimulation. **ACS Applied Nano Materials**, v. 4, n. 12, 2021.

QIAO, J. *et al.* Electrochemical properties of aluminum ion batteries with emeraldine base polyaniline as cathode material. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 929, n. December 2022, p. 117102, 2023.

RANI, D.; KUMARA, A. V.; SRINIVASAN, S. Electrochemical Soft Actuator: Deciphering the Difference in the Characteristics of Polaronic and Bipolaronic Forms of Polyaniline. **Langmuir**, v. 38, n. 31, 2022.

RAO, V. J. *et al.* AFM-IR and IR-SNOM for the Characterization of Small Molecule Organic Semiconductors. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 124, n. 9, p. 5331–5344, 2020.

RASMUSSEN, S. C. The Early History of Polyaniline: Discovery and Origins. **Substantia**, v. 1, n. 2, p. 99–109, 2017.

RASMUSSEN, S. C. The Early History of Polyaniline II: Elucidation of Structure and Redox States. **An International Journal of the History of Chemistry**, v. 6, n. 1, p. 107–119, 2022.

REN, Y. *et al.* Online tracking of the thermal reduction of graphene oxide by two-dimensional correlation infrared spectroscopy. **Vibrational Spectroscopy**, v. 96, p. 32–45, 2018.

REZA, M. *et al.* Variation of Ammonium Persulfate Concentration Determines Particle Morphology and Electrical Conductivity in HCl Doped Polyaniline. **IOP Conference Series: Materials Science and Engineering**, v. 599, n. 1, 2019.

ROBINSON, A. L. History of Synchrotron Radiation. **Synchrotron Radiation News**, v. 28, n. 4, p. 4–9, 2015.

ROCHA-ORTIZ, G. *et al.* Innovative dielectric polyaniline composites for performance triboelectric nanogenerators. **Journal of Solid State Electrochemistry**, n. 0123456789, 2024.

SALVATIERRA, R. V. **Nanocompósitos de Polianilina e Nanotubos de Carbono obtidos por Polimerização Interfacial.**

SALVATIERRA, R. V. *et al.* Carbon nanotube/polyaniline nanocomposites: Electronic structure, doping level and morphology investigations. **Synthetic Metals**, v. 203, p. 16–21, 2015.

SALVATIERRA, R. V.; OLIVEIRA, M. M.; ZARBIN, A. J. G. One-pot synthesis and processing of transparent, conducting, and freestanding carbon nanotubes/polyaniline composite films. **Chemistry of Materials**, v. 22, n. 18, p. 5222–5234, 2010.

SAMADI, A. *et al.* Polyaniline-based adsorbents for aqueous pollutants removal: A review. **Chemical Engineering Journal**, v. 418, n. March, p. 129425, 2021.

SANTOS, T. M. *et al.* Synchrotron infrared nanospectroscopy in fourth-generation storage rings. **J. Synchrotron Rad**, v. 31, p. 547–556, 2024.

SANTOS, Y. H. *et al.* Neighboring Effects on the Selective Bifunctionalization of Graphene Oxide for Nanocatalytic Organophosphate Neutralization. **ACS Applied Nano Materials**, v. 5, n. 5, p. 6001–6012, 27 maio 2022.

SASIKANTH, G.; SUBRAMANYAM, B. V. R. S.; RADHAKRISHNAN, T. P. Efficient Humidity Sensing and Stable Moisture Energy Generation with

Polyaniline Emeraldine Base – Poly(sodium4-styrenesulfonate) Thin Film. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 128, n. 26, 2024.

SCHMIDT, A. *et al.* Molybdenum-based materials/carbon nanotubes nanocomposites prepared as thin and transparent films for aqueous K-ion batteries. **Electrochimica Acta**, v. 387, p. 138500, 2021.

SCHMIDT, A.; PEREIRA, A. F.; ZARBIN, A. J. G. Tailored Nanoarchitectures: MoS₂/Graphene and MoS₂/Graphene Oxide Thin Films via Liquid-Liquid Interfacial Route. **Chemistry - An Asian Journal**, v. 6, p. 3393–3400, 2024.

SCHMIDT, A.; ZARBIN, A. J. G. Molybdenum-based two-dimensional materials: Synthesis, dispersion, exfoliation and thin film deposition. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 554, p. 80–90, 2019.

