U.PORTO

FACULDADE DE CIÊNCIAS
UNIVERSIDADE DO PORTO

Materiais híbridos funcionais baseados em cristais líquidos e nanomateriais 2D

Bruno da Silva Martins Loureiro

Mestrado em Química

Departamento de Química e Bioquímica

2022

Orientador

Eduardo Jorge Figueira Marques, Professor Associado, Faculdade de Ciências da Universidade do Porto

Coorientador

Bárbara Catarina Abreu Teixeira, Investigadora, Faculdade de Ciências da Universidade do Porto



Todas as correções determinadas pelo júri, e só essas, foram efetuadas.
O Presidente do Júri,

_____

Porto, _____ / _____ / _____

Declaração de Honra

Eu, Bruno da Silva Martins Loureiro, inscrito no Mestrado em Química da Faculdade de Ciências da Universidade do Porto declaro, nos termos do disposto na alínea a) do artigo 14.º do Código Ético de Conduta Académica da U.Porto, que o conteúdo da presente dissertação intitulada "Materiais híbridos funcionais baseados em cristais líquidos e nanomateriais 2D" reflete as perspetivas, o trabalho de investigação e as minhas interpretações no momento da sua entrega.

Ao entregar esta dissertação declaro, ainda, que o mesmo é resultado do meu próprio trabalho de investigação e contém contributos que não foram utilizados previamente noutros trabalhos apresentados a esta ou outra instituição.

Mais declaro que todas as referências a outros autores respeitam escrupulosamente as regras da atribuição, encontrando-se devidamente citadas no corpo do texto e identificadas na secção de referências bibliográficas. Não são divulgados na presente dissertação quaisquer conteúdos cuja reprodução esteja vedada por direitos de autor.

Tenho consciência de que a prática de plágio e auto-plágio constitui um ilícito académico.

Bruno da Silva Martins Loureiro

Porto, Portugal, 30 de setembro de 2022.

Agradecimentos

Meus agradecimentos vão para todas as pessoas que contribuíram para a realização desse projeto de Mestrado.

Primeiramente, gostaria de agradecer aos meus orientadores/professores: Eduardo Marques e Bárbara Abreu por terem permitido a realização do projeto junto ao seu grupo de investigação , além do tempo de ensino, orientação e apoio que foram fornecidos ao longo da execução do projeto.

Gostaria também de agradecer aos meus pais: Fernando e Nazaré Loureiro por todo apoio e carinho que me deram especialmente nos momentos mais difíceis, acreditando em mim sempre.

Por último, gostaria de agradecer ao meu irmão e melhor amigo Gabriel Loureiro, que foi a pessoa responsável por me inspirar a fazer o mestrado em Portugal, fazendo com que eu me desafie e melhore cada vez mais tanto pessoalmente, quanto profissionalmente.

Somente foi possível chegar tão longe, devido ao apoio dessas pessoas!

Abstract

One of the most significant challenges in the preparation of hybrid materials is to ensure the homogeneous dispersion of the inorganic nanomaterials in an organic matrix, so that they will not re-aggregate and their properties (electrical, thermal, optical, mechanical and catalytic, among others) can be exploited. Studies involving the development of hybrid materials based on liquid crystal matrices have emerged as a strategy to ascertain the dispersibility and stability of inorganic nanomaterials and, simultaneously, obtain new or improved properties. However, despite the interest raised in the scientific community, there are still few reported studies involving the incorporation of inorganic nanomaterials in liquid crystals.

Thus, this project had as one of its main goals to develop a robust methodology for preparing hybrids based on the incorporation of 2D nanomaterials, namely graphene and MoS_2, in liquid crystals (lyotropic and thermotropic). To obtain lyotropic liquid crystals the non-ionic block copolymer Pluronic® F127 and the anionic surfactant AOT were used as basic organic compounds, while to obtain the thermotropic liquid crystals the cationic surfactants gemini 12-s-12 (s = 2,6 and 12) and DDAB were used. The next step was the structural, morphological and phase behavior characterization of the various hybrids prepared, using several experimental techniques, such as ultrasonication, centrifugation, UV/VIS absorption spectroscopy, thermogravimetric analysis (TGA), differential scanning calorimetry (DSC), polarized light microscopy (PLM), scanning electron microscopy (SEM) and X-ray diffraction (XRD).

The results obtained by thermal analysis demonstrated the reproducibility of the method developed for the preparation of the hybrids, while the SEM and XRD data demonstrated the separation and incorporation of the 2D structures in the organic matrix. Furthermore, DSC and PLM results indicated that the presence of the nanomaterial (i) influences the lyotropic behavior of F127 and AOT, interfering with the formation of cubic phases, and (ii) affects the thermotropic behavior of the surfactants gemini 12-s-12 and DDAB, modifying the thermodynamic parameters associated with thermal phase transitions. The results further indicate that the studied effects are correlated with the content (mass fraction) of 2D nanomaterial present in the hybrid.

Key-words: Hybrid material, 2D inorganic nanomaterial, graphene, molybdenum disulfide and liquid crystals.

Resumo

Um dos grandes desafios na preparação de materiais híbridos consiste em garantir a dispersão homogénea de nanomateriais inorgânicos numa matriz orgânica, de forma a que os primeiros não se reagreguem e assim as suas propriedades (elétricas, térmicas, óticas, mecânicas e catalíticas, entre outras) possam ser exploradas no novo material. Os estudos envolvendo o desenvolvimento de materiais híbridos com base em matrizes de cristais líquidos têm surgido como estratégia para garantir a dispersibilidade e estabilidade dos nanomateriais inorgânicos e, simultaneamente, obter propriedades novas ou melhoradas. Todavia, apesar do interesse suscitado na comunidade científica, encontram-se ainda reportados poucos estudos envolvendo a incorporação de nanomateriais inorgânicos em cristais líquidos.

Deste modo, este projeto teve como um dos seus principais desafios e objetivos desenvolver uma metodologia robusta de preparação de híbridos baseados na incorporação de nanomateriais 2D, designadamente o grafeno e MoS_2 em cristais líquidos, quer liotrópicos, quer termotrópicos. Para obtenção das matrizes líquido-cristalinas liotrópicas foram usados como compostos orgânicos de base o copolímero de tribloco não-iónico Pluronic® F127 e o tensioativo aniónico AOT, enquanto para a obtenção de matrizes líquido-cristalinas termotrópicas foram usados os tensioativos catiónicos gemini 12-s-12 (s = 2, 6 e 12) e DDAB. O objetivo seguinte consistiu na caracterização estrutural, morfológica e de comportamento de fases dos diversos híbridos preparados, por recurso a várias técnicas experimentais, como ultrassonicação, centrifugação, espectroscopia de absorção UV/VIS, análise termogravimétrica (TGA), calorimetria diferencial de varrimento (DSC), microscopia de luz polarizada (PLM), microscopia eletrónica de varrimento (SEM) e difração de raios X (XRD).

Os resultados obtidos por análise térmica demonstraram a reprodutibilidade do método desenvolvido para preparação dos híbridos, enquanto os dados de SEM e XRD permitiram verificar a separação e incorporação das estruturas 2D na matriz orgânica. Além disso, os resultados de DSC e PLM indicaram que a presença do nanomaterial (i) influencia o comportamento liotrópico do F127 e do AOT, interferindo na formação das fases cúbicas, e (ii) afeta o comportamento termotrópico dos tensioativos gemini 12-s-12 e DDAB, modificando os parâmetros termodinâmicos associados às transições de fase térmicas. Os resultados indicam ainda que os efeitos estudados estão correlacionados com o teor (fração mássica) de nanomaterial 2D presente no híbrido.

Palavras-chave: materiais híbridos, nanomateriais inorgânicos 2D, grafeno, dissulfeto de molibdénio; cristais líquidos.

Índice

Lista de Abreviaturas e Símbolos……..vii
Índice de Figuras……...x
Índice de Tabelas……xiii
Objetivos……..1
1. Introdução……..2
1.1. Materiais híbridos funcionais……...2
1.2. Nanomateriais inorgânicos 2D……3
1.3. Tensioativos……6
1.3.1. Definição e classificação……..6
1.3.2. Auto-agregação dos tensioativos……...9
1.3.3. Modelos de racionalização……10
1.3.4. Parâmetros da auto-agregação……12
1.4. Cristais líquidos……13
1.4.1. Cristais líquidos liotrópicos……14
1.4.2. Cristais líquidos termotrópicos……..16
1.5. Contextualização do trabalho……20
2. Secção experimental……....22
2.1. Materiais e Reagentes……22
2.2. Preparação dos materiais híbridos……25
2.3. Métodos de caracterização……....33
2.3.1. Análise Termogravimétrica (TGA)……33
2.3.2. Calorimetria Diferencial de Varrimento (DSC)……...35
2.3.3. Microscopia de Luz Polarizada (PLM)……..40
2.3.4. Microscopia Eletrónica de Varrimento (SEM)……41
2.3.5. Difração de raios X (XRD)……..42
2.3.6. Espectroscopia de Ultravioleta e Visível (UV-Vis) …….....43
3. Resultados e Discussão……...45
3.1. Caracterização dos materiais de partida……..…45
3.2. Híbridos liotrópicos……...46
3.2.1. Avaliação da composição dos materiais híbridos……..46
3.2.2. Comportamento de fase: estudos de microscopia (PLM)……50
3.3. Híbrido termotrópicos……...57

3.3.1. Avaliação da composição dos materiais híbridos……57
3.3.2. Comportamento térmico……61
3.3.3. Comportamento de fase: estudos de microscopia (PLM)……....68
3.3.4. Caracterização dos materiais por difração de raios X……....70
4. Conclusões……..73
5. Referências……75

Lista de Abreviaturas e Símbolos

A	Absorvância
A_s	Amplitude de sonicação
AOT	Bis(2-etilhexil)sulfosuccinato de sódio
a_{gp}	Área interfacial ótima do grupo polar
b	Caminho ou passo ótico
c_{n2D}	Concentração de nanomaterial 2D
CLs	Cristais Líquidos
cmc	Concentração micelar crítica
Col	Fase colunar
C_p	Capacidade calorífica
$C_{p,\,dif}$	Capacidade calorífica diferencial a pressão constante
Cr	Cristal
CTAB	Brometo de hexadeciltrimetilamónio (ou de cetiltrimetilamónio)
DCB	Orto-diclorobenzeno
DDAB	Brometo de didodecildimetilamónio
DMF	N, N-dimetilformamida
DSC	Calorimetria diferencial de varrimento (*differential scanning calorimetry*)
d	Espaçamento entre planos de átomos
d_r	Distância de repetição
E_s	Energia fornecida por sonicação
$E_{s,\,m}$	Energia fornecida por sonicação por massa de nanomaterial
F	Fluxo de calor
FLG	Grafeno de poucas camadas (*few layer graphene*)
GnPs	Nanoplaquetas de grafeno (*graphene nanoplatelets*)
H_o	Curvatura espontânea do filme
H_1	Fase líquido-cristalina hexagonal normal
H_2	Fase líquido-cristalina hexagonal invertida
h-BN	Nitreto de boro
I	Fase isotrópica (líquida)
I	Espessura da camada de solvente
I_1	Fase cúbica discreta normal
I_2	Fase cúbica discreta invertida
l_{gh}	Comprimento do grupo hidrofóbico
LC	Fase ou matriz líquido-cristalina (*liquid crystal*)

L_1	Fase de solução micelar normal
L_2	Fase de solução micelar reversa
L_α	Fase líquido-cristalina lamelar
MLD	Dimensão lateral média (*mean lateral dimension*)
MoS_2	Dissulfeto de molibdénio
M_1, M_2	Mesofases hexáticas
m_s	Massa de material híbrido seco
N	Fase líquido cristalina nemática
N*****	Fase líquido cristalina colestérica
NTCs	Nanotubos de carbono
NMP	N-metil-2-pirrolidona
n	Vetor diretor
$n\lambda$	Múltiplo inteiro do comprimento de onda da radiação incidente
P	Potência
P_s	Parâmetro crítico de empacotamento
PEO	Óxido de polietileno
PLM	Microscopia de luz polarizada (polarizing light microscopy)
PPO	Óxido de polipropileno
Pluronic®F127	Copolímero tribloco não iónico **(**PEO_{100}-PPO_{65}-PEO_{100}**)**
R	Raio de curvatura
s_i	Desvio padrão
SAXS	Espalhamento de raios X de baixo ângulo
SDS	Dodecilsulfato de sódio
SEM	Microscopia Eletrónica de Varrimento (*scanning electron microscopy*)
Sm	Fase Esmética
TMDs	Dicalcogenetos de metais de transição
TGA	Análise termogravimétrica (*thermogravimetric analysis*)
T_{tr}	Temperatura de transição de fase
T_{kr}	Temperatura de Krafft
t_s	Tempo de sonicação
UV-Vis	Ultravioleta-Visível
V	Velocidade de varrimento
V_{gh}	Volume do grupo hidrofóbico
V_s	Volume do sobrenadante nanomaterial 2D/tensioativo
V_1	Fase cúbica bicontínua normal
V_2	Fase cúbica bicontínua reversa

XRD	Difração de raios X (*X-ray diffraction*)
δ	Espessura da bicamada
ε	Coeficiente de extinção
θ	Ângulo de incidência do feixe de raios X incidente
$\emptyset_d$	Perda de massa para o sobrenadante nanomaterial 2D/tensioativo seco
$\emptyset_s$	Perda de massa para o tensioativo puro e seco
$\Delta_{mic}G_m^\circ$	Energia de Gibbs molar padrão de micelização
$\Delta_{mic}H_m^\circ$	Entalpia molar padrão de micelização
$\Delta_{mic}S_m^\circ$	Entropia molar padrão de micelização
$\Delta_{tr}h$	Entalpia mássica de transição de fase
$\Delta_{tr}H$	Entalpia de transição de fase
$\Delta_{tr}S$	Entropia de transição de fase
12-s-12	Tensioativo gemini brometo de alcanodiil-α,ω-bis-(alquildimetilamónio)

Índice de Figuras

Figura 1. Grafeno como bloco de construção 2D de outros materiais baseados em carbono, com todas as outras dimensões 3
Figura 2. Representação esquemática do processo de exfoliação em fase líquida do grafeno em solução água/tensioativo 4
Figura 3. A) estrutura do dissulfeto de molibdénio (MoS_2);B) quebra da força de van der Walls entre as camadas de MoS_2, por exfoliação 6
Figura 4. Estrutura molecular do dodedilsulfato de sódio (SDS) 6
Figura 5. Estrutura química genérica de um tensioativo gemini.O espaçador covalente pode estar posicionado entre as cabeças polares (estrutura mais comum) ou entre as cadeias alquílicas,mas num local mais próximo as cabeças polares 9
Figura 6. Representação esquemática do diagrama de fases de um tensioativo num solvente, formando fases LCs liotrópicas 14
Figura 7. Esquema de Fontell; sequência ideal de fases LCs liotrópicas em função da concentração de tensioativo, de acordo com os modelos de P_s e H_o 15
Figura 8. Diferentes formas das moléculas LCs termotrópicas 17
Figura 9. Diferentes fases LCs termotrópicas observadas com o aquecimento a partir do estado cristalino 18
Figura 10. Outras mesofases termotrópicas possíveis: A) estrutura helicoidal de uma fase líquido cristalina termotrópica colestérica; o passo helicoidal é definido como a distância ao longo do eixo de torção, na qual o vetor diretor **n** gira até completar um circulo completo (360°) e B) diferentes arranjos das mesofases termotrópicas colunares 20
Figura 11. Estrutura química dos dispersantes orgânicos utilizados para preparação dos híbridos grafeno e MoS_2. 24
Figura 12. Representação esquemática do processo de exfoliação assistida por ultrassonicação 26
Figura 13. Variação da temperatura em função do tempo para sistemas com V=20 mL de água Milli-Q 26
Figura 14. Pontas de sonda ultrassónica usadas e posicionadas durante os ensaios de sonicação do grafeno e do MoS_2 em água 28
Figura 15. Híbridos sólidos de nanomaterial/tensioativo após secagem. A) híbrido sólido grafeno/F127;B) híbrido sólido MoS_2/F127;C) híbridos sólidos grafeno/geminis 12-s-12, onde (s=2,6,12) 29

Figura 16. Birrefringência dos sistemas liotrópicos preparados observados por meio do uso de um sistema polarizador 32
Figura 17. Esquema geral da preparação dos sistemas híbridos liotrópicos e termotrópicos 32
Figura 18. A) equipamento usado na análise termogravimétrica (TGA); B) cadinho de alumínio com residuos de grafeno após aplicação da técnica TGA numa amostra de material híbrido sólido grafeno/gemini 12-2-12 34
Figura 19. Representação do tratamento dos termogramas obtidos por TGA 35
Figura 20. Representação de um termograma obtido por DSC, fluxo de calor em função da temperatura, com integração directa do sinal 37
Figura 21. A) equipamento de DSC, modelo Hitachi DSC7020 usado no trabalho e B) interior do forno do DSC: à esquerda, célula de referência e à direita, célula onde se posiciona a amostra de interesse 38
Figura 22. Representação do termograma obtido por DSC, com desniveis na linha de base 39
Figura 23. Representação do termograma obtido por DSC, onde há sinais com picos não resolvidos 40
Figura 24 . Microscopia de luz polarizada (PLM). A) microscópio; B) sistema de controle do aquecimento e arrefecimento; C) placa Linkam de aquecimento 41
Figura 25. Micrografias SEM dos nanomateriais inorgânicos 2D de partida, exfoliados na presença de diferentes compostos anfifílicos: A) grafeno exfoliado com F127; B) grafeno exfoliado com gemini 12-12-12; C) grafeno exfoliado com DDAB; D) MoS_2 exfoliado com F127; E) MoS_2 exfoliado com AOT e F) MoS_2 exfoliado com DDAB 46
Figura 26. Termogramas obtidos por TGA para os diferentes sistemas: A) F127; B) híbrido GnPs/F127; C) híbrido MoS_2/F127 48
Figura 27. Termogramas obtidos por TGA para os híbridos nanomaterial 2D/AOT: A) GnPs/AOT e B) MoS_2/AOT 49
Figura 28. Diagrama de fases ternário do sistema água-butanol-Pluronic F127, com destaque no eixo H_2O-F127, onde se encontram as fases liotrópicas formadas para o sistema binário em diferentes proporções de copolímero, a temperatura ambiente 51
Figura 29. Texturas das fase líquido-cristalinas liotrópicas observadas por PLM, nos sistemas nanomaterial 2D/F127/H_2O: A) 10%F127 / 90%H_2O; B) 40%F127 / 60%H_2O; C) 70%F127 / 30%H_2O; D) 0,1%grafeno / 9,9%F127 / 90%H_2O; E) 0,1% grafeno / 39,9%F127 / 60%H_2O; F) 0,1% grafeno / 69,9%F127 / 30%H_2O; G) 0,1%MoS_2 / 9.9%F127 / 90%H_2O; H) 0,1%MoS_2 / 39,9%F127 / 60%H_2O; I) 0,1%MoS_2 / 69,9%F127 / 30%H_2O 53

Figura 30. Diagrama de fase binário do sistema água-AOT, com fases LCs liotrópicas formadas em diferentes composições do sistema..... 54
Figura 31. Texturas das fase líquido-cristalinas liotrópicas observadas por PLM nos sistemas nanomaterial 2D / AOT / H_2O: A) 25%AOT / 75%H_2O; B) 84,5%AOT / 15,5%H_2O; C) 90%AOT / 10%H_2O; D) 0,1%grafeno / 24,9%AOT / 75%H_2O; E) 0,1%grafeno / 84,4%AOT / 15,5%H_2O; F) 0,1%grafeno / 89.9%AOT / 10%H_2O; G) 0,1MoS_2 / 24,9%AOT / 75%H_2O; H) 0,1%MoS_2 / 84,4%AOT / 15,5%H_2O; I) 0,1%MoS_2 / 89,9%AOT / 10%H_2O 55
Figura 32. Ensaios de *phase scanning* dos sistemas liotrópicos investigados, com texturas e fases LCs assinaladas..... 56
Figura 33. Termogramas obtidos por TGA para diferentes sistemas grafeno/gemini 12-s-12 (s=2, 6 e 12)..... 57
Figura 34. Termogramas de TGA obtidas para o DDAB e respetivos híbridos..... 60
Figura 35. Termogramas obtidos por DSC para o gemini 12-2-12 e respetivos híbridos, com inserção de texturas observadas por PLM 62
Figura 36. Termogramas obtidos por DSC para o gemini 12-6-12 e respetivos híbridos, com inserção de texturas observadas por PLM 63
Figura 37. Termogramas obtidos por DSC para o gemini 12-12-12 e respetivos híbridos, com inserção de texturas observadas por PLM 63
Figura 38. Termogramas obtidos por DSC para os nanomateriais inorgânicos 2D de partida, tensioativo DDAB e seus respetivos híbridos..... 66
Figura 39. Termogramas obtidos por DSC para o DDAB e respetivos híbridos,com inserção de texturas observadas por PLM..... 67
Figura 40 . Texturas obtidas por PLM do tensioativo gemini 12-12-12 e respetivos híbridos com diferentes percentagens mássicas de grafeno, durante o arrefecimento a partir do líquido isotrópico: A) Gemini 12-12-12 – fase SmC, texturas semelhantes a flocos finos. B) 0,1%grafeno/99,9%12-12-12 – fase SmC e SmA, texturas em flocos finos e cruzes de Malta, respetivamente. C e D) 1%grafeno/99%12-12-12 e 2%grafeno/98%12-12-12 – fase SmA, texturas em cruzes de Malta..... 69
Figura 41. Texturas obtidas por PLM do tensioativo DDAB e respetivos híbridos: A) DDAB; B) 8%grafeno/92%DDAB e C) 6%MoS_2/94%DDAB 70
Figura 42. Difratogramas de XRD dos GnPs, DDAB e híbrido GnPs/DDAB 72
Figura 43. Difratogramas de XRD dos MoS_2, DDAB e híbrido MoS_2/DDAB 72

Índice de Tabelas

Tabela 1. Classificação dos tensioativos, de acordo com a carga do grupo polar e exemplos 7
Tabela 2. Relação ente P_s e H_o, e as estruturas de agregados formadas por tensioativos 12
Tabela 3. Dados relativos aos dispersantes orgânicos utilizados 23
Tabela 4. Condições de sonicação em cada exfoliação de nanomaterial em solução aquosa de dispersante 28
Tabela 5. Composição de cada sistema híbrido ternário preparado 31
Tabela 6. Parâmetros determinados através de TGA para os sistemas F127 e híbridos com nanomaterial 2D incorporado 47
Tabela 7. Parâmetros obtidos pelo TGA dos sistemas híbridos nanomaterial 2D/AOT 48
Tabela 8. Proporção de nanomaterial e de tensioativo presente em cada híbrido 49
Tabela 9. Sistemas ternários nanomaterial 2D/tensioativo/H_2O e fases LCs liotrópicas formadas 50
Tabela 10. Parâmetros obtidos por TGA e UV-Vis para tensioativos gemini 12-s-12 (s=2,6,12) e seus respetivos híbridos com grafeno 59
Tabela 11. Parâmetros obtidos por meio de TGA e UV-Vis para o DDAB e seus respetivos híbridos com diferentes nanomateriais 2D 60
Tabela 12. Parâmetros termodinâmicos obtidos através do DSC para os sistemas gemini 12-s-12 (s=2,6,12) e seus respetivos híbridos com grafeno 64
Tabela 13. Parâmetros termodinâmicos obtidos através do DSC para DDAB e seus respetivos híbridos com nanomaterial 2D 67

Objetivos

Este trabalho foi realizado no âmbito da Dissertação de Mestrado em Química, na Faculdade de Ciências da Universidade do Porto (FCUP), tendo como objetivos:

(1) desenvolver uma metodologia robusta de construção de novos materiais híbridos funcionais através da incorporação de nanomateriais inorgânicos 2D, grafeno e dissulfeto de molibdénio (MoS_2), em cristais líquidos; os nanomateriais 2D individualmente possuem propriedades interessantes, que podem ser potencializadas quando incorporadas numa matriz líquido-cristalina;

(2) caracterizar a estrutura, morfologia e comportamento de fase liotrópico e termotrópico dos materiais híbridos utilizando diferentes técnicas experimentais, destacando-se a análise termogravimétrica (TGA), a calorimetria diferencial de varrimento (DSC), a microscopia de luz polarizada (PLM), a microscopia eletrónica de varrimento (SEM), a difração de raios X (XRD) e a espectroscopia de absorção UV/VIS;

(3) perspetivar potenciais aplicações dos materiais híbridos preparados e caracterizados.

1. Introdução

1.1 Materiais híbridos funcionais

Os materiais híbridos consistem na combinação de materiais diferentes (inorgânicos e orgânicos), em que no mínimo um dos componentes possui tamanho característico em escala micrométrica ou nanométrica.[1-4] Os materiais híbridos resultam das interações entre os componentes individuais, e não apenas da sua mistura física. Assim, é esperado que exibam propriedades superiores à soma das observadas para os componentes individuais (sinergismo), ou novas funcionalidades resultantes da combinação.[1-5] A natureza da interface inorgânica/orgânica (tipo de interações, energia de superfície, capacidade de ligação) desempenha uma grande influência no controlo das propriedades óticas, elétricas, mecânicas, e também na estabilidade química e térmica.[1-5]

Os materiais híbridos funcionais têm atraído o interesse da comunidade científica devido à necessidade de se desenvolver materiais com propriedades otimizadas e novas funcionalidades, para que possam ser aplicados numa série de áreas: (i) desenvolvimento de dispositivos eletrónicos, fotónicos, óticos e revestimentos protetores[1, 3, 6]; (ii) no setor de energia, como células solares e células fotovoltaicas[4, 6]; (iii) na área ambiental para produção de membranas de filtração de poluentes ou na fabricação de embalagens industriais[1, 5, 7]; e (iv) na saúde, como sistemas de entrega de fármacos e desenvolvimento de cosméticos.[3-5]

Os componentes inorgânicos podem ser nanopartículas de minerais, argilas, metais, materiais cerâmicos ou materiais à base de carbono [1, 3, 6], enquanto os componentes orgânicos podem ser moléculas anfifílicas, como os tensioativos, os copolímero de bloco ou de origem biológica, como os lípidos, polissacarídeos, proteínas e ácidos nucleicos.[1, 3, 6] Os componentes orgânicos contribuem para o melhoramento de propriedades físicas e químicas especificas, controlo da porosidade, organização estrutural e equilíbrio hidrofílico/hidrofóbico do material hibrido formado.[1, 3]

Os materiais híbridos podem ser processados na forma de filmes (finos ou espessos), revestimentos, fibras, e também na forma de pós, espumas ou outros agregados complexos.[5] Nos últimos anos, a incorporação de nanomateriais em matrizes líquido-cristalinas (LCs) como forma de desenvolver materiais híbridos tem ganho interesse da comunidade científica.[4, 8, 9] As principais motivações são: i) alterar as propriedades dos cristais líquidos, reforçando as suas propriedades óticas e elétricas,

fundamentais para o desenvolvimento de dispositivos tecnológicos (por exemplo, sensores); ii) modificar as propriedades dos nanomateriais, tirando proveito da capacidade de auto-organização e resposta rápida a estímulos externos (mecânicos, elétricos, magnéticos) dos cristais líquidos (CLs); iii) adicionar novas funcionalidades que não estão presentes nos componentes individuais que formam o material híbrido.[4, 8, 10-12] Um dos principais desafios relacionados com a fabricação dos materiais híbridos é como dispersar de forma homogénea os nanomateriais na matriz líquido-cristalina.

1.2 Nanomateriais inorgânicos 2D

Entre os nanomateriais inorgânicos utlizados para preparação de materiais híbridos, os baseados em carbono, como os nanotubos de carbono e o grafeno, são bastante investigados devido às suas propriedades físicas, químicas, mecânicas, térmicas, óticas e elétricas. Estas propriedades permitem a aplicação dos materiais em diversas áreas, como construção de materiais compósitos, sensores e biossensores, dispositivos nanoeletrónicos, catalisadores, armazenadores de energia ou biomedicina.[13-18]

O grafeno é um nanomaterial de carbono bidimensional (2D) que consiste numa única camada de átomos de carbono distribuídos numa rede hexagonal, semelhante a uma colmeia, sendo que nessas camadas os átomos de carbono possuem hibridização sp^2.[19-21] Este material é a estrutura básica que constrói os outros alótropos de carbono, podendo ser “dobrado”, formando o fulereno (0D), enrolado, resultando nos nanotubos de carbono cilíndricos unidimensionais (1D), ou empilhado por meio de forças de van der Waals e interações π-π, formando a grafite que possui estrutura tridimensional (3D) (Figura 1).[19-21]

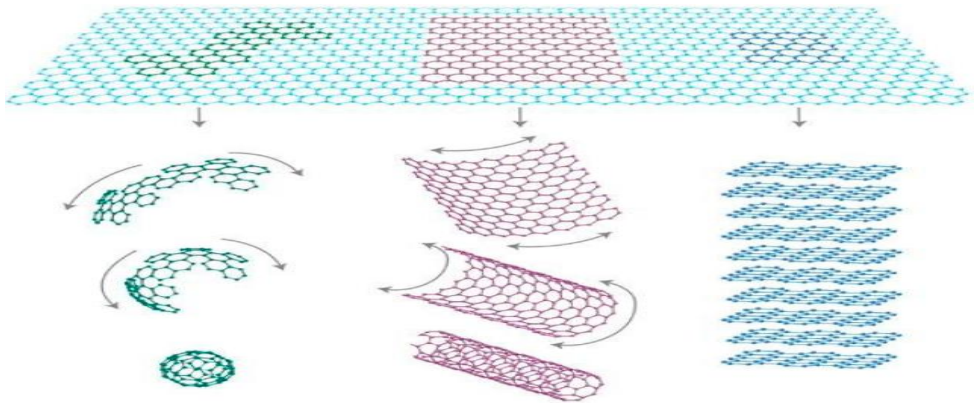


Figura 1. Grafeno como bloco de construção 2D de outros materiais baseados em carbono, com todas as outras dimensões. Retirado de [20].

Devido à sua estrutura, o grafeno apresenta propriedades notáveis que o fazem um material bastante interessante em diferentes aplicações, destacando-se as elevadas condutividades térmica e elétrica, transparência, capacidade de transferência de carga, elevadas resistência e força mecânica, além de enorme área superficial específica (teoricamente > 2500 $m^2 \cdot g^{-1}$).[19-22]

Grande parte das aplicações necessita que o grafeno esteja na forma de monocamada, ou em nanoplaquetas de poucas camadas (< 5, *few-layer graphene,* FLG), para que as suas propriedades possam ser maximamente aproveitadas. No entanto, por ser bastante hidrofóbico, este material tende a agregar devido às interações coesivas de van der Waals entre as plaquetas, o que torna necessário o desenvolvimento de metodologias para exfoliar e estabilizar o grafeno em solução, numa matriz polimérica ou numa matriz líquido-cristalina.[14-17, 19, 23]

A principal abordagem para obter dispersões de nanotubos de carbono, grafeno e outros nanomateriais inorgânicos análogos é a exfoliação em fase líquida a partir do sólido (Figura 2). Esta metodologia normalmente requer energia mecânica, como sonicação ou forças de cisalhamento para quebrar a energia coesiva e separar as camadas que compõem o material sólido.[8, 14-17, 19, 23] O processo de exfoliação em fase líquida geralmente envolve três etapas: 1) exfoliação do material num solvente adequado ou solução água/tensioativo; 2) adsorção; e 3) estabilização coloidal.[15, 20, 24, 25]

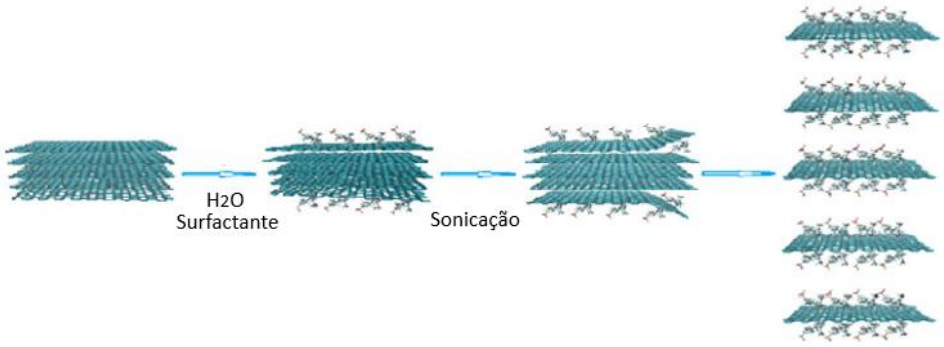


Figura 2. Representação esquemática do processo de exfoliação em fase líquida do grafeno em solução água/tensioativo. Adaptado de [26]

A escolha do solvente é um fator crucial que afeta o rendimento do processo de exfoliação. O solvente ideal deve minimizar a tensão interfacial entre o líquido e o nanomaterial para evitar que reagregue.[20, 22, 24, 25] Os solventes mais usados para dispersar nanomateriais, como o grafeno, são a N-metil-2-pirrolidona (NMP), a N, N-dimetilformamida (DMF) e o orto-diclorobenzeno (DCB); contudo, são bastantes tóxicos

e apresentam altos pontos de ebulição.[20, 22, 24, 25] Água e álcoois são solventes ambientalmente amigáveis e com baixos pontos de ebulição que vêm sendo usados no processo de exfoliação para ultrapassar os problemas apresentados pela maioria dos solventes orgânicos. A grande dificuldade em realizar a exfoliação em água é a de manter as partículas de nanomaterial exfoliadas dispersas e estáveis em meio aquoso, devido à sua alta hidrofobicidade e tendência para a reagregação.

Dois métodos são normalmente usados para melhorar a dispersibilidade e estabilidade dos nanomateriais em solução: i) funcionalização química, ou covalente, que consiste em adicionar grupos funcionais hidrofílicos na superfície do material, o que melhora a sua solubilidade em água e outros solventes orgânicos; ou ii) funcionalização física, ou não covalente, que consiste na adsorção física de dispersantes (moléculas anfifílicas, como tensioativos, polímeros, proteínas) na superfície dos materiais evitando que estes se aglomerem.[13-18, 23] O segundo método apresenta a grande vantagem de não afetar a hibridização sp^2 dos átomos de carbono dos nanotubos e grafeno, preservando assim as suas propriedades e estrutura. As caudas hidrofóbicas dos dispersantes podem adsorver na superfície dos nanomateriais por meio de interações hidrofóbicas, interações eletrostáticas, interações π-eletrão e interações π-π entre os anéis aromáticos dos dispersantes e a superfície dos nanomateriais de carbono e análogos, enquanto a parte hidrofílica que tem natureza polar e/ou iónica se estende e interage fortemente com o meio aquoso.[14-18, 23] O sistema resultante não consiste em soluções, mas sim em dispersões coloidais, cineticamente estabilizadas devido aos impedimentos estéricos ou repulsões eletrostáticas das partículas de nanomateriais (nanoplaquetas) revestidas pelos dispersantes.[14-18, 23]

Após a descoberta do grafeno, outros materiais com estrutura análoga foram descobertos e também têm atraído interesse devido à sua estrutura ultrafina e propriedades elétricas e mecânicas promissoras, as quais possibilitam o seu uso como lubrificantes, armazenadores de energia, sensores e catalisadores.[27-31] Entre os materiais análogos a grafeno mais estudados, destacam-se o nitreto de boro (h-BN) e os compostos da família dos dicalcogenetos de metais de transição (*transition metal dichalcogenides,* TMDs).[27-31] Os últimos possuem fórmula geral MX_2, onde M é um metal de transição (Mo, W, etc.) e X um dicalcogeneto (S, Se, etc.). A estrutura dos TMDs consiste em camadas bidimensionais, onde um plano formado por átomos de metal covalentemente ligados se encontra entre dois planos de átomos de calcogénio, numa estrutura em sanduíche (Figura 3). O espaçamento entre as camadas é tipicamente de 0,65 nm. Do mesmo modo que o grafeno, para tirar máximo proveito das propriedades dos TMDs, estes precisam de ser exfoliados, uma vez que as camadas tendem a agregar por meio de forças de van der Waals.[27-29, 31]

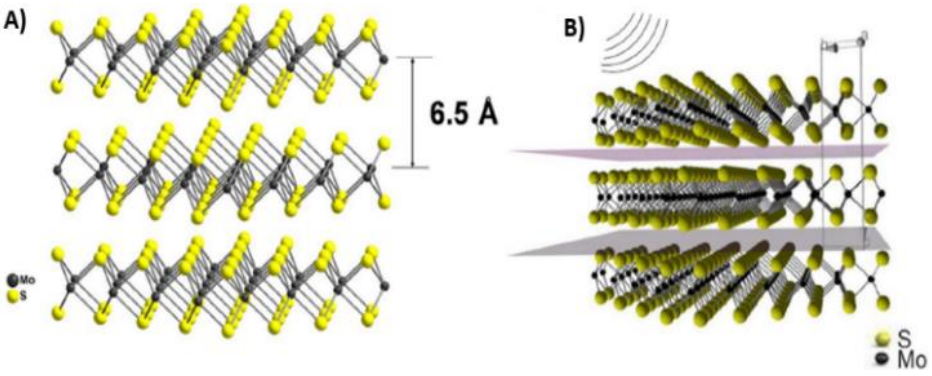


Figura 3. A) estrutura do dissulfeto de molibdénio (MoS_2); B) quebra das forças de van der Waals entre as camadas de MoS_2, por exfoliação. Adaptado de [28].

1.3 Tensioativos

1.3.1 Definição e classificação

Os tensioativos correspondem a uma classe de compostos orgânicos com capacidade de reduzir a tensão interfacial (energia de Gibbs de excesso existente na interface, região fronteira entre duas fases imiscíveis).[32] Em termos moleculares, os tensioativos consistem em moléculas anfifílicas possuindo duas regiões bem separadas e com afinidades por solventes diferentes (Figura 4).[32-34] As "cabeças" correspondem à região polar (hidrofílicas e oleofóbicas), enquanto as "caudas" consistem tipicamente em cadeias de hidrocarbonetos (oleofílicas e hidrofóbicas).[32-34]

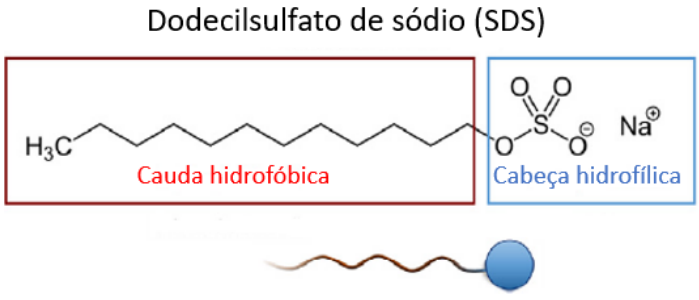
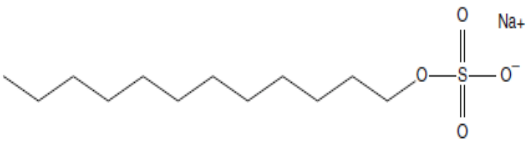
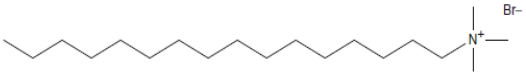
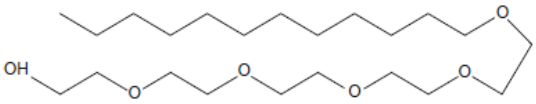
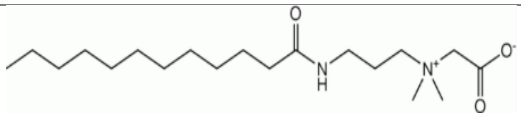
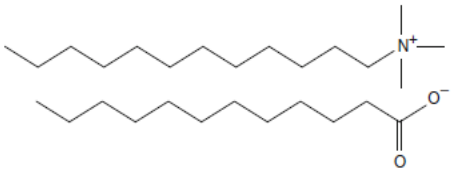


Figura 4. Estrutura molecular do dodecilsulfato de sódio (SDS). Adaptado de [35].