SEDENKOVÁ, I.; TRCHOVÁ, M.; STEJSKAL, J. Thermal degradation of polyaniline films prepared in solutions of strong and weak acids and in water – FTIR and Raman spectroscopic studies. **Polymer Degradation and Stability**, v. 93, p. 2147–2157, 2008.

SHAO, M. *et al.* High-Performance Biodegradable Energy Storage Devices Enabled by Heterostructured MoO₃–MoS₂ Composites. **Small**, v. 19, n. 10, p. 2205529, 1 mar. 2023.

SHARMA, N. *et al.* A review on polyaniline and its composites: from synthesis to properties and progressive applications. **Journal of Materials Science**, v. 59, n. 15, p. 6206–6244, 2024.

SHI, Z.-T. *et al.* Chemical vapor deposition growth and transport properties of MoS₂–2H thin layers using molybdenum and sulfur as precursors. **Rare Metals**, v. 41, n. 10, p. 3574–3578, 2022.

SINGH, A.; CHAUHAN, P. 2D MoS₂ Nanosheets-PANI Derived Nanojunctions for Highly Responsive and Energy-Efficient Metal-Semiconductor-Metal Photodetectors. **ACS Applied Nano Materials**, 2024.

SONI, A. *et al.* Highly efficient Polyaniline-MoS₂ hybrid nanostructures based biosensor for cancer biomarker detection. **Analytica Chimica Acta**, v. 1055, p.

26–35, 9 maio 2019.

STAUDENMAIER, L. Verfahren zur Darstellung der Graphitsäure. **Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft**, v. 31, p. 1481–1487, 1898.

STÖHR, J. **NEXAFS Spectroscopy**. Berlin.

SUENDO, V. *et al.* Effect of face-to-face and side-to-side interchain interactions on the electron transport in emeraldine salt polyaniline. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 23, n. 12, p. 7190–7199, 2021.

SUN, Y. *et al.* Investigation into the roles of different oxygen species in toluene oxidation over manganese-supported platinum catalysts. **Molecular Catalysis**, v. 507, n. April, p. 111569, 2021.

SYUGAEV, A. V.; MARATKANOVA, A. N.; SMIRNOV, D. A. Polyaniline films electrodeposited on iron from oxalic acid solution: linear dichroism of X-ray absorption and molecular arrangement. **Journal of Solid State Electrochemistry**, v. 23, n. 1, p. 179–185, 2019.

TAHMASEBI, N.; KHALILDASHTI, M. Synthesis of MoO_x nanostructures with the assistance of polymeric surfactants for dye removal from water. **Korean Journal of Chemical Engineering**, v. 37, n. 3, p. 448–455, 2020.

THANPITCHA, T. *et al.* Preparation and characterization of polyaniline/chitosan blend film. **Carbohydrate Polymers**, v. 64, n. 4, p. 560–568, 2006.

THOMAS, N. *et al.* 2D MoS₂: structure, mechanisms, and photocatalytic applications. **materials today sustainability**, v. 13, 2021.

TOMAR, R. *et al.* Probing Sulfur Vacancies in CVD-Grown Monolayer MoS₂ on SiO₂/Si in the Temperature Range 750–900°C. **Journal of Electronic Materials**, v. 52, n. 8, p. 5513–5520, 2023.

TURE, S. A. *et al.* Synthesis and fluorescence sensing of energetic materials using benzenesulfonic acid-doped polyaniline. **J Mater Sci: Mater Electron**, v. 33, p. 8551–8565, 2022.

VALENTINI, F. *et al.* Highly selective detection of epinephrine at oxidized

single-wall carbon nanohorns modified screen printed electrodes (SPEs). **Biosensors and Bioelectronics**, v. 59, p. 94–98, 2014.

VELICKY, M. *et al.* Photoelectrochemistry of Pristine Mono- and Few-Layer MoS₂. **Nano Letters**, v. 16, n. 3, 2016.

WAIJHA *et al.* Investigating the structural, morphological, optical, and electrical properties of MoS₂ nanostructures with PANI integration. **Materials Science and Engineering: B**, v. 307, p. 117542, 2024.

WANG, H. W.; SKELDON, P.; THOMPSON, G. E. XPS studies of MoS₂ formation from ammonium tetrathiomolybdate solutions. **Surface and Coatings Technology**, v. 91, 1997.