Os tensioativos podem ser classificados de acordo com a carga do grupo polar. Neste caso, podem ser classificados como aniónicos, catiónicos, não iónicos, zwitteriónicos ou cataniónicos (Tabela 1).[32-34]

Tabela 1. Classificação dos tensioativos, de acordo com a carga do grupo polar e exemplos.

Carga do grupo polar	Estrutura	Nome
Aniónico		Dodecilsulfato de sódio (SDS)
Catiónico		Brometo de hexadeciltrimetilamónio (CTAB)
Não-iónico		Dodeciléter pentaetilenoglicol ($C_{12}E_5$)
Zwitteriónico		Lauramidropil betaína
Cataniónico		Dodecanoato de dodeciltrimetilamónio

Os tensioativos aniónicos são a classe mais abundante de tensioativos, sendo bastante utilizada como agentes emulsificantes e na formulação de detergentes. Os grupos polares consistem em aniões, sendo os mais comuns os sulfatos, sulfonatos, fosfatos e carboxilatos, sendo a sua carga negativa neutralizada por contra-iões, tais como sódio, potássio, cálcio ou magnésio. Este tipo de tensioativo é bastante sensível à força iónica do meio, que pode afetar a auto-agregação originando transições entre estruturas agregadas.[32-34]

Os tensioativos não-iónicos consistem na segunda classe mais abundante de tensioativo, com a cabeça polar não possuindo carga. A grande vantagem destes tensioativos é que são compatíveis com os outros tipos de tensioativos, podendo ser com eles misturados sem que haja separação de fase. Os tensioativos não-iónicos, em comparação com os iónicos, são sensíveis à temperatura, uma vez que o aumento desta afeta o grau de hidratação dos grupos polares e consequentemente sua solubilidade em água. Os compostos mais comuns são os do tipo poli(óxido de etileno), tipicamente

designados por C_mE_n, onde m é o número de carbonos da cadeia hidrocarbonada e n é o número de unidades óxido de etileno (OC_2H_4).[32-34]

Os tensioativos catiónicos possuem cabeças polares com carga positiva, normalmente grupos amónio quaternário. As suas principais aplicações prendem-se com a modificação de superfícies, sendo por exemplo usados como agentes bactericidas, agentes amaciadores para têxteis e agentes anticorrosivos. Uma vez que a maioria das superfícies naturais (como membranas biológicas) e sintéticas (como metais, fibras, plásticos) são carregadas negativamente, os tensioativos catiónicos tendem a adsorver nessas superfícies, modificando de forma significativa as suas propriedades, tais como a hidrofilicidade, molhabilidade, carga eléctrica, etc.[32-34]

Os zwitteriónicos apresentam ambas as cargas eléctricas, positiva e negativa, nas cabeças polares e, portanto, são globalmente neutros. Uma importante classe de tensioativos zwitteriónicos são os fosfolípidos, os quais são os principais constituintes da membrana celular. A maioria dos zwitteriónicos apresentam baixa irritabilidade ocular e dérmica, o que os torna adequados para formulações de produtos de higiene pessoal. A grande desvantagem deste tipo de tensioativo é o alto custo de produção.[32-34]

Os tensioativos cataniónicos são uma classe emergente de tensioativos, obtidos pelo emparelhamento de moléculas anfifílicas com cargas de sinal oposto, com a correspondente remoção dos contra-iões inorgânicos. No par cataniónico, há uma associação eletrostática entre os grupos polares, não existindo ligação covalente entre as duas partes. Os tensioativos cataniónicos tem propriedades de agregação em água que são muitos diferentes das dos tensioativos iónicos originais dos quais são derivados, dependendo do comprimento e do número de cadeias de cada componente.[32-34]

Outra classificação possível para os tensioativos é de acordo com o número de caudas hidrofóbicas, podendo os compostos ser de cadeia simples, dupla ou tripla.[32, 33]

Existe uma grande variedade de tensioativos, que exibem propriedades únicas devido à sua estrutura peculiar. De entre estes, é relevante, no contexto deste trabalho, destacar os tensioativos gemini ou diméricos. Estes tensioativos apresentam duas caudas hidrofóbicas e duas cabeças polares hidrofílicas covalentemente conectadas por um espaçador covalente, que pode ser curto ou longo, rígido ou flexível (Figura 5). Além disso, as cabeças polares podem ser catiónicas, aniónicas ou não iónicas. Esta variedade de estruturas químicas possíveis tanto para o espaçador quanto para as cabeças polares fazem com que os gemini tenham propriedades físico-químicas diferentes das dos tensioativos convencionais (monoméricos) de que são derivados.[32, 36-39]

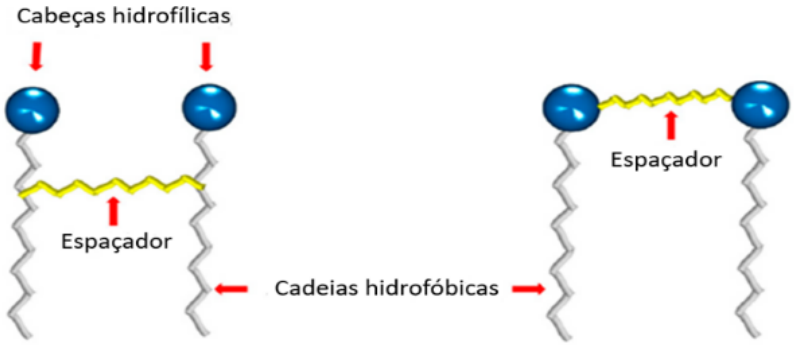


Figura 5. Estrutura química genérica de um tensioativo gemini. O espaçador covalente pode estar posicionado entre as cabeças polares (estrutura mais comum) ou entre as cadeias alquílicas mas num local próximo das cabeças polares. Adaptado de [40]

Os tensioativos gemini destacam-se pelos baixos valores de concentração micelar critica (*cmc*) e elevada atividade superficial, sendo mais eficientes em reduzir a tensão superficial da água e tensão interfacial óleo/água do que os correspondentes tensioativos de cadeia simples.[32, 36-39] Também possuem melhor capacidade de solubilização, molhamento, e capacidade de dispersão do que os tensioativos convencionais.[36-39] Alguns gemini aniónicos possuem baixa temperatura de Krafft (T_{Kr}), o que os torna solúveis em água fria, enquanto existem famílias de geminis catiónicos com propriedades biológicas que os tornam biocompatíveis e com atividade antibactericida.[36] Deve ainda salientar-se que o comprimento do espaçador é uma característica importante dos tensioativos gemini, uma vez que influencia a distância entre as cabeças polares e, consequentemente, a intensidade das repulsões eletrostáticas e a conformação das moléculas.[39, 40] Sendo assim, dentro de uma mesma família de gemini, propriedades como a concentração micelar critica (*cmc*), a forma geométrica das micelas e dos agregados moleculares, os comportamentos de fase liotrópico e termotrópico, e a dispersibilidade de nanomateriais variam de forma significativa em função do comprimento do espaçador.[36, 37, 39-41]

1.3.2 Auto-agregação dos tensioativos

A dualidade polar/apolar na estrutura química dos tensioativos e outras moléculas anfifílicas possibilita a sua capacidade de adsorção em diferentes tipos de interfaces (líquido/líquido, líquido/gás, sólido/sólido, sólido/líquido e sólido/gás) reduzindo a tensão interfacial. Paralelamente, permite a sua capacidade de se auto-organizar num meio, individualmente ou na presença de co-solutos, formando agregados moleculares de tamanhos discretos, como as micelas e vesículos, ou de

tamanhos ilimitados com conectividades em 1, 2 ou 3 dimensões, como os cristais líquidos, através de processos de auto-agregação.[32, 33, 42, 43]

Tanto a adsorção em interfaces como a capacidade de auto-agregação são processos espontâneos ($\Delta_{agr}G_m^\circ < 0$), sendo que a "força motriz" termodinâmica que promove ambos é o efeito hidrofóbico.[32, 33, 42, 43] Quando dispersos num solvente polar, como a água, as cadeias hidrofóbicas tendem empacotar-se no interior de agregados para evitar o contato termodinamicamente desfavorável com o solvente, enquanto as cabeças polares hidrofílicas ficam orientadas para o solvente.[32] O tamanho e a forma dos agregados formados resultam na minimização da energia de Gibbs ($\Delta_{agr}G_m^\circ = \Delta_{agr}H_m^\circ - T\Delta_{agr}S_m^\circ$, a p, T constantes).[42]

O efeito hidrofóbico que domina o processo de auto-agregação dos compostos anfifílicos é fundamentalmente de natureza entrópica, uma vez que está associado ao desaparecimento das "gaiolas" formadas por moléculas de água (clatratos) que rodeiam as cadeias hidrofóbicas, consequentemente aumentando a entropia do sistema ($\Delta_{agr}S_m^\circ > 0$).[42, 44] Além da contribuição entrópica do efeito hidrofóbico, existem outras contribuições que são desfavoráveis ao processo de auto-agregação, como as repulsões eletrostáticas ou estéreas das cabeças polares ($\Delta_{rep}H_m^\circ > 0$), a criação de uma região interfacial entre o solvente e a superfície do agregado ($\Delta_{int}H_m^\circ > 0$) e as restrições conformacionais das cadeias hidrofóbicas no interior dos agregados ($\Delta_{conf}S_m^\circ < 0$).[42, 44] Apesar dos termos desfavoráveis, a soma das suas contribuições ainda é menor que a contribuição entrópica proporcionada pelo efeito hidrofóbico, sendo este efeito então dominante no processo de auto-agregação dos compostos anfifílicos.

A estrutura dos agregados influencia as suas propriedades, como a capacidade de solubilização de substâncias hidrofóbicas e hidrofílicas e a viscosidade, consequentemente influenciando o seu desempenho em diferentes aplicações.[45] Na secção seguinte iremos analisar a relação entre a estrutura molecular e o tipo de agregados formados.

1.3.3 Modelos de racionalização

Em geral, os tensioativos de cadeia simples tendem a formar micelas na presença de um solvente, quando a concentração de unímeros livres atinge uma determinada concentração, conhecida como concentração micelar crítica (*cmc*). Em contraste, os tensioativos de cadeia dupla, devido ao elevado volume da cadeia hidrofóbica em relação ao da cabeça polar, são menos favoráveis a formar micelas

esféricas, preferindo a formação de estruturas em bicamadas.[32, 33, 43] Assim, é possível racionalizar o processo de auto-agregação dos tensioativos através de considerações geométricas e determinar uma sequência de estruturas de agregados formada. Para isso, dois modelos utilizados são o modelo do parâmetro critico de empacotamento e o modelo da curvatura espontânea do filme.

O parâmetro critico de empacotamento (P_s) relaciona o formato da molécula de tensioativo com o tipo de agregado preferencialmente formado, sendo adimensional e definido pela equação 1:

$$P_s = {V_{gh}}\Big/{(a_{gp} l_{gh})} \qquad \text{equação 1}$$

onde $V_{gh}, a_{gp}\ e\ l_{gh}$ são respetivamente, o volume do grupo hidrofóbico, a área interfacial ótima do grupo polar e o comprimento do grupo hidrofóbico.[32, 33, 42, 43]

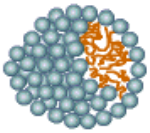
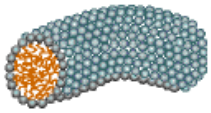
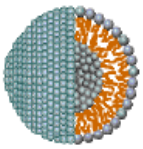
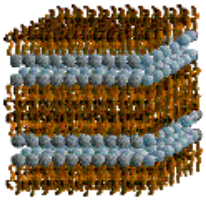
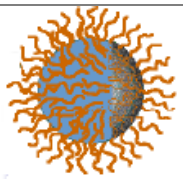
Outro modelo, que permite prever e compreender os padrões de auto-agregação do tensioativo é o modelo da curvatura espontânea do filme (H_o), que indica que é a curvatura média preferencial que o filme de tensioativo adota, para minimização da energia de Gibbs do sistema, que determina a estrutura do agregado.[32, 33, 42, 43] A curvatura espontânea do filme é calculada pela equação 2:

$$H_o = \frac{1}{2}\left(\frac{1}{R_{o,1}} + \frac{1}{R_{o,2}}\right) \qquad \text{equação 2}$$

onde, $R_{o,1}$ e $R_{o,2}$ são os raios de curvatura espontâneos em duas direções perpendiculares. Se o valor de H_o for positivo, a parte hidrofílica do filme de tensioativo curva-se para longe do solvente polar, enquanto, se o valor de H_o for negativo, a parte hidrofílica do filme de tensioativo curva-se em direção ao solvente polar.[32, 33, 42, 43]

Em termos gerais, o P_s baseia-se na estrutura das moléculas individuais do tensioativo, enquanto, o H_o leva em consideração as propriedades físicas globais do filme de tensioativo.[32, 42] Contudo, uma relação entre os dois modelos é possível de ser estabelecida (Tabela 2). Parâmetros críticos de empacotamento com valores baixos correspondem a uma curvatura positiva, parâmetros críticos de empacotamento com valor unitário correspondem uma curvatura nula e parâmetro critico de empacotamento com valores altos corresponde a uma curvatura negativa.[32, 33, 42]

Tabela 2. Relação entre P_s e H_o, e as estruturas de agregados formadas por tensioativos.

P_s	H_o	Agregado	Estrutura do agregado
1/3	1/*R*	Micelas esféricas	
1/3 - 1/2	1/2*R*	Micelas cilíndricas	
1/2 - 1	≈0	Lipossomas ou Vesículos	
1	0	Bicamadas	
>1	-1/*R*	Estruturas invertidas ou reversas	

1.3.4 Parâmetros da auto-agregação

Parâmetros externos, como a temperatura, a força iónica, a concentração dos tensioativos ou a presença de co-solutos, exercem uma forte influência no P_s e H_o, consequentemente provocando alterações nas estruturas dos agregados formados pelos tensioativos.[32, 33, 42, 45]

No caso dos tensioativos iónicos, a adição de sal provoca uma redução na área interfacial ótima das cabeças polares (a_{gp}) e na *cmc* do tensioativo, devido ao efeito de blindagem das repulsões eletrostáticas das cabeças polares proporcionada pelos iões do sal. Desta forma, o valor do P_s aumenta, resultando numa transição de estruturas auto-agregadas (por ex., micela esférica-micela cilíndrica). Para os tensioativos não

iónicos, a presença do sal não tem efeitos significativos na sua capacidade de auto-agregação.[32, 33, 42, 45]

A temperatura é outro parâmetro que tem efeitos significativos no processo de auto agregação dos tensioativos, especialmente nos não-iónicos, uma vez que o aumento da temperatura provoca uma desidratação dos grupos polares, tornando-os menos hidrofílicos e consequentemente reduzindo a área interfacial dos grupos polares (a_{gp}), aumentando o P_s e reduzindo H_o.[32, 33, 42, 45]

A adição de co-solutos, como óleos e álcoois, também tem impacto na capacidade de auto-agregação dos tensioativos. Por serem moléculas apolares ou fracamente polares, esses co-solutos interagem favoravelmente com as caudas hidrofóbicas dos tensioativos, penetrando no interior das micelas e, como consequência, aumentando o volume do grupo hidrofóbico (V_{gh}), o que resulta no aumento do P_s e redução de H_o, provocando assim transições entre estruturas.[32, 42, 45]

Por último, a concentração do tensioativo também deve ser levada em consideração. À medida que a concentração do tensioativo aumenta, o volume disponível para os agregados fica reduzido, e as interações inter-agregados ficam mais fortes. Os agregados podem reorganizar a sua estrutura para se ajustar ao volume disponível. Além disso, para os tensioativos iónicos, o aumento da concentração (e consequentemente a redução de solvente polar disponível), leva a um aumento na concentração de contra-iões, ao qual vai reduzir a área interfacial ótima (a_{gp}). Assim, o aumento na concentração promove, num solvente polar, transições de agregados normais com curvatura positiva para agregados invertidos de curvatura negativa.[32, 33, 42, 45]

1.4 Cristais líquidos

Os cristais líquidos correspondem a um estado da matéria termodinamicamente localizado entre as fases sólida cristalina e líquida isotrópica, exibindo propriedades intermédias como a anisotropia e birrefringência dos sólidos cristalinos e a fluidez dos líquidos. As fases líquido-cristalinas são classificadas com base no modo como são obtidas, podendo ser essencialmente de dois tipos: liotrópicas, formadas pela mistura de moléculas anfifílicas com um solvente em diferentes concentrações; ou termotrópicas, formadas pela variação da temperatura.[10, 12, 44, 46-48]

1.4.1 Cristais líquidos liotrópicos

Os cristais líquidos liotrópicos são formados quando um composto anfifílico é misturado com um solvente polar (tipicamente água), em diferentes regiões de concentração (Figura 6). Os cristais líquidos liotrópicos apresentam um variado polimorfismo de estruturas, podendo formar fases constituídas por agregados que são discretos ou infinitos e que se arranjam no espaço em uma, duas ou três dimensões.[32, 44, 49, 50] Além disso, as fases também podem ser do tipo normal ou reversa, dependendo da curvatura do filme de tensioativo nos agregados em relação ao solvente. As fases LCs liotrópicas são bastante sensíveis às condições do sistema, como temperatura, concentração, força iónica, presença de co-solutos ou aditivos. [25, 34, 40, 41]

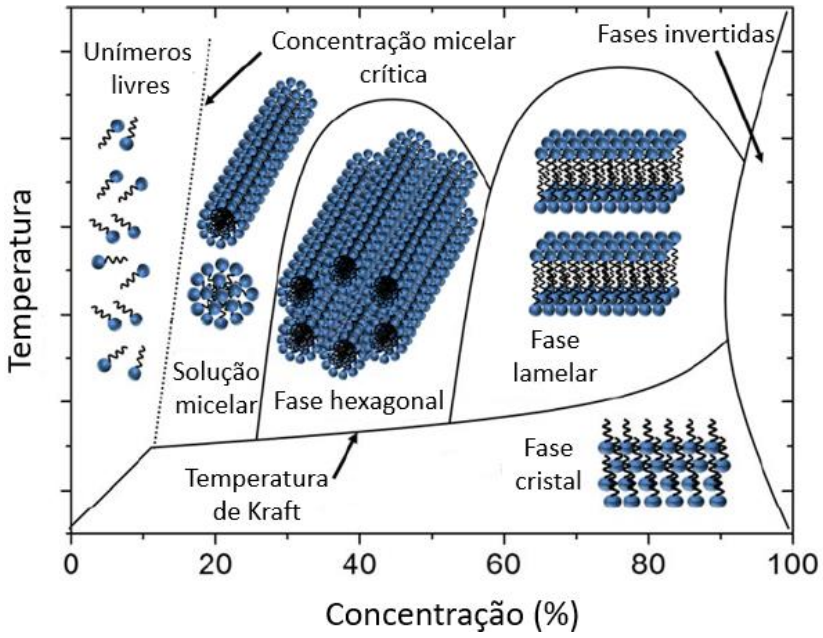


Figura 6. Representação esquemática do diagrama de fases de um tensioativo num um solvente, formando fases LCs liotrópicas. Adaptado de [10].

Inicialmente, quando a concentração de moléculas anfifílicas dispersas num solvente atinge a *cmc*, as moléculas tendem a agregar formando micelas, que podem ser esféricas, cilíndricas ou em disco, dependendo da estrutura do composto anfifílico e das condições do meio.[34, 44, 49] Nas micelas normais (L_1), e usando água como solvente, as cabeças polares ficam voltadas para água, constituindo a superfície externa das micelas, enquanto as caudas hidrofóbicas ficam aglomeradas de modo desordenado no núcleo da micela. Quando o teor de água no meio se reduz de forma muito significativa com o aumento da concentração de composto anfifílico, formam-se micelas reversas ou

invertidas (L_2), onde a água representa o núcleo da micela interagindo com as cabeças polares hidrofílicas, enquanto as caudas das cadeias hidrofóbicas ficam voltadas para o meio continuo hidrofóbico.[44] O processo de micelização ocorre apenas em temperaturas superiores à temperatura de Krafft (T_{Kr}) do tensioativo, ou seja, acima da temperatura em que a solubilidade do unímero livre se iguala à *cmc*. Abaixo desta temperatura, o tensioativo precipita em solução (Figura 6).[32, 43]

As micelas constituem a unidade básica de agregação. Quando se formam as estruturas LCs liotrópicas, ao aumentar a concentração de tensioativo, as micelas em meio isotrópico desaparecem e formam-se estruturas ordenadas de outro tipo tais como as fases cúbica, hexagonal e lamelar.[10, 43, 44, 49, 51] Através de vários estudos envolvendo tensioativos e outras moléculas anfifílicas, elaborou-se uma sequência de fases ideal, conhecida como esquema de Fontell (Figura 7), na qual é possível acompanhar as transições de fases fisicamente possíveis em função da concentração do tensioativo. Contudo, deve-se ressalvar que esse esquema é apenas uma sequência idealizada e que dificilmente um tensioativo vai exibir todas as fases LCs liotrópicas.[32, 33, 43]

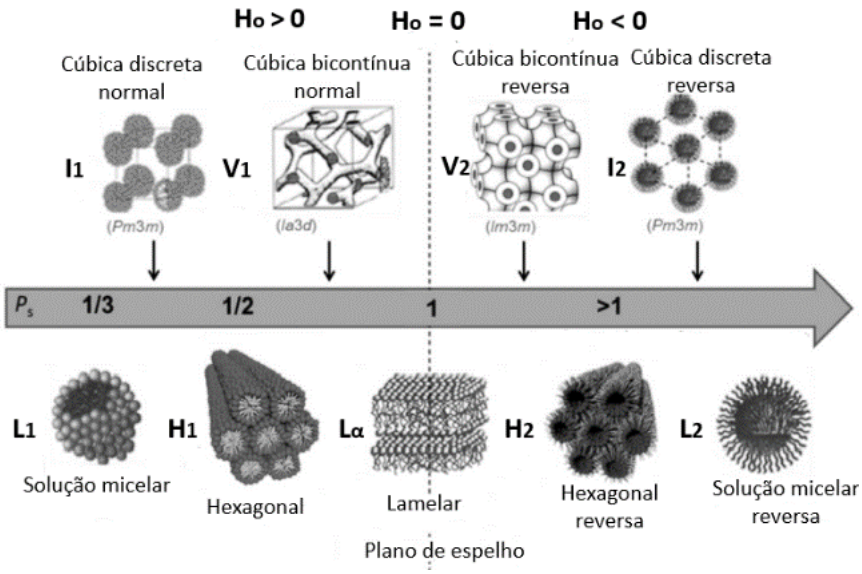


Figura 7. Esquema de Fontell: sequência ideal de fases LCs liotrópicas em função da concentração de tensioativo, de acordo com os modelos de P_s e H_o. Adaptado de [43].

Fases cúbicas

Relativamente às características das diferentes fases, as fases cúbicas são oticamente isotrópicas e viscosas, podendo ser de dois tipos: discreta (I_1) ou bicontínua (V_1). Quando a fase cúbica é discreta, a sua estrutura consiste em pequenas micelas arranjadas numa rede cúbica tridimensional com dimensões típicas no intervalo de 2-25 nm; quando a fase é bicontínua, a sua estrutura consiste em redes entrelaçadas de filme de tensioativo dispostas numa célula unitária cúbica.[32] Tanto a fase cúbica discreta

como a fase cúbica bicontínua podem ser normais ou invertidas (neste caso, as notações das fases cúbicas passam a ser I_2 e V_2), dependendo da curvatura espontânea ser positiva ou negativa, respetivamente.

Fases hexagonais

As fases hexagonais consistem num arranjo hexagonal de micelas cilíndricas infinitamente longas. Estas fases podem ser do tipo normal (H_1), com as micelas cilíndricas empacotadas numa rede hexagonal com o meio continuo de água a preencher os espaços entre cada haste cilíndrica; ou podem ser reversas (H_2), com as micelas cilíndricas invertidas e com os grupos polares hidrofílicos a interagir com os núcleos de água enquanto as caudas hidrofóbicas se orientam para o ambiente não aquoso que forma o meio continuo.[32, 52] As fases hexagonais são muito viscosas e oticamente birrefringentes (por serem anisotrópicas), exibindo uma textura com formato de leque num microscópio de luz polarizada.[44, 49]

Fase lamelar

A fase lamelar (L_α) aparece num amplo intervalo de concentrações, normalmente em concentrações superiores àquelas a que se formam a fase hexagonal normal (H_1). A fase L_α consiste em bicamadas de tensioativo separadas por camadas de solvente.[32, 44, 49, 52] As cabeças polares direcionam-se para interface com o solvente e as cadeias hidrofóbicas apresentam uma desordem conformacional. A fase L_α é caracterizada por uma distância de repetição $d_r = l+\delta$, onde l é a espessura da camada de solvente e δ é a espessura da bicamada, geralmente menor do que o dobro do comprimento da molécula totalmente distendida (conformação *all*-trans) de tensioativo.[32, 33] A anisotropia é também uma característica comum desta fase, resultando assim em texturas birrefringentes sob um microscópio de luz polarizada.[32] Texturas semelhantes a veios de óleo e cruzes de Malta são indicativos de formação de fase L_α.[44, 49] Outro traço característico desta fase é sua relativa fluidez, de tal modo que as bicamadas podem deslizar umas sobre as outras, e a sua viscosidade é geralmente inferior em relação à fase hexagonal, mesmo com um maior teor de compostos anfifílicos.[52]

1.4.2 Cristais líquidos termotrópicos

Os cristais líquidos termotrópicos são formados por meio da variação da temperatura, quando um composto puro denominado mesógeno ou uma mistura de mesógenos são aquecidos a partir do sólido cristalino até que ocorra isotropização

(formação da fase líquida) ou por meio do arrefecimento de um líquido (isotrópico).[41, 53, 54]

Os cristais líquidos termotrópicos são capazes de responder a estímulos externos, como campos elétricos ou tensão mecânica, alterando as suas propriedades óticas (birrefringência e cor). Por este motivo, são bastante utilizados no desenvolvimento de sensores e de dispositivos como ecrãs de *smartphones*, *tablets*, computadores e televisões.[41, 53, 54]

Normalmente, os mesógenos que formam as fases LCs termotrópicas são constituídos por moléculas com estruturas anisotrópicas, contendo dois segmentos incompatíveis, um rígido e outro flexível.[53, 54] Desse modo, os cristais líquidos termotrópicos são geralmente distinguidos em relação à forma molecular das moléculas constituintes, sendo chamados de calamíticos para moléculas semelhantes a bastonetes, discóticos para moléculas semelhantes a discos e sanídicos para moléculas semelhantes a tijolos ou de núcleo dobrado (Figura 8).[47, 54]

O comportamento de fase termotrópico de moléculas anfifílicas é bastante dependente da estrutura molecular, sendo determinada fundamentalmente por dois fatores: interações entres as cabeças polares, dominadas por interações eletrostáticas, e interações entre as cadeias alquílicas, dominadas pelas interações de van der Waals e interações π-π. Deste modo, é possível manipular os cristais líquidos termotrópicos controlando a natureza química das cabeças polares, o comprimento da cadeia hidrocarbonada, o número de cadeias ou incluindo um espaçador entre os grupos polares.[41, 53, 54]

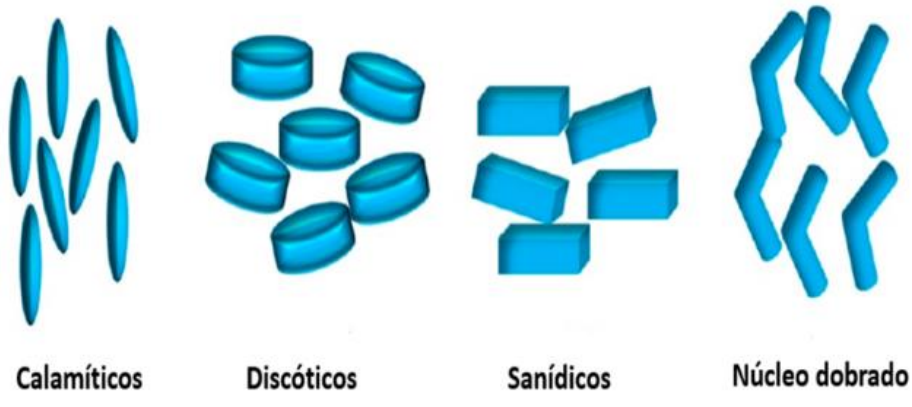


Figura 8. Diferentes formas das moléculas LCs termotrópicas. Adaptado de [55]

Outra forma de distinguir os cristais líquidos termotrópicos é de acordo com o arranjo das moléculas ou da sua simetria na mesofase, podendo ser subdivididas normalmente em fases nemáticas (N) e fases esméticas (Sm) (Figura 9), colestéricas (N*) e colunares (Col) (Figura 10).[10, 47, 48, 53]

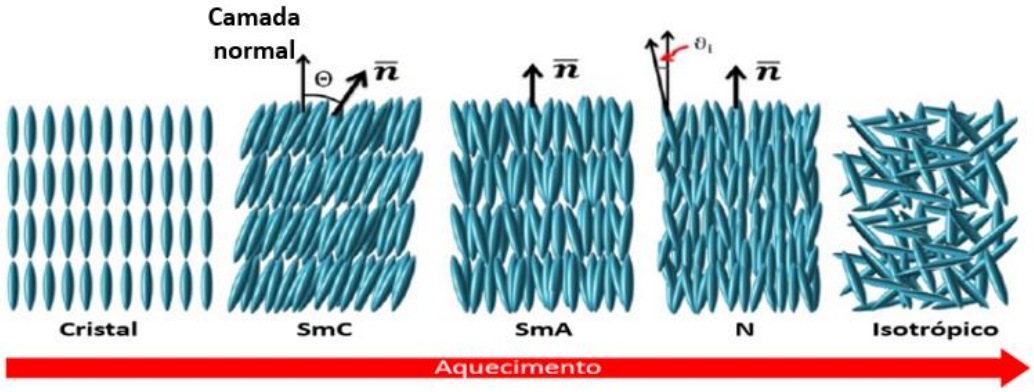


Figura 9. Diferentes fases LCs termotrópicas observadas com o aquecimento a partir do estado cristalino. Adaptado de [10, 55]

Fase nemática

A fase nemática é geralmente observada imediatamente antes do líquido isotrópico durante o aquecimento do mesógeno, e é aquela que possui menor ordem e menor simetria. Na fase N, as moléculas possuem uma ordenação orientacional de longo alcance com o eixo molecular alinhado com uma direção preferencial, representada por um vetor (vetor diretor **n**). O diretor **n** é a direção local média do longo eixo molecular e representa a direção do eixo ótico do sistema. Não há uma ordem posicional de longo alcance, com os centros de massas das moléculas isotropicamente distribuídos em todas as três dimensões.[10, 47, 48, 53] Do ponto de vista químico, as moléculas que formam fases LCs nemáticas têm formas anisotrópicas, muitas vezes com estruturas moleculares rígidas que definem os longos eixos das moléculas. Sendo assim, maior é a probabilidade dessa fase ocorrer com moléculas que tenham segmentos planos, por exemplo anéis aromáticos.[48] A fase N apresenta baixa viscosidade e exibe uma alta sensibilidade a estímulos externos, fazendo com que seja a mais utilizada na construção de dispositivos eletrónicos.[53] Quando analisada sob um microscópio de luz polarizada, a textura de Schlieren é característica desta mesofase, com “pincéis” ou “escovas” curvadas escuras emergindo de um ponto singular, o que indica que o diretor n é paralelo ao polarizador e analisador.[47, 48]

Fases esméticas e cristais moles

Na fase esmética, as moléculas estão arranjadas em camadas, podendo deslizar ao longo das camadas, mas não se movendo de camada para camada. Nesta mesofase, as moléculas exibem além de ordenação orientacional, uma ordenação posicional dos centros de massa. Habitualmente, as moléculas nas camadas estão

dispostas paralelamente ao vetor diretor e formam estruturas com empilhamento periódico. Dependendo da ordem molecular nas camadas, diferentes tipos de fases esméticas podem ser observados.[47, 48, 53]

Na fase SmA, as moléculas estão alinhadas perpendicularmente ao plano das camadas, enquanto no interior de cada camada, os centros de massa das moléculas estão isotropicamente distribuídos, exibindo uma ordenação posicional de curto alcance.

A fase SmC é parecida com a fase SmA, contudo o vetor diretor n está inclinado num ângulo θ em relação ao plano das camadas.[47, 48, 53] Texturas em cónicas focais ou cruzes de malta e texturas semelhantes a veios de óleo são comumente observadas para fase SmA, enquanto texturas semelhantes a flocos finos e texturas de Schlieren são comuns para a fase SmC.[41, 47, 53]

As fases SmB, SmI, SmF, também conhecidas como fases hexáticas, são mais ordenadas, com os centros de massa das moléculas em cada camada arranjadas num padrão hexagonal.[47, 53] A diferença é que nas fases SmI e SmF as moléculas formam arranjos hexagonais inclinados, com diferentes simetrias.[47, 53] Nestas fases esméticas, as estruturas possuem ordenação orientacional de longo alcance dos hexágonos, mas com uma ordenação de posicionamento de curto alcance dentro de cada camada.[47] Em comparação com as fases N, as fases esméticas apresentam maior viscosidade.[53]

Outras mesofases possíveis são os cristais moles, que exibem, além de uma ordenação orientacional de longo alcance, uma ordenação posicional de longo alcance, o que os difere das fases hexáticas. Além disso, os cristais moles são caracterizados por um forte impedimento de rotação molecular em torno do longo eixo e por exibir estruturas do tipo “espinha de peixe”.[47]

A partir da investigação com diferentes materiais, uma sequência de fases hipotética, obtida a partir do arrefecimento de um líquido isotrópico seria: Isotrópico – N – SmA – SmC – SmB – SmI – SmF – Cristais moles – Cristal. Como regra geral, as fases LCs termotrópicas formadas em temperaturas mais baixas apresentam um maior grau de ordem cristalina.[47, 48]

Fase colestérica

Outra fase LC termotrópica que possui apenas uma ordenação orientacional de longo alcance, mas não possui ordenação posicional de longo alcance no centro de massas das moléculas é a chamada fase colestérica ou nemática quiral (N*). As fases nemáticas e colestéricas são equivalentes do ponto de vista termodinâmico, contudo esta última consiste numa fase nemática constituída por moléculas quirais, que exibem uma superestrutura helicoidal (Figura 10A), com um eixo de torção perpendicular ao

diretor **n**. Assim, a fase consiste em “camadas” nemáticas, que são continuamente torcidas umas em relação as outras.[47, 48, 56]

Fases colunares

A fase colunar (Col) é uma mesofase termotrópica formada normalmente por moléculas discóticas, na qual os anéis aromáticos atuam como centro da molécula, cercadas por caudas alquílicas. Cada unidade discótica empilha-se uma nas outras formando colunas unidimensionais, que podem se dispor em um arranjo bidimensional formando diferentes estruturas colunares. Dependendo do arranjo das colunas, esta mesofase pode ser dividida em: colunar hexagonal, colunar retangular, colunar tetragonal e colunar obliquo (Figura 10B). Interações não covalentes, como ligações de hidrogênio, interações iónicas e de transferência de carga são responsáveis por formar e estabilizar a estrutura colunar.[48, 53, 57]

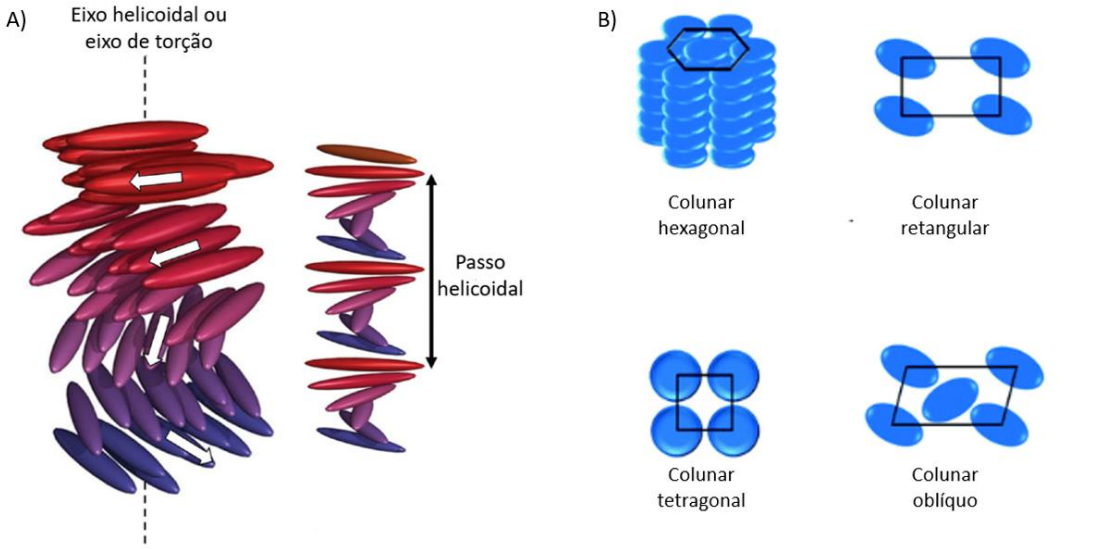


Figura 10. Outras mesofases termotrópicas possíveis: A) estrutura helicoidal de uma fase líquido cristalina termotrópica colestérica; o passo helicoidal é definido como a distância ao longo do eixo de torção, na qual o vetor diretor **n** gira até completar um círculo completo (360°) e B) diferentes arranjos das mesofases termotrópicas colunares. Adaptado de [53, 56].

1.5 Contextualização do trabalho

Como foi referido anteriormente, tanto os componentes inorgânicos usados (grafeno e MoS_2), quanto os tensioativos orgânicos que vão ser as moléculas formadoras dos cristais líquidos, individualmente exibem propriedades óticas, elétricas

e reológicas interessantes para uma série de aplicações. No entanto, obstáculos envolvendo a aglomeração dos nanomateriais inorgânicos e o controlo das propriedades estruturais dificultam a sua aplicação. A sua incorporação em fases líquido-cristalinas apresenta elevado potencial devido à dispersibilidade, estabilização e controlo de propriedades que essa matriz oferece paras os componentes inorgânicos.[4, 11] Sendo assim, o desenvolvimento de materiais híbridos funcionais tem despertado o interesse de investigadores nas áreas de nanotecnologia e química de materiais, uma vez que estes materiais exibem propriedades melhoradas que contribuem para resolver os desafios científicos e tecnológicos presentes nas aplicações dos componentes individuais em diversas áreas, como biomedicina, armazenamento de energia ou preservação ambiental.[3-5]

Diversos tipos de híbridos podem ser preparados através da combinação de compostos inorgânicos e orgânicos. Contudo, o processo de fabricação não é simples, uma vez que não basta apenas misturar os componentes individuais, sendo necessário que ambos interajam a nível molecular para que o novo material formado possa exibir novas funções. Adicionalmente, espera-se que a produção tenha baixos custos e que o novo material seja altamente eficiente para a aplicação proposta.[1, 5]

Na literatura existem poucos estudos que atendam a esses objetivos, o que torna um desafio preparar esses tipos de materiais. Além disso, o efeito que os nanomateriais têm no comportamento de fase tanto liotrópico, quanto termotrópico, além de ser pouco reportado, apresenta contradições e inconsistências, o que torna o estudo desses materiais uma tarefa árdua.[8, 58, 59]

Assim, houve necessidade de desenvolver uma metodologia de construção dos híbridos. As etapas iniciais do trabalho consistiram, então, em verificar a reprodutibilidade, e robustez em geral, do método de preparação, o que se mostrou um desafio assinalável e relativamente moroso. Depois disso, os novos materiais foram caracterizados relativamente ao seu comportamento de fase e organização estrutural.

2. Secção Experimental

Nesta secção será descrito o procedimento experimental utilizado para a preparação dos materiais híbridos. As matrizes líquido-cristalinas usadas são compostas por tensioativos ou copolímeros de bloco com comportamentos de fase conhecidos (liotrópicos e termotrópicos).[37, 41, 60] Estes compostos são utilizados, em primeiro lugar, para dispersar os nanomateriais 2D, aplicando uma metodologia de sonicação/centrifugação com condições bem definidas e com base nos trabalhos recentes do nosso grupo de investigação, no CIQUP, sobre dispersão de nanomateriais de carbono.[9, 13-15, 18] De seguida serão apresentadas as técnicas experimentais utilizadas para caracterização dos sistemas híbridos preparados.

2.1 Materiais e Reagentes

Os nanomateriais inorgânicos utilizados foram: i) nanoplaquetas de grafeno (M-5, XG Science®, 5 µm de tamanho médio de partículas, 120-150 $m^2 \cdot g$ de área superficial) e ii) o dissulfeto de molibdénio, MoS_2 (Sigma-Aldrich ®, 99% de pureza, < 2 µm de tamanho médio de partícula).

Os dispersantes escolhidos foram o copolímero tribloco Pluronic® F127 (PEO_{100}-PPO_{65}-PEO_{100}), o tensioativo bis(2-etilhexil) sulfosuccinato de sódio, também conhecido como AOT (Sigma-Aldrich ®), o tensioativo brometo de didodecildimetilamónio, também conhecido como DDAB (Tokyo Chemical Industry-TCI) e os tensioativos gemini de cadeia 12, 12-*s*-12, onde *s* = 2,6 e 12, sintetizados no grupo de investigação pelo método descrito por Menger et *al.* [61]. Os valores de *cmc*, temperatura de Kraft (T_{Kr}) e massa molecular destes compostos encontram-se na Tabela 3.

Tabela 3. Dados relativos aos dispersantes orgânicos utilizados.

Composto	***cmc*** **/ mmol·kg^{-1}**	**T_{Kr} / ºC**	**MM / g·mol^{-1}**
F127 (1)	0,21-0,63	-	12.600
AOT (2)	0,1-2,2	31	444,6
Gemini 12-2-12 (3)	0,95	15	421,5
Gemini 12-6-12 (3)	1,0	<0	554,9
Gemini 12-12-12 (3)	0,35	14	754,9
DDAB (4)	14,0	15-20	462,63

(1) Estimados com base na literatura [62].
(2) Estimados com base na literatura [63, 64].
(3) Retirados da literatura [36].
(4) Estimados com base na literatura [65], [66].

O Pluronic® F127 , de composição química PEO_{100}-PPO_{65}-PEO_{100} , é um copolímero tribloco que possui comportamento anfifílico, uma vez que apresenta na sua estrutura química (Figura 11) uma unidade hidrofóbica de óxido de polipropileno (PPO) e duas unidades hidrofílicas de óxido de polietileno (PEO). Pode comportar-se como um tensioativo não iónico, auto-organizando-se em solução e formando fases líquido cristalinas liotrópicas cúbicas (I_1) e hexagonais (H_1) em água, a diferentes concentrações e temperaturas.[60, 67-69]

O composto bis(2-etilhexil) sulfosuccinato de sódio (AOT), com fórmula química $C_{20}H_{37}NaO_7S$, é um tensioativo aniónico de cadeia dupla, com uma região apolar ramificada curta (Figura 11). A temperatura ambiente e concentrações altamente diluídas, pode formar soluções isotrópicas que rapidamente formam uma região bifásica L_1+L_α e, à medida que a concentração de tensioativo aumenta, a fase lamelar começa a prevalecer até altas concentrações em que se tem 80% m/m de AOT.[42, 70] Para concentrações mais elevadas, formam-se fases líquidas cristalinas liotrópicas cúbicas (V_2) e hexagonais (H_2) invertidas.[42, 70]

Os tensioativos gemini 12-s-12, também conhecidos como brometo de alcanodiil-α,ω-bis-(alquildimetilamónio), são tensioativos dicatiónicos. Os tensioativos gemini são tipicamente representados pela notação *n*-*s*-*n*, onde *n* corresponde ao número de carbonos em cada cauda alquílica e *s* corresponde ao número de carbonos presentes no espaçador que conecta as cabeças polares do tensioativo (Figura 11). Neste trabalho foram usados tensioativos gemini com *n* = 12, nos quais variou o espaçador (*s* = 2, 6 e 12).

O tensioativo brometo de didodecildimetilamónio, conhecido como DDAB (Figura 11), consiste num tensioativo catiónico de cadeia dupla longa e saturada, bastante investigado especialmente como veiculador de fármacos, devido à sua capacidade de formação de vesículos.[42]A estrutura dos vesículos de DDAB depende fortemente da concentração de tensioativo e das condições físico-químicas do meio, sendo que em baixas concentrações normalmente são formadas vesículos unilamelares, enquanto em altas concentrações são formados agregados mais complexos.[71] O DDAB exibe ambos os comportamentos de fase líquido-cristalina: liotrópico e termotrópico.[42, 72] Neste trabalho apenas foi investigado o comportamento termotrópico dos híbridos 2D nanomaterial/DDAB; contudo, os resultados obtidos servem de complemento aos trabalhos futuros em que o comportamento liotrópico será investigado.

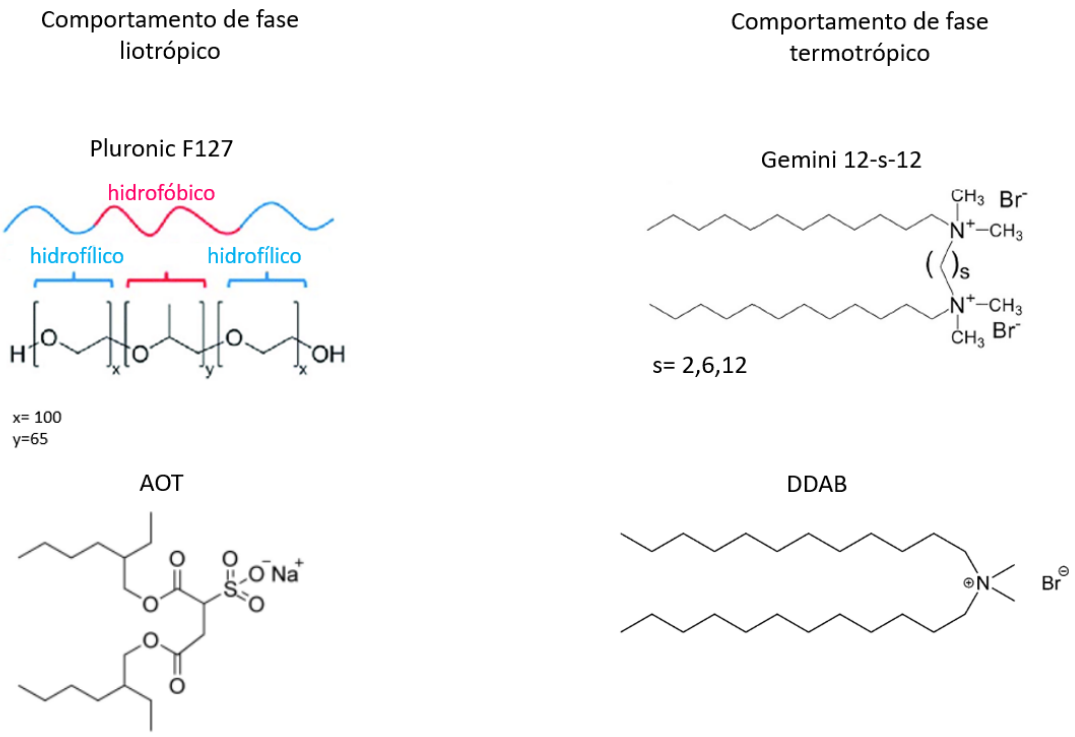


Figura 11. Estrutura química dos dispersantes orgânicos utilizados para preparação dos híbridos grafeno e MoS_2.

2.2 Preparação dos materiais híbridos

A preparação dos materiais híbridos seguiu um procedimento experimental inovador, baseado na experiência anterior do grupo de investigação e desenvolvido no decurso deste projeto. Esse procedimento contempla as etapas seguidamente descritas.

1ª Etapa: Preparação das dispersões aquosas de nanomaterial 2D

Esta etapa seguiu um rigoroso planeamento experimental, definido e publicado pelo nosso grupo de investigação. [14, 15, 18, 36] Inicialmente, foram preparadas soluções *stock* dos dispersantes. Todas as soluções foram preparadas utilizando água ultrapura Milli-Q e em temperaturas acima da temperatura de Kraft dos dispersantes (25°C para o F127, DDAB e gemini 12-s-12; 31°C para o AOT) para garantir a completa dissolução. Todas as pesagens foram realizadas numa balança analítica AND GH-252. Após a preparação e homogeneização das soluções *stock*, foram preparadas diluições com as concentrações pretendidas: 7,0 $mg \cdot mL^{-1}$ de F127, 16 $mmol \cdot kg^{-1}$ AOT, 5 $mmol \cdot kg^{-1}$ de gemini 12-s-12 (s=2,6,12) e 8 $mmol \cdot kg^{-1}$ de DDAB. As concentrações foram escolhidas por corresponderem à região de máxima dispersibilidade de cada dispersante usado, de acordo com o previamente reportado pelo grupo de investigação.[13, 15, 18, 73] Por fim, uma massa de 30 e 60 mg de nanomaterial sólido foi adicionada, respetivamente, a um volume de 10 e 20 mL de soluções diluídas dos tensioativos, correspondendo a uma concentração inicial de nanomaterial de 3 $mg \cdot mL^{-1}$ nas suspensões obtidas.

Seguiu-se o processo de sonicação e centrifugação das suspensões, para se obter as dispersões aquosas do nanomaterial. Em relação à sonicação, foram utilizados dois sonicadores diferentes, um da marca Bandelin SonoPlus Vb 2070, com ponta de 3 mm, e outro da marca Sonics Vibra-Cell VCX 550 com ponta de 13 mm de diâmetro, devidamente polidas e com uma potência de sonicação de 70W e 500W, respetivamente.

A sonicação consiste no método com maior potencial de exfoliação, podendo ser executada em sonicadores de ponta ou em banho. Estes sistemas emitem ondas de energia ultrassónica, que à medida que se propagam pelo meio líquido, exercem altas e baixas pressões que empurram e puxam as moléculas. [19, 20, 24, 25] Devido a esses pulsos de pressão, microbolhas começam a formar-se devido à cavitação (criação de cavidades de vácuo) e a crescer durante cada pulso até colapsarem gerando poderosas ondas de choque que vão exercer forças de cisalhamento nas camadas de nanomaterial separando-as (Figura 12).[19, 20, 24, 25] Os parâmetros da sonicação (potência, tempo,

frequência e amplitude de sonicação) influenciam de forma critica a eficiência da sonicação e a qualidade final da dispersão (i.e., o grau de separação das camadas de material 2D; no caso de nanotubos de carbono, o grau de individualização a partir de aglomerados densos).[14, 15, 20]



Figura 12. Representação esquemática do processo de exfoliação assistida por ultrassonicação. Adaptado de [74]

Para estimar as condições de sonicação, foi realizada uma calibração usando água Milli-Q (Tabela 4). Para isso, foram realizados ensaios de sonicação em frascos de 10-20 mL de água, termicamente isolados para eliminar perdas de calor. Conforme a sonicação era realizada, verificou-se a variação da temperatura com a sonicação em função do tempo (Figura 13).

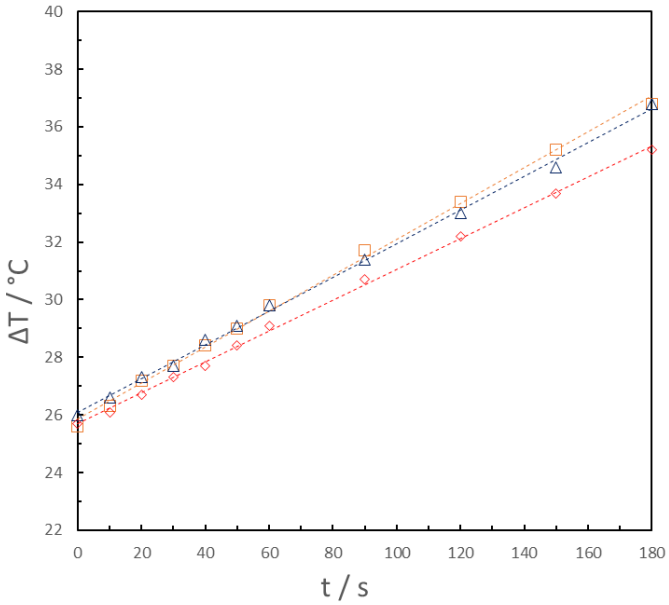


Figura 13. Variação da temperatura em função do tempo para sistemas com V= 20 mL de água Milli-Q.

Através das equações de reta dos gráficos ΔT/°C vs t/s foi possível estimar a potência fornecida por sonicação (P_s), usando a equação 3, a seguir:

$$P_s = \frac{dT}{dt}\, m\, C_p \qquad \text{equação 3}$$

onde: $\frac{dT}{dt}$ corresponde ao declive da reta, m à massa média de água e C_p à capacidade calorífica, a pressão constante, da água (4,187 $J \cdot g^{-1} \cdot K^{-1}$). Para cada ensaio, efetuou-se o cálculo da potência de sonicação e em seguida foi estimado a média desses valores e do erro associado na forma de desvio padrão.

De forma a que em todas os ensaios de sonicação realizados, a energia fornecida por massa de nanomaterial ($E_{s,m}$) fosse mantida constante e igual a 0,8 $kJ \cdot mg^{-1}$, determinou-se a energia necessária (E_s), em kJ, para exfoliar uma dada massa de nanomaterial 2D em mg, por meio da equação 4, a seguir:

$$E_{s,m} = \frac{E_s}{m} \qquad \text{equação 4}$$

Depois foi possível estimar o tempo em que ocorreria cada ensaio de sonicação em segundos, por meio da potência de sonicação, P_s, (em Watt) e do valor de energia fornecida calculada (kJ), equação 5:

$$t_s = \frac{E_s}{P_s} \qquad \text{equação 5}$$

Tabela 4. Condições de sonicação em cada exfoliação de nanomaterial em solução aquosa de dispersante.

	Sonda Bandelin SonoPlus Vb 2070	**Sonda Sonics Vibra-Cell VC 750**	
V (dispersão) / mL	20	20	10
A_s / %	30	30	30
P_s / W	4,5	16,6	12,5
E_s / kJ	48	48	24
m (grafeno ou MoS_2) / mg	60	60	30
t_s / min	180	48	32

Devido a desgastes da ponta de sonda Bandelin Sonoplus Vb 2070 e para otimização do tempo, uma vez que a sonda Sonics Vibra-Cell é mais potente e permite preparar dispersões aquosas de nanomaterial num tempo de sonicação mais reduzido, optou-se por usar a sonda Sonics Vibra-Cell.

Em todos os ensaios de sonicação realizados as pontas das sondas foram posicionadas a 1 cm do fundo dos frascos e a temperatura do sistema foi controlado por meio de um banho externo termostatizado a 10°C num vaso de paredes duplas, para evitar o sobreaquecimento das amostras (Figura 14).

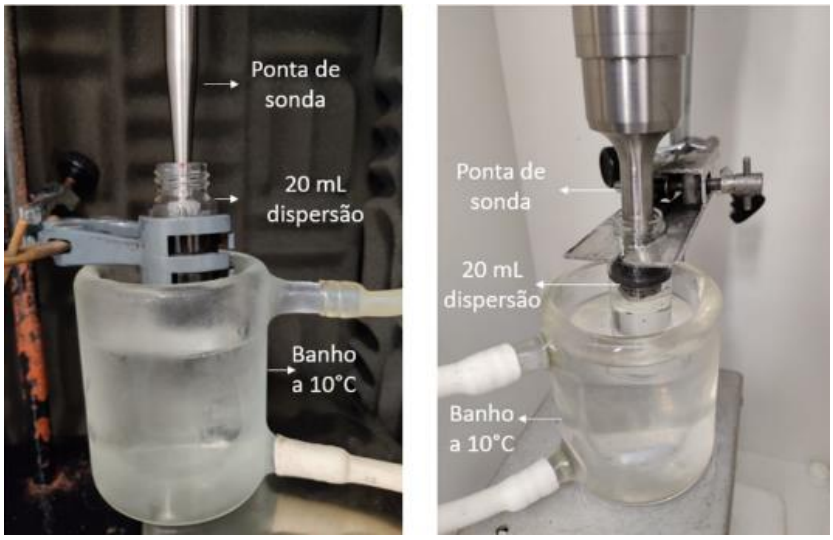


Figura 14. Pontas de sonda ultrassónica usadas e posicionadas durante os ensaios de sonicação do grafeno e do MoS_2 em água.

No final do processo, uma etapa de centrifugação é necessária para separar as partículas grandes de nanomaterial agregado que não foram exfoliadas e as impurezas

dispersas na fase líquida. A escolha do valor da aceleração centrifuga e o tempo de centrifugação afetam a concentração e o tamanho dos nanomateriais dispersos em meio líquido.[14, 15, 20] Para realizar esta etapa, as dispersões aquosas foram colocadas em tubos do tipo Falcon® e centrifugadas a 1500 g durante 10 minutos. A centrifugação foi realizada por meio de uma centrifugadora Pro-Research Centurion, modelo K241R. No final, 9 mL de sobrenadante foram recolhidos com cuidado de cada tubo, para evitar a mistura com o material não exfoliado de maiores dimensões.

2ª Etapa: Secagem das dispersões

Uma vez recolhidos, os sobrenadantes foram secados de modo a que fosse obtido um sólido híbrido de nanomaterial e tensioativo (Figura 15).

Para os sólidos híbridos grafeno/F127, MoS_2/F127, grafeno/AOT, MoS_2/AOT, nos quais se investigou o comportamento de fase liotrópico, e para os sólidos grafeno/DDAB e MoS_2/DDAB, no quais se investigou o comportamento de fase termotrópico, a secagem ocorreu por meio de liofilização.

Para os híbridos grafeno/gemini, com comportamento de fase termotrópico, a secagem foi realizada por meio da evaporação do solvente, sendo o sobrenadante aquecido numa estufa a 50°C durante uma semana, originando um filme sólido que foi raspado para obter o sólido de material híbrido na forma de pó. Por fim, os híbridos grafeno/gemini foram levados a um equipamento de bomba de vácuo, para completar a secagem e garantir a remoção de água residual.

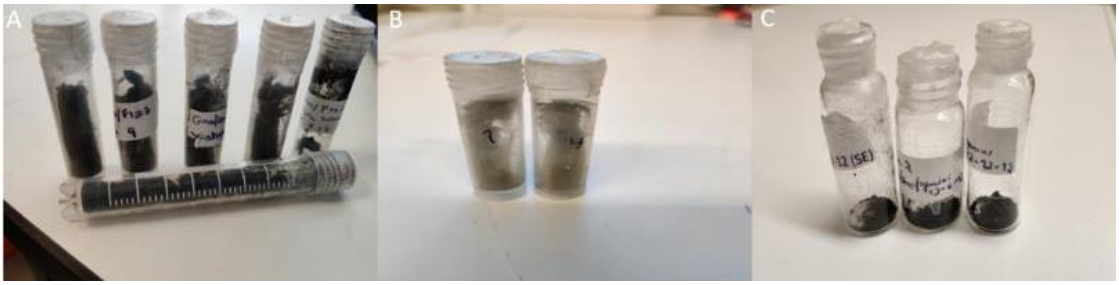


Figura 15. Híbridos sólidos de nanomaterial/tensioativo após secagem. A) híbrido sólido grafeno/F127; B) híbrido sólido MoS_2/F127 C) híbridos sólidos grafeno/geminis 12-s-12, onde (s=2,6,12).

3ª etapa: Estimativa da composição mássica relativa dos híbridos sólidos

Depois da secagem, os híbridos sólidos nanomaterial 2D/tensioativo foram analisados pela técnica TGA, de modo a que fosse possível estimar a proporção mássica relativa de cada componente no material híbrido preparado. As condições em que o TGA foi realizado serão descritas detalhadamente na secção 2.3.1 Métodos de caracterização: Análise termogravimétrica (TGA).

Para os sistemas híbridos envolvendo o AOT, como não foi possível estimar rigorosamente a composição mássica do sistema, devido a incertezas na perda de massa obtida para esse tipo de material, a composição foi estimada indiretamente, a partir da técnica do UV-Vis. Para isso, foram quantificadas as concentrações de nanomaterial 2D presentes nos volumes de sobrenadante nanomaterial 2D/AOT obtidos e a partir deste foram determinadas a massa de nanomaterial 2D (m_{2D}). Em seguida, esta massa foi subtraída da massa de sobrenadante nanomaterial 2D/AOT seco ($m_{híbrido\ seco}$) para se obter a massa de tensioativo AOT correspondente e com isso estimar a proporção mássica de cada componente no híbrido através das equações 6 e 7 a seguir:

$$m_{híbrido\ seco} = m_{2D} + m_{AOT} \qquad \text{equação 6}$$

$$\%m/m = \frac{m_{componente\ (nanomaterial\ 2D\ ou\ tensioativo)}}{m_{total}} \qquad \text{equação 7}$$

As condições em que foram realizadas a técnica do UV-Vis serão descritas na secção 2.3.6 Métodos de caracterização: Espectroscopia de Ultravioleta e Visível (UV-Vis).

4ªetapa: Incorporação de água nos híbridos liotrópicos

Esta etapa aplica-se aos híbridos em que se investigou o comportamento de fase liotrópico. Como os cristais líquidos liotrópicos são formados através da mistura de um composto anfifílico com a água em diferentes concentrações, depois que a composição mássica de nanomaterial 2D e de tensioativo(F127 e AOT) foram determinadas, a partir destes resultados, determinaram-se as massas de água e de tensioativo a adicionar aos híbridos sólidos para se obter sistemas ternários nanomaterial 2D /tensioativo/água em diferentes composições, como descrito na tabela 5.

Tabela 5. Composição de cada sistema híbrido ternário preparado.

% mássica de grafeno ou MoS_2	% mássica de F127	% mássica de H_2O
0,10	9,90	90,00
0,10	39,90	60,00
0,10	69,90	30,00
% mássica de grafeno ou MoS_2	**% mássica de AOT**	**% mássica de H_2O**
0,10	24,90	75,00
0,10	84,40	15,50
0,10	89,90	10,00

Para a preparação de todos os sistemas ternários, a massa de cada componente híbrido sólido, tensioativo (F127 e AOT) e H_2O foi previamente pesada e adicionada em tubos de ensaio, que foram devidamente selados. Em seguida, cada sistema foi submetido a ciclos de agitação e aquecimento para homogeneização. Os ciclos de agitação foram realizados por meio de centrifugação (em direções alternadas) dos tubos de ensaio, durante 40 min e usando 5.000 rpm e 2.000 rpm para os sistemas com F127 e com AOT respetivamente. O aquecimento foi realizado por meio de um banho de aquecimento com temperatura controlada a 70 - 75 °C.

Após os ciclos de agitação e aquecimento controlados, os sistemas foram deixados a homogeneizar à temperatura ambiente, com a birrefringência dos sistemas sendo observadas por meio do uso de um sistema polarizador (Figura 16).

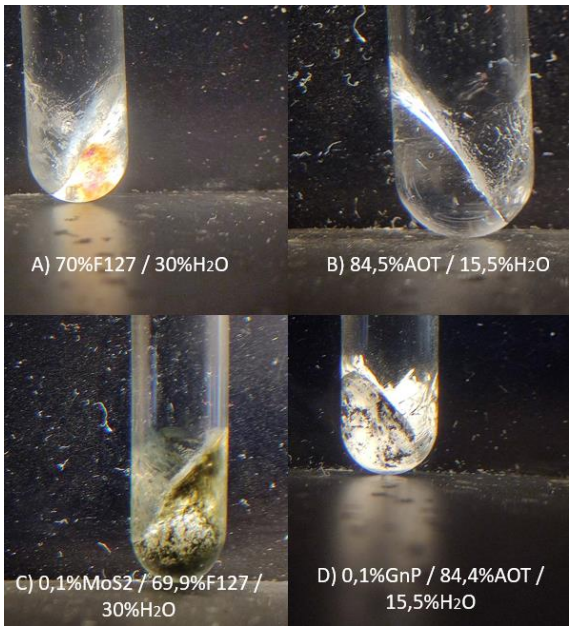


Figura 16. Birrefringência dos sistemas liotrópicos preparados observados por meio do uso de um sistema polarizador.

Uma vez preparados, tanto os híbridos liotrópicos quanto os termotrópicos foram caracterizados por diferentes técnicas experimentais, o que permitiu estudar a morfologia, estrutura e o comportamento de fase, a fim de verificar a influência que o grafeno e o MoS_2 possuem quando incorporados numa matriz líquido cristalina.

Um esquema geral para preparação dos híbridos se encontra resumido na Figura 17, a seguir:

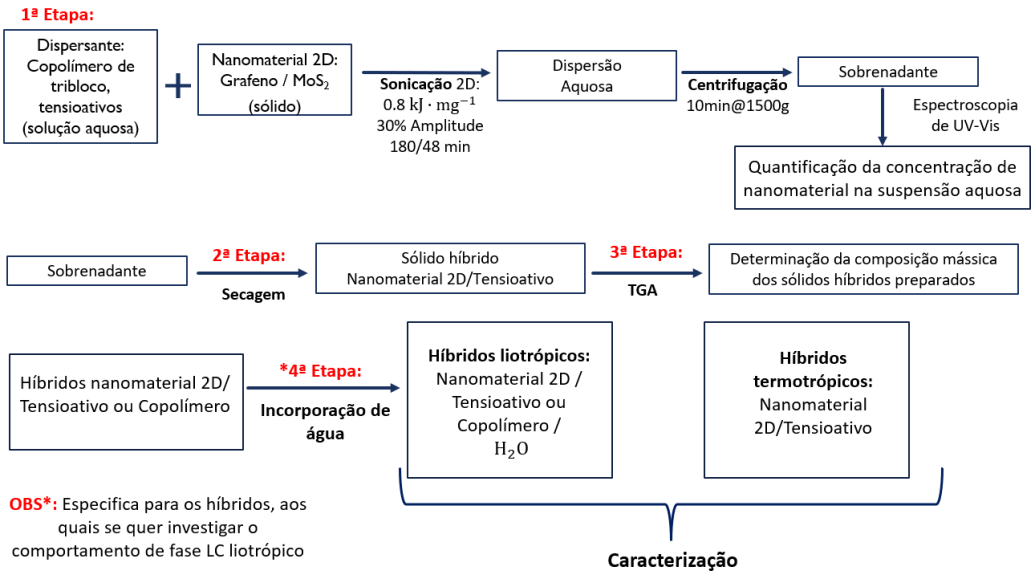


Figura 17. Esquema geral da preparação dos sistemas híbridos liotrópicos e termotrópicos.

2.3 Métodos de Caracterização

2.3.1 Análise Termogravimétrica (TGA)

Princípios básicos

O TGA é uma técnica termoanalítica, na qual a variação de massa de uma amostra é monitorada em função da temperatura (ou do tempo), à medida que a amostra é sujeita a um aquecimento por meio de um programa de temperatura controlado.[75] O TGA pode ser usado para investigar as propriedades térmicas de diversos tipos de materiais, como minerais, metais, materiais cerâmicos, alimentos, tintas e adesivos. Além disso permite investigar também a composição e a estabilidade térmica das amostras.[75]

Procedimento experimental

Para determinar a temperatura de decomposição dos materiais híbridos e determinar, a partir da perda de massa, as percentagens de nanomaterial 2D (grafeno ou MoS_2) e de dispersantes (AOT, DDAB, gemini ou F127) presentes nesses materiais, a massa de cada amostra de material híbrido foi previamente pesada em cadinhos de 25 µL de alumínio da marca Netzsch.

Em seguida, foi realizada a análise das amostras por meio do equipamento Netzsch TG 209 F1 Iris (Figura 18) em atmosfera de gás inerte N_2 (fluxo de 50 $mL \cdot min^{-1}$). Para o Pluronic® F127 e respetivos híbridos as análises foram realizadas no intervalo de 25 – 450 °C, enquanto para os tensioativos AOT, DDAB e geminis 12-s-12 puros, e respetivos híbridos, as análises foram realizadas no intervalo de 30 – 330 °C. Em todos os compostos foi utilizada uma taxa de aquecimento de $10°C \cdot min^{-1}$. As análises foram realizadas em triplicado para cada material híbrido preparado, até se obter, no mínimo, dois resultados concordantes.

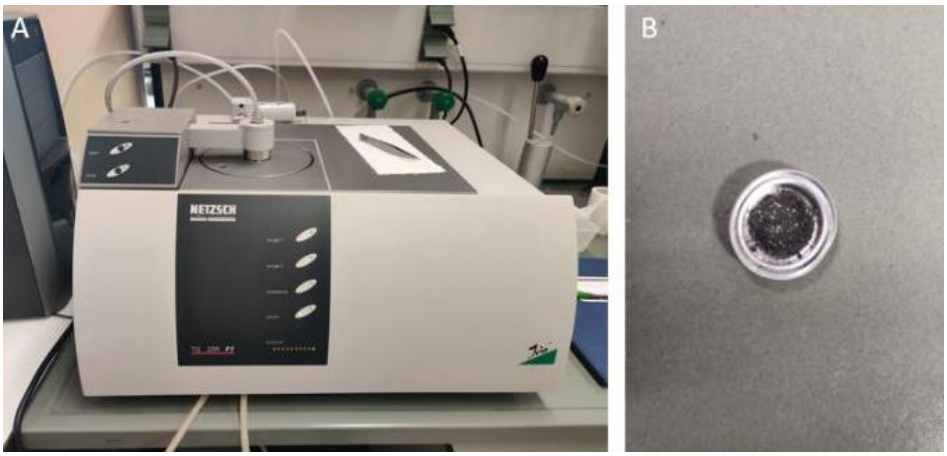


Figura 18. A) equipamento usado na análise termogravimétrica (TGA); B) cadinho de alumínio com resíduos de grafeno após aplicação da técnica TGA numa amostra de material híbrido sólido grafeno/gemini 12-2-12.

Os dados referentes à temperatura de decomposição e perda de massa foram obtidos no software Netzsch Proteus Thermal Analysis, sendo a temperatura de decomposição estimada por meio de extrapolação da curva do TGA e a perda de massa sendo obtida pela diferença de massa do sistema na linha de base inferior (após ter ocorrido decomposição) e linha de base superior (sistema ainda não entrou em decomposição) (Figura 19). Neste trabalho, todos os valores de temperatura de decomposição e perdas de massa obtidas para os híbridos, correspondem a decomposição do copolímero ou tensioativos usados na preparação dos híbridos, uma vez que os nanomateriais 2D (grafeno ou MoS_2) não decompõem nos intervalos de temperatura estudados neste trabalho.

A concentração de nanomaterial 2D, c_{n2D}, presente em cada híbrido foi estimada através da equação 8:

$$c_{n2D} = \left[m_s \left(1 - \frac{\emptyset_s}{\emptyset_d}\right) \right] \frac{1}{V_s} \qquad \text{equação 8}$$

onde m_s corresponde à massa do híbrido seco (mg), $\emptyset_s$ corresponde à perda de massa obtida (TGA) para o sobrenadante nanomaterial 2D/tensioativo seco, $\emptyset_d$ corresponde à perda de massa obtida (TGA) para o tensioativo puro e seco e V_s corresponde ao volume de sobrenadante nanomaterial 2D/tensioativo (em mL).

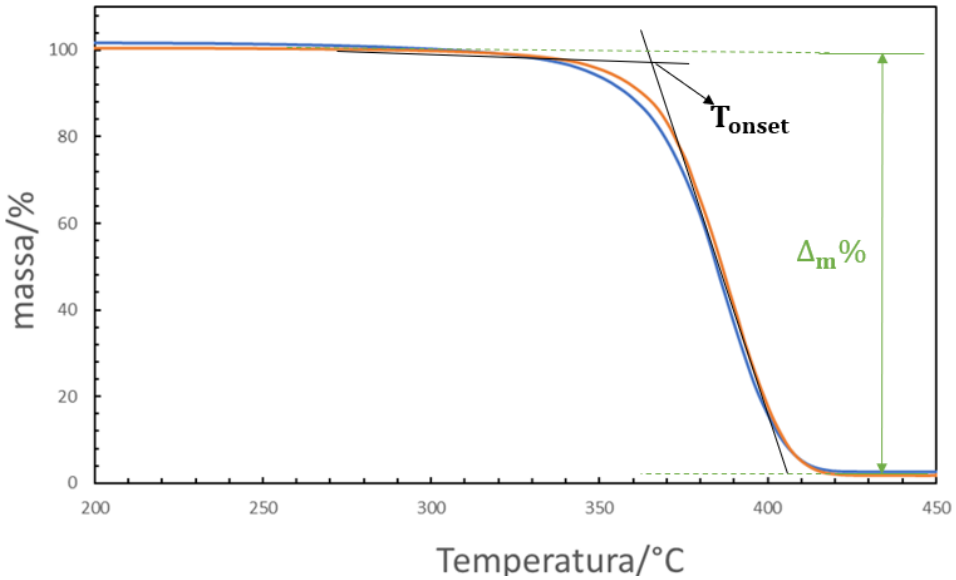


Figura 19. Representação do tratamento dos termogramas obtidos por TGA.

Os resultados obtidos pelo TGA permitiram estimar a composição mássica (% m/m) de nanomaterial e tensioativo nos híbridos sólidos, e consequentemente possibilitaram determinar a quantidade de água que deveria ser adicionada aos híbridos liotrópicos de modo a preparar sistemas ternários nanomaterial 2D/tensioativo/H_2O em diferentes composições.

2.3.2 Calorimetria Diferencial de Varrimento (DSC)

Princípios básicos

O DSC é uma técnica, altamente versátil, que permite determinar o grau de cristalinidade de um material, caracterizar polímeros determinando a sua temperatura de transição vítrea, temperatura de fusão e de cristalização, determinar a pureza de compostos sólidos orgânicos e determinar as temperaturas e entalpias envolvidas em transições endotérmicas e exotérmicas que ocorrem nos materiais, além da capacidade calorífica desses materiais.[76, 77] A técnica consiste na determinação da diferença de fluxo de calor entre uma amostra de referência e amostra a analisar, em função da temperatura. Desse modo, tanto a amostra quanto a referência (que não apresenta qualquer transição ou reação durante o varrimento) são submetidas ao mesmo ambiente e à mesma taxa de aquecimento. Qualquer fluxo de calor que ocorra entre a amostra e a referência é resultado de algum processo que ocorre na amostra. A diferença de fluxo de calor entre a célula contendo a amostra de interesse e a célula contendo a referência gera uma diferença de sinal elétrico que é medida de modo a se obter um termograma, que fornece o perfil térmico da amostra.

Os instrumentos de DSC podem ser de dois tipos: de fluxo de calor ou de compensação de potência.[76, 77] No instrumento de fluxo de calor, tanto a amostra quanto a referência são colocadas no mesmo forno e a diferença de temperatura ou de potencial entre termopilhas que se situam no forno são gravadas, sendo esta proporcional ao fluxo de calor da amostra. No DSC por compensação de potência, a amostra e a referência são aquecidos ou arrefecidos em fornos separados e um sistema de *feedback* controla e varia a potência aplicada a cada forno, de modo a manter a diferença de temperatura entre eles aproximadamente nula.

Os termogramas são expressos em termos de fluxo de calor (W ou $J \cdot s^{-1}$) em função da temperatura (K ou °C), sendo que por convenção variações no fluxo de calor positivas correspondem a efeitos endotérmicos, enquanto variações de fluxo de calor negativas correspondem a processos exotérmicos.[76, 78, 79] Posteriormente, é possível fazer a conversão do fluxo de calor (*F*) para capacidade calorífica diferencial a pressão constante ($C_{p,\,dif}$). Para isso, é necessário dividir o fluxo de calor (*F*) pela velocidade de varrimento (*V*), conforme a equação 9, a seguir:

$$C_{p,dif} = \left(\frac{F}{V}\right)_P \qquad \text{equação 9}$$

A temperatura associada a uma transição de fase é frequentemente definida pela temperatura do máximo do pico e a variação de entalpia é obtida através da integração da área do pico. A variação de entropia da transição de fase é calculada a partir da variação de entalpia e da temperatura da transição, equação 10 e 11:

$$\Delta H_{tr} = \int_{T_i}^{T_f} C_{p,dif}\, dT \qquad \text{equação 10}$$

$$\Delta S_{tr} = \frac{\Delta H_{tr}}{T_{tr}} \qquad \text{equação 11}$$

As curvas de DSC (Figura 20) podem ser caracterizadas por diferentes temperaturas:[76, 78, 79]

T_i, *Temperatura inicial do pico*: Temperatura para no qual o sinal começa a desviar da linha de base, indicando o início do pico.

T_{onset}, *Temperatura de onset*: Temperatura onde a tangente no ponto de inflexão da curva do sinal intercepta a linha de base inicial linearmente extrapolada. Esta normalmente representa a temperatura de fusão ou de transição.

T_{pico}, Temperatura do pico: Temperatura que representa o valor máximo da diferença entre a curva de valores medidos e a linha de base interpolada.

T_f, Temperatura final do pico: Temperatura para o qual sinal desviado retorna a linha de base, indicando o final do pico.

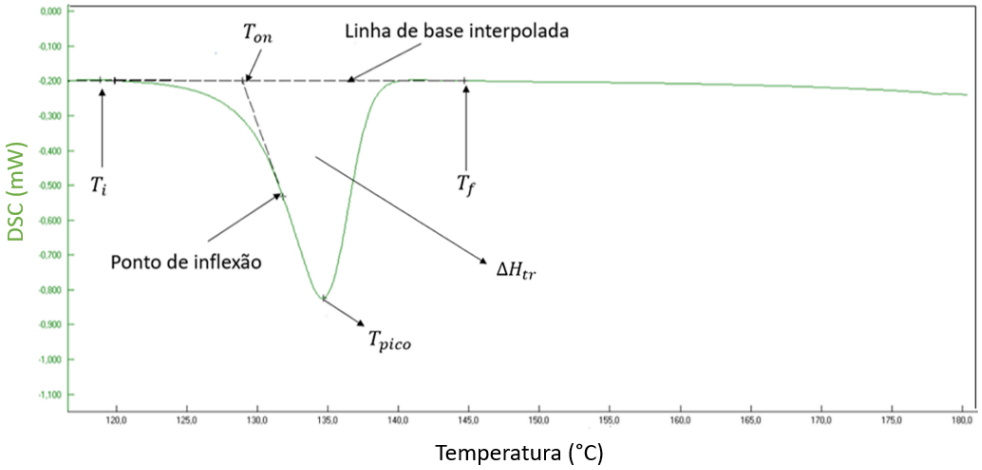


Figura 20. Representação de um termograma obtido por DSC, fluxo de calor em função da temperatura, com integração directa do sinal.

Procedimento experimental

As análises de DSC foram realizadas usando o calorímetro Hitachi modelo DSC7020, apresentado na Figura 21 (calorímetro de fluxo de calor). Todos os ensaios foram realizados nas seguintes condições: velocidade de varrimento de 2°C/min, num intervalo de 20-180°C, com N_2 como gás de arraste num fluxo de 50 mL·min^{-1}; o equipamento foi previamente calibrado nestas condições com três substâncias de referência (ácido benzóico, índio e estanho).

Massas de 1-5 mg de compostos sólidos foram pesadas em cadinhos de alumínio herméticos selados, e um cadinho de alumínio vazio foi usado como referência. Os cadinhos foram fechados por prensagem das tampas.

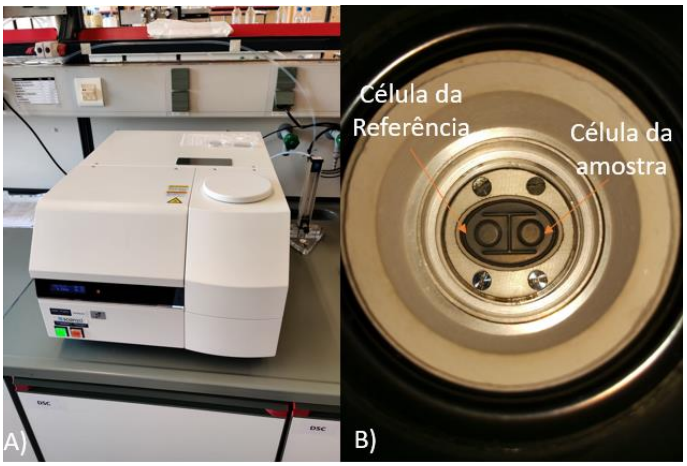


Figura 21. A) equipamento de DSC, modelo Hitachi DSC7020 usado no trabalho e B) interior do forno do DSC: à esquerda, célula de referência e à direita, célula onde se posiciona a amostra de interesse.

Antes de cada experiência, foram realizados ensaios nas mesmas condições de análise, na qual foram analisadas as amostras de interesse, utilizado dois cadinhos vazios, resultando em um sinal (*baseline,* linha de base) que seria subtraído dos sinais de DSC das amostras, de modo a garantir a eliminação de picos associados com possíveis contaminações existentes no forno do DSC ou de ruídos gerados pelo equipamento. Com isso, todos os picos que surgirem durante as experiências se referem a transições da amostra de interesse.

Para cada composto híbrido sólido os ensaios foram realizados em duplicado com os parâmetros de transições de fase determinados através do software Thermal Analysis TA7000, versão 11.1. Os valores de T_{onset} foram determinados através de extrapolação, sendo determinados pelo ponto de interseção da reta que tangencia o ponto de inflexão dos picos de DSC com a linha de base linear extrapolada, enquanto, os valores de entalpia de transição ($\Delta_{tr}h$) foram determinados pelo software, através da interpolação da linha de base e integração das áreas dos picos sob a linha de base interpolada, para isso foram considerados como limites de integração dois pontos na linha de base estabilizada, que correspondessem o T_i e o T_f dos picos.

Como havia desníveis da linha de base após uma transição, foram realizadas interpolação sigmoidal para estimar as entalpias de transição (Figura 22).

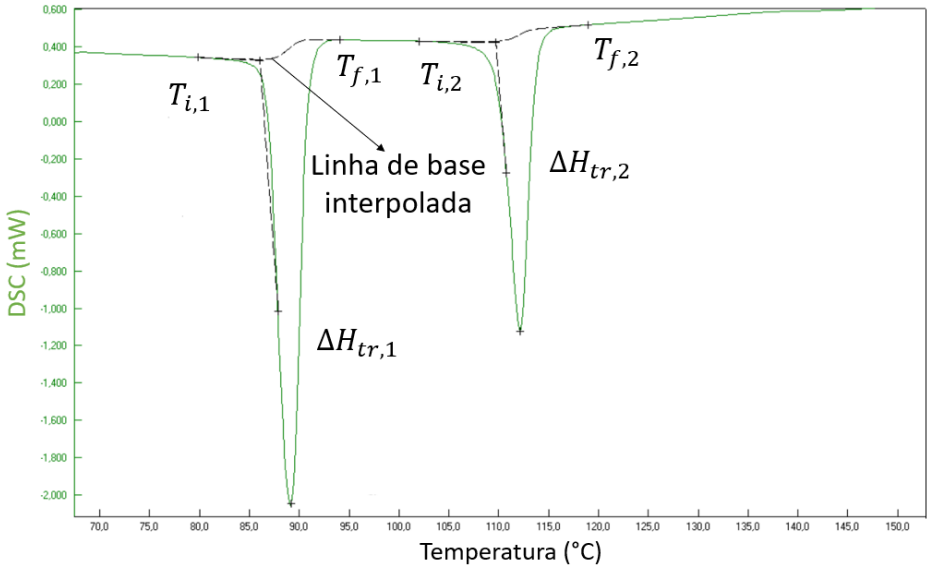


Figura 22. Representação do termograma obtido por DSC, com desníveis na linha de base.

As incertezas associadas a cada média de medições de temperaturas de transição (T_{tr}) e entalpias mássica de transição de fase ($\Delta_{tr}h$) foram representadas pelo desvio padrão. Para estimar as incertezas associadas a entalpia de transição por mol de tensioativo ($\Delta_{tr}H$) e entropia de transição ($\Delta_{tr}S$) foram usadas as respetivas equações 12 e 13 de propagação de erro indicadas a seguir:

$$\left|\frac{s_{\Delta_{tr}H}}{\Delta_{tr}H}\right| = \pm\left|\frac{s_{\Delta_{tr}h}}{\Delta_{tr}h}\right| \qquad \text{equação 12}$$

$$s_{\Delta_{tr}S} = \pm\,|\Delta_{tr}S|\sqrt{\left(\frac{s_{\Delta_{tr}H}}{\Delta_{tr}H}\right)^2 + \left(\frac{s_{T_{tr}}}{T_{tr}}\right)^2} \qquad \text{equação 13}$$

onde, $s_{\Delta_{tr}S}$, $s_{\Delta_{tr}H}$, $s_{\Delta_{tr}h}$, $s_{T_{tr}}$ representam as incertezas associadas a entropia de transição de fase, entalpia de transição por mol de tensioativo, entalpia de transição de fase por grama (g) de material e temperatura de transição de fase, respetivamente.

De acordo com a literatura, o T_{onset} é o mais utilizado para caracterizar a temperatura de transição de fase, pois este é independente de parâmetros tais como a massa da amostra, a condutividade térmica do cadinho e a velocidade de varrimento.[76, 78, 79] Contudo, como neste trabalho havia sinais com picos não resolvidos, em que não se podiam distinguir o fim de um pico e o início do pico seguinte (Figura 23), resolveu-se considerar o T_{pico} como a temperatura característica de transição de fase.

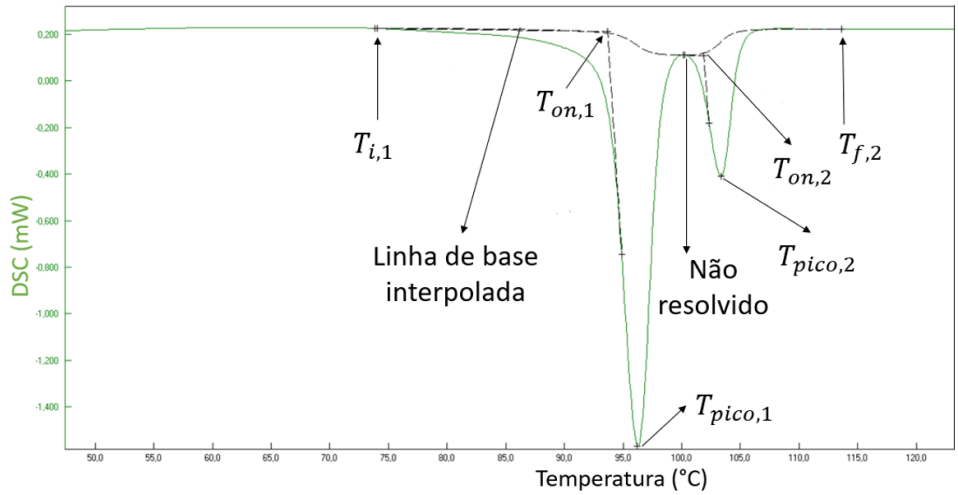


Figura 23. Representação do termograma obtido por DSC, onde há sinais com picos não resolvidos.

2.3.3 Microscopia de Luz Polarizada (PLM)

Princípios básicos

A microscopia de luz polarizada é uma técnica que emprega filtros polarizadores para obter informações acerca das propriedades óticas do material que está a ser analisado, por exemplo se o material apresenta ou não birrefringência.[47] O microscópio é projetado para observar e fotografar texturas de amostras que são visíveis, principalmente devido ao seu caráter oticamente anisotrópico.

O microscópio de luz polarizada é composto por: (i) uma fonte de luz, geralmente uma lâmpada de halogénio que emite luz branca; (ii) um conjunto de lentes objetivas que vão formar a imagem da amostra; (iii) lentes oculares que vão ampliar a imagem tornando-a visível ao investigador; (iv) um condensador que vai assegurar iluminação uniforme da amostra sendo que a distância entre o condensador e a amostra pode ser ajustada por meio de um sistema de focagem para focalizar o feixe de luz e assim assegurar a correta iluminação; (v) uma platina de preferência giratória para segurar a amostra; (vi) um polarizador posicionado abaixo da amostra no caminho da luz antes de chegar a amostra e (vii) um analisador, que consiste em um segundo polarizador posicionado acima da amostra, sendo normalmente giratório em 360° e removível.

Procedimento experimental

Neste trabalho foi utilizado um microscópio Olympus modelo BX51 (Figura 24A), equipado com uma câmara fotográfica Olympus, para obter imagens das texturas das diferentes fases líquidos cristalinas formadas. Para analisar o comportamento de fase liotrópico, uma porção de cada híbrido foi colocado numa lâmina de vidro e coberta por uma lamela, posteriormente selada para minimizar a desidratação das amostras, que

pode afetar as fases LCs liotrópicas formadas. Para os híbridos grafeno/gemini, grafeno/DDAB e MoS_2/DDAB com comportamento termotrópico, o microscópio foi equipado com uma placa de aquecimento de marca Linkam modelo TP94 (Figura 24B-24C), usando uma taxa de aquecimento de 0,5-5 °C·min^{-1}, para controlo da temperatura e assim poder investigar as texturas birrefringentes das fases líquido-cristalinas formadas ao aquecer e arrefecer a amostra. Para isto, os sólidos foram colocados entre duas lamelas de vidro e aquecidos por meio da placa de aquecimento até isotropização do sistema e arrefecimento posterior até temperatura ambiente. Esta técnica também foi aplicada aos tensioativos puros usados para controle e comparação dos resultados observados pelos compostos híbridos.



Figura 24. Microscopia de luz polarizada (PLM): A) microscópio; B) sistema de controle do aquecimento e arrefecimento; C) placa Linkam de aquecimento.

2.3.4 Microscopia Eletrónica de Varrimento (SEM)

Princípios básicos

A técnica de SEM consiste na utilização de um microscópio eletrónico que varre a superfície de amostras por meio de um feixe de eletrões, de modo a se obter uma imagem do espécime em estudo com alta resolução, até à escala nanométrica. Uma fonte geradora de eletrões de alta energia cinética emite um feixe de eletrões que é focado por meio de um conjunto de lentes, na superfície da amostra interagindo com a mesma. [80] A interação pode ocorrer de forma elástica (conservação da energia cinética, mas modificação na trajetória dos eletrões) resultando na ejeção de eletrões

retrodifundidos de alta energia, à medida que o feixe faz o varrimento, ou pode ocorrer de forma inelástica entre o feixe de eletrões e as moléculas da amostra (perda de energia cinética devido a transferência de energia e perturbação ligeira na trajetória dos eletrões), o que resulta na ejeção de eletrões secundários próximo da superfície da amostra. Estes dois tipos de eletrões ejetados são detetados por detetores distintos gerando sinais que são processados para aquisição das imagens. Os eletrões retrodifundidos permitem obter informações sobre a composição da amostra, enquanto os eletrões secundários permitem obter informações acerca da topografia e morfologia das amostras.[81]

Procedimento experimental

A caracterização morfológica dos nanomateriais 2D exfoliados foi realizada por meio da técnica do SEM. Para isso, primeiramente, aos híbridos sólidos preparados (grafeno/F127; MoS_2/F127; grafeno/gemini; grafeno/AOT; MoS_2/AOT; grafeno/DDAB e MoS_2/DDAB) foi adicionada uma pequena quantidade de água de modo a obter dispersões aquosas desses materiais. De seguida, uma gota de 10 µL de cada dispersão foi colocada num substrato de silício, pré-aquecido a temperaturas >100ºC, para a rápida evaporação do solvente. Finalmente, o substrato foi lavado com etanol três vezes para remoção de excesso de dispersante. As imagens SEM foram obtidas num microscópio FEI Quanta 400FE no Centro de Materiais da Universidade do Porto, operando com um feixe de eletrões de 15 kV, em diferentes ampliações e em modo de eletrões secundários.

2.3.5 Difração de raios X (XRD)

Princípios básicos

A técnica do XRD é uma técnica que faz uso da interação dos raios X (radiação eletromagnética de comprimento de onda em torno de 10^{-8} a 10^{-12} nm) com a matéria, para se obter informações cruciais acerca da estrutura e do arranjo molecular de compostos no estado sólido (posição relativa dos átomos, comprimento e ângulo de ligação, conformação e flexibilidade das moléculas).[82] Também serve para identificação dos materiais, uma vez que cada sólido cristalino apresenta padrões de difração de raios X característicos, que funcionam como a sua impressão digital. O átomo isolado espalha o raio incidente em todas as direções, contudo num sólido cristalino, onde o conjunto de átomos estão regularmente espaçados, os raios x são difratados. Os padrões de difração somente são formados quando ocorre interferência construtiva, ou seja, quando

a lei de Bragg (equação 14) é satisfeita (distancia, d, entre o plano de átomos for um múltiplo inteiro do comprimento de onda da radiação):[82]

$$n\,\lambda = 2\,d\,sen\theta \qquad \text{equação 14}$$

onde *d* é o espaçamento entre o plano de átomos que compõem a estrutura cristalina, *θ* é o ângulo de incidência do feixe de raios X incidente, e *n λ* é um múltiplo inteiro do comprimento de onda da radiação incidente. Quanto maior o ângulo de difração, menor será o espaçamento *d*, entre os planos de átomos. Os difratogramas normalmente consistem em picos finos e providenciam informações acerca das dimensões da célula unitária que define a estrutura dos cristais.

Procedimento experimental

A caracterização por difração de raios X (XRD) foi realizada usando um difratômetro PANalytical X´Pert Pro equipado com um detetor X`Celerator de um monocromador secundário θ/2θ Bragg-Bentano. usando radiação monocromática CuKα (λ=1,5406Å) gerada a 40 kV e 30 mA. As medidas foram registadas a cada 0,017° (incremento de ângulos entre cada medição) e à temperatura ambiente. Os resultados foram analisados por meio do uso dos softwares Excel e Origin.

2.3.6 Espectroscopia de Ultravioleta e Visível (UV-Vis)

Princípios básicos

O UV-Vis é uma técnica bastante aplicada na determinação quantitativa e identificação de uma grande variedade de compostos inorgânicos e orgânicos. A técnica baseia-se na medição da transmitância (*T*) ou absorvância (*A*) da radiação eletromagnética na região do ultravioleta-visível (λ= 160 nm-780 nm) que incide sobre uma amostra de interesse. A absorção de radiação ultravioleta e visível depende da estrutura eletrônica da molécula e sua absorção resulta na excitação de eletrões de ligação para níveis de energia mais elevados, consequentemente, os comprimentos de onda dos picos de absorção podem ser correlacionados com os tipos de ligações presentes no espécime em estudo, possibilitando a identificação de grupos funcionais absorventes ou cromóforos presentes.[83]

Procedimento experimental

A técnica de UV-Vis foi usada na quantificação da concentração dos nanomateriais inorgânicos (grafeno e MoS_2) presentes nas dispersões aquosas dos

materiais híbridos preparados. Para isso, foi utilizado a lei de Lambert-Beer indicada na equação 15:

$$A = \varepsilon\, b\, c \qquad \text{equação 15}$$

onde *A* corresponde ao valor da absorvância medida, ***ε*** corresponde ao coeficiente de extinção do nanomaterial, 31 $mL \cdot mg^{-1} \cdot cm^{-1}$ para o grafeno[15] e 6,6 $mL \cdot mg^{-1} \cdot cm^{-1}$ para o MoS_2[84] a um comprimento de onda de 660 e 678 nm, respetivamente, *b* corresponde ao passo ótico (1 cm), e *c* corresponde à concentração de nanomaterial exfoliado em $mg \cdot mL^{-1}$. Nos comprimentos de onda utilizados, a absorvância do tensioativo é nula.

Para a medição da absorvância da radiação foi usado um espectrofotómetro UV-Vis Agilent 8453, sendo que em cada dispersão aquosa de híbrido analisada, as medições foram realizadas em triplicata e o valor médio da absorvância foi usada para quantificação do teor de nanomaterial presente.

3. Resultados e Discussão

Nesta secção serão apresentados e discutidos os resultados experimentais obtidos. Apresenta-se inicialmente a caracterização dos materiais de partida, seguindo-se dos resultados obtidos para os sistemas híbridos para os quais foi investigado o comportamento de fase liotrópico e, finalmente, os resultados obtidos para os sistemas híbridos para os quais foi estudado o comportamento de fase termotrópico.

3.1 Caracterização dos materiais de partida

Os nanomateriais 2D de partida (nanoplaquetas de grafeno, GnPs, e nanoplaquetas de MoS_2), exfoliados pela metodologia desenvolvida e descrita na secção experimental, e usados na construção dos híbridos, foram caracterizados pela técnica de microscopia eletrónica de varrimento (*scanning electron microscopy*, SEM). As Figuras 25A-25C mostram GnPs exfoliadas por diferentes tensioativos, F127, gemini 12-12-12 e DDAB, respetivamente. Podemos observar nas micrografias várias nanoplaquetas de grafeno individualizadas, o que mostra que após a etapa de sonicação, os dispersantes usados foram capazes de separar as partículas de grafeno inicialmente fortemente aglomeradas. Contudo, comparando os dispersantes, podemos observar que quando usados os tensioativos catiónicos gemini 12-12-12 e DDAB as plaquetas se encontram mais separadas do que quando usado o F127. Este resultado pode ser interpretado considerando que as repulsões eletrostáticas entre plaquetas provocadas pelos tensioativos catiónicos são mais fortes do que o impedimento estéreo provocado pelo F127 (copolímero não iónico), quando ambos adsorvem na superfície do grafeno.

As Figuras 25D-25F mostram outro nanomaterial (MoS_2), exfoliado pelo copolímero de bloco F127 e pelos tensioativos iónicos AOT e DDAB. Podemos observar uma grande quantidade de partículas de MoS_2 exfoliadas. Considerando que o MoS_2, possui uma ligeira carga superficial negativa[84], isto pode favorecer a sua dispersão, explicando esta diferença. Além disso, podemos verificar que nanoplaquetas mais finas de MoS_2 são obtidas quando usados os tensioativos iónicos (AOT e DDAB), ao invés do copolímero não iónico, sendo um resultado similar ao observado com os GnPs.

Estes resultados de partida servem para verificar que ambos os nanomateriais se encontram separados e dispersos, sob a forma de nanoplaquetas com poucas camadas, e que esta será a sua morfologia no material híbrido sólido construído pela

metodologia aplicada. Saliente-se ainda que estudos anteriores realizados pelo grupo de investigação em condições experimentais muito semelhantes às utilizadas neste projeto, mostraram que as nanoplaquetas de grafeno exibem dimensão lateral média (*mean lateral dimension, MLD*) de aproximadamente 125-140 nm[15], enquanto as nanoplaquetas de MoS_2 exibem dimensão lateral média variando no intervalo entre 100-232 nm.[84]

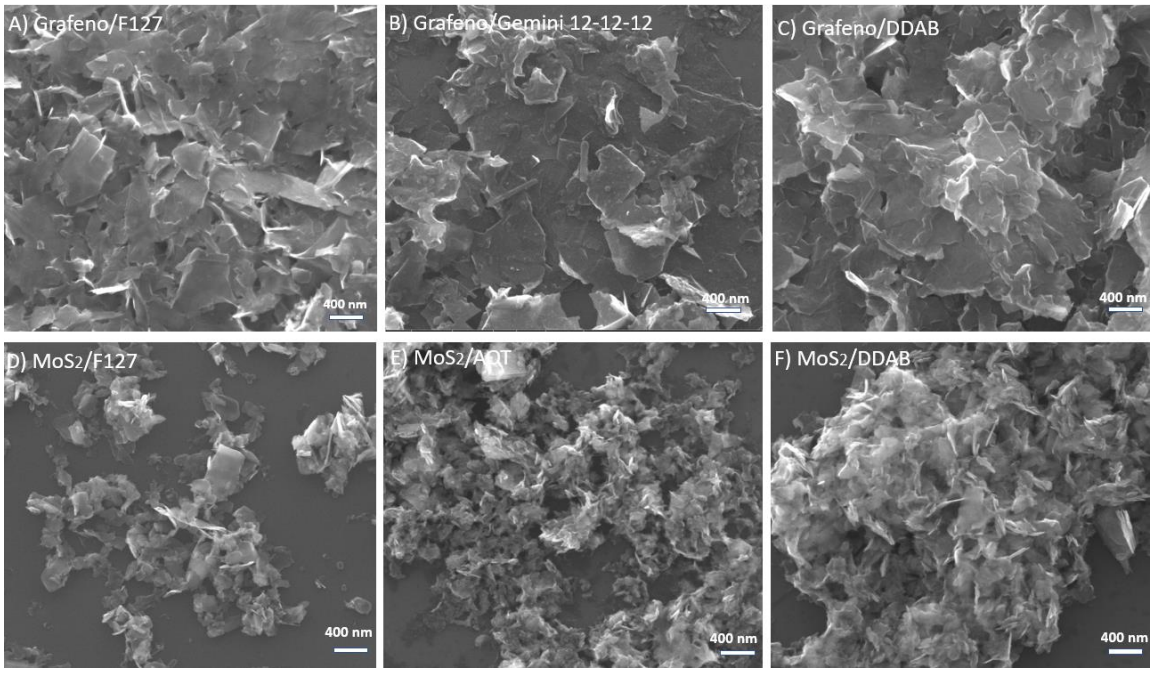


Figura 25. Micrografias SEM dos nanomateriais inorgânicos 2D de partida, exfoliados na presença de diferentes compostos anfifílicos: A) grafeno exfoliado com F127; B) grafeno exfoliado com gemini 12-12-12; C) grafeno exfoliado com DDAB; D) MoS_2 exfoliado com F127; E) MoS_2 exfoliado com AOT e F) MoS_2 exfoliado com DDAB.

3.2 Híbridos liotrópicos

3.2.1 Avaliação da composição dos materiais híbridos

Inicialmente, os híbridos sólidos foram analisados por termogravimetria para estimar a composição relativa de nanomaterial 2D e respetivo agente dispersante (F127 e AOT) e com isso determinar a quantidade de água necessária para preparar os sistemas liotrópicos ternários em diferentes composições.

O primeiro sistema estudado envolveu o copolímero Pluronic F127, com comportamento liotrópico em água conhecido.[60, 67, 69] Os resultados obtidos por TGA

(Figura 26) permitiram determinar a perda de massa dos materiais híbridos desenvolvidos, à medida que são aquecidos. Foram realizadas 2 análises de amostras independentes de forma a verificar a reprodutibilidade do método de preparação. Assim, foi possível investigar o comportamento térmico e obter resultados concordantes para os diferentes pós de materiais híbridos (GnPs/F127, MoS_2/F127). A perda de massa dos híbridos nanomaterial 2D/F127 é menor em comparação com a do F127 puro, devido à incorporação do nanomaterial 2D. Isto afeta também a temperatura de decomposição do híbrido, que diminui significativamente em relação à do copolímero isolado, indicando que a presença do nanomaterial pode estar a afetando a estabilidade do copolímero.

A tabela 6 indica os valores de perda de massa e temperatura de decomposição média obtidos para os sistemas de F127 e híbridos GnPs/F127 e MoS_2/F127. Como os nanomateriais 2D não decompõem no intervalo de temperaturas de análise, a perda de massa corresponde à decomposição do copolímero.

Tabela 6. Parâmetros determinados através de TGA para os sistemas F127 e híbridos com nanomaterial 2D incorporado.

Material	**Perda de massa / %**	$T_{decomposição}$ **/ °C**
F127	-97 ± 1	367 ± 1
GnPs/F127	-95 ± 3	350 ± 2
MoS_2/F127	-93 ± 2	349 ± 1

Considerando que o copolímero F127 não se decompõe na totalidade durante a análise, as devidas correções foram realizadas de modo que o teor de nanomaterial presente pudesse ser determinado, através das equações 16 e 17:

$$\%X_{F127} = \frac{(\text{Perda de massa})_{\text{híbrido}}}{(\text{Perda de massa})_{\text{puro}}} \times 100\% \qquad \text{equação 16}$$

$$\%\ X_{nanomaterial} = 100 - \%X_{F127} \qquad \text{equação 17}$$

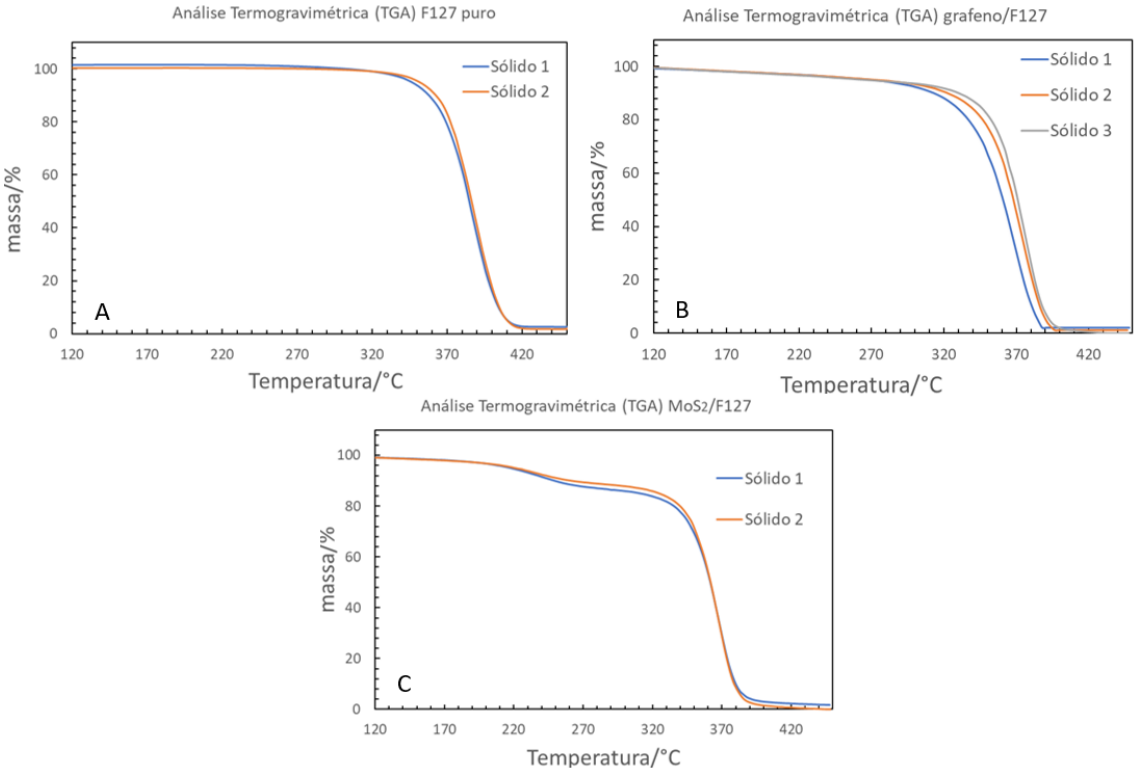


Figura 26. Termogramas obtidos por TGA para os diferentes sistemas: A) F127; B) híbrido GnPs/F127; C) híbrido MoS_2/F127.

Ensaios de TGA foram também realizados para os híbridos nanomaterial 2D/AOT (Figura 27). Os resultados confirmam a reprodutibilidade do método desenvolvido. A perda de massa e temperatura de decomposição foram determinados, sendo os resultados apresentado na tabela 7.

Tabela 7. Parâmetros obtidos pelo TGA dos sistemas híbridos nanomaterial 2D/AOT.

Material	**Perda de massa / %**	**$T_{decomposição}$ / °C**
GnPs/AOT	-78,0 ± 0,2	270,1 ± 0,2
MoS_2/AOT	-74,0 ± 0,1	272 ± 2

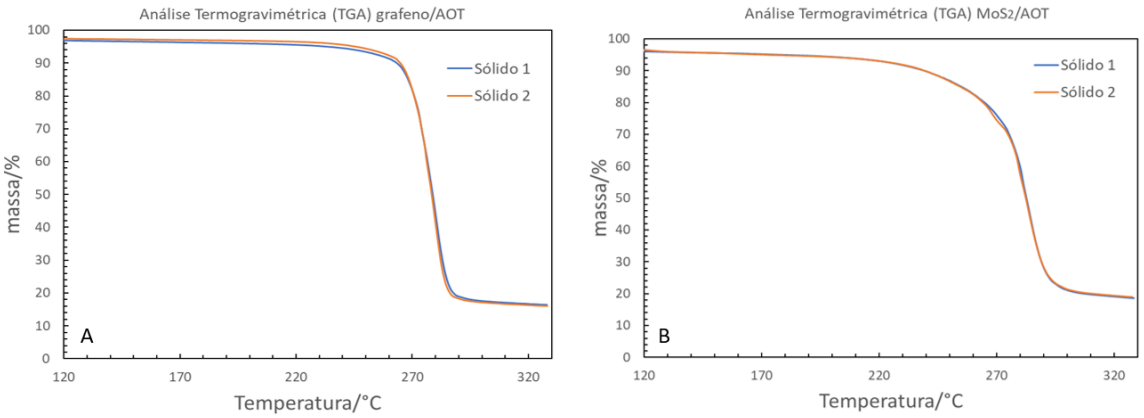


Figura 27. Termogramas obtidos por TGA para os híbridos nanomaterial 2D/AOT: A) GnPs/AOT e B) MoS_2/AOT.

Não foi possível analisar o AOT individualmente, que atuaria como controlo, pois o composto é um material higroscópico, o que resultava em incertezas na perda de massa realmente obtida por TGA. Desse modo, a concentração de nanomaterial foi determinada indiretamente, a partir da técnica de UV-Vis, utilizando os coeficientes de extinção 31 $mL \cdot mg^{-1} \cdot cm^{-1}$ para o grafeno[15] e 6,6 $mL \cdot mg^{-1} \cdot cm^{-1}$ para o MoS_2[84]. As concentrações determinadas foram 0,05 $mg \cdot mL^{-1}$ e 0,03 $mg \cdot mL^{-1}$ para o grafeno e o MoS_2, respetivamente.

Em seguida, foi calculada a massa de nanomaterial 2D e esta subtraída da massa de híbrido total seco para estimativa da massa de tensioativo, sendo com isso possível realizar a quantificação do teor de nanomaterial 2D e AOT presentes no híbrido sólido.

A tabela 8 apresenta as proporções relativas de nanomaterial 2D e de tensioativo presentes nos diferentes híbridos sólidos e que serviram de base para determinar a massa de água necessária para preparar os devidos sistemas ternários nanomaterial/tensioativo/H_2O com diferentes composições.

Tabela 8. Proporção de nanomaterial e de tensioativo presente em cada híbrido.

Sistema	**% m/m nanomaterial**	**% m/m tensioativo**
Híbrido GnPs/F127	2	98
Híbrido MoS_2/F127	4	96
Híbrido GnPs/AOT	2	98
Híbrido MoS_2/AOT	1	99

3.2.2 Comportamento de fase: estudos de microscopia (PLM)

Uma vez preparados os sistemas, o efeito da incorporação do nanomaterial 2D no comportamento de fase líquido-cristalino dos tensioativos F127 e AOT foi analisado através de microscopia de luz polarizada (PLM). Inicialmente, foram analisadas as diferentes fases líquido-cristalinas dos compostos F127 e AOT. De seguida, foram preparados e analisados os sistemas híbridos com nanomaterial 2D. A tabela 9 apresenta a composição dos sistemas preparados e respetivas fases líquido-cristalinas formadas.

Tabela 9. Sistemas ternários nanomaterial 2D/tensioativo/H_2O e fases LCs liotrópicas formadas.

Sistema sólido	**Composição do sistema**	**Fase líquido-cristalina liotrópica**
F127 puro	10%F127 / 90%H_2O	L_1
	40%F127 / 60%H_2O	I_1
	70%F127 / 30%H_2O	H_1
Híbrido GnPs/F127	0,1%GnPs / 9,9%F127 / 90%H_2O	L_1
	0,1%GnPs / 39,9%F127 / 60%H_2O	H_1
	0,1%GnPs / 69,9%F127 /30%H_2O	H_1
Híbrido MoS_2/F127	0,1%MoS_2 / 9,9%F127 / 90%H_2O	L_1
	0,1%MoS_2 / 39,9%F127 / 60%H_2O	-
	0,1%MoS_2 / 69,9%F127 / 30%H_2O	-
AOT puro	25%AOT / 75%H_2O	L_α
	84,4%AOT / 15,5%H_2O	V_2
	90%AOT / 10%H_2O	H_2
Híbrido GnPs/AOT	0,1%GnPs / 24,9%AOT / 75%H_2O	L_α
	0,1%GnPs / 84,4%AOT/ 15,5%H_2O	H_2
	0,1%GnPs /89,9%AOT / 10%H_2O	H_2
Híbrido MoS_2/AOT	0,1%MoS_2 / 24,9%AOT / 75%H_2O	L_α
	0,1%MoS_2 / 84,4%AOT / 15,5%H_2O	H_2
	0,1%MoS_2 / 89,9%AOT / 10%H_2O	H_2

O copolímero de bloco F127 na presença de água forma a seguinte sequência de fases LCs liotrópicas, com o aumento da concentração[60, 67, 69]:

$$\mathbf{L_1} \rightarrow L_1 + I_1 \rightarrow \mathbf{I_1} \rightarrow I_1 + H_1 \rightarrow \mathbf{H_1}.$$

A partir da Figura 28, que representa o diagrama de fases ternário F127/água/butanol[67]., é possível verificar o comportamento de fase copolímero/água, tal como assinalado.

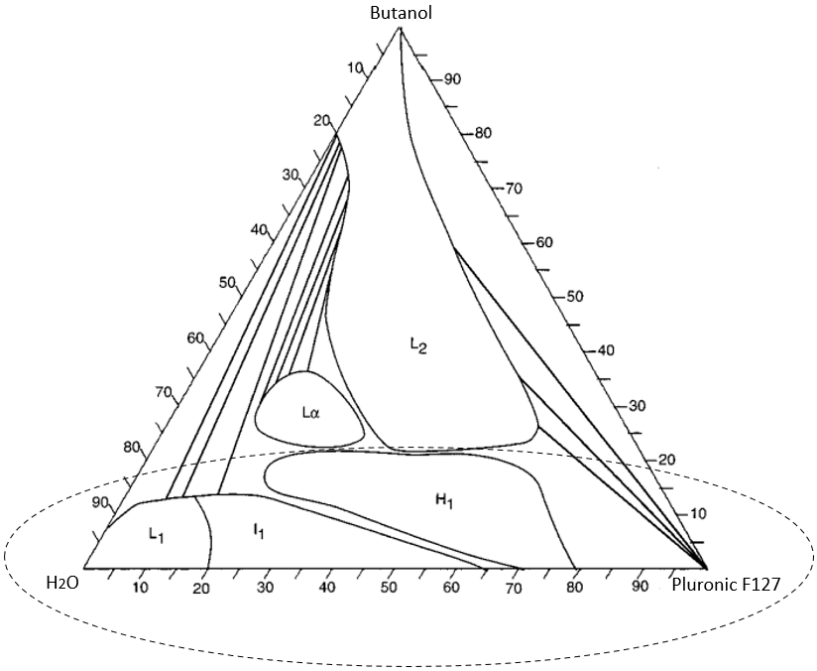


Figura 28. Diagrama de fases ternário do sistema água-butanol-Pluronic F127, com destaque no eixo H_2O- F127, onde se encontram as fases liotrópicas formadas para o sistema binário