WANG, K.; PAULUS, B. Toward a Comprehensive Understanding of Oxygen on MoS₂: From Reaction to Optical Properties. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 125, n. 35, p. 19544–19550, 9 set. 2021.

WANG, M. *et al.* Accurate electrochemical paracetamol sensor for drug control through catalytic roles of single Fe atoms. **Rare Metals**, 2025.

WANG, X. *et al.* Review on Carbon/Polyaniline Hybrids: Design and Synthesis for Supercapacitor. **Molecules**, v. 24, p. 2263, 2019.

WEN, J. *et al.* Recent progress in polyaniline-based chemiresistive flexible gas sensors: design, nanostructures, and composite materials. **Journal of Materials Chemistry A**, v. 12, n. 11, p. 6190–6210, 2024.

XPS and UPS Background. Disponível em: <<https://grimmgroup.net/research/xps/background/>>. Acesso em: 16 set. 2025.

XU, L.; TETREAULT, A. R.; POPE, M. A. Chemical Insights into the Rapid, Light-Induced Auto-Oxidation of Molybdenum Disulfide Aqueous Dispersions. **Chemistry of Materials**, v. 32, n. 1, p. 148–156, 2020.

XU, M. *et al.* Graphene-like two-dimensional materials. **Chemical Reviews**, v. 113, n. 5, p. 3766–3798, 2013.

YANG, C. *et al.* Two-dimensional layered organic hybrid selenidostannate

coupled with polyaniline for high efficient photocatalytic Cr(VI) reduction. **Chemical Engineering Journal**, v. 467, n. March, p. 143511, 2023.

YOUSEF VAND, M. *et al.* Magnetic NiFe thin films composing MoS₂ nanostructures for spintronic application. **Scientific Reports**, v. 12, n. 1, p. 1–7, 2022.

YU, B. *et al.* Functionalized graphene oxide/phosphoramidate oligomer hybrids flame retardant prepared via in situ polymerization for improving the fire safety of polypropylene. **RSC Advances**, v. 4, n. 60, p. 31782–31794, 2014.

YU, J. *et al.* MoO₃ with the Synergistic Effect of Sulfur Doping and Oxygen Vacancies: The Influence of S Doping on the Structure, Morphology, and Optoelectronic Properties. **Nanomaterials**, v. 14, p. 1–12, 12 jul. 2024.

ZAABAA, N. I. *et al.* Synthesis of Graphene Oxide using Modified Hummers Method: Solvent Influence. **Procedia Engineering**, v. 184, p. 469–477, 2017.

ZARBIN, A. J. G. Liquid-liquid interfaces: A unique and advantageous environment to prepare and process thin films of complex materials. **Materials Horizons**, v. 8, n. 5, p. 1409–1432, 2021.

ZHAN, C. *et al.* High-performance sodium-ion hybrid capacitors based on an interlayer-expanded MoS₂/rGO composite: surpassing the performance of lithium-ion capacitors in a uniform system. **NPG Asia Materials**, v. 10, n. 8, p. 775–787, 2018.

ZHANG, C. *et al.* Combined Effects of Functional Groups, Lattice Defects, and Edges in the Infrared Spectra of Graphene Oxide. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 119, n. 32, p. 18167–18176, 2015.

ZHANG, X. *et al.* Polyaniline-intercalated molybdenum disulfide composites for supercapacitors with high rate capability. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, v. 130, p. 84–92, 2019.

ZHOU, C. *et al.* Influence of acidic type on nanostructures and electrochemical performance of polyaniline for flexible supercapacitors and improved performance based on 3D honeycomb-like nanosheet by doping HPF₆ acid.

Electrochimica Acta, v. 390, p. 138818, 2021.

ZHOU, T. *et al.* Effective Adsorption/Reduction of Cr(VI) Oxyanion by Halloysite@Polyaniline Hybrid Nanotubes. **ACS Applied Materials and Interfaces**, v. 9, n. 7, p. 6030–6043, 2017.

ZOU, L. R.; SANG, D. D.; *et al.* Research progress of optoelectronic devices based on two-dimensional MoS₂ materials. **Rare Metals**, v. 42, n. 1, p. 17–38, 2023.

ZOU, L. R.; LYU, X. D.; *et al.* Two-dimensional MoS₂/diamond based heterojunctions for excellent optoelectronic devices: current situation and new perspectives. **Rare Metals**, v. 42, n. 10, p. 3201–3211, 2023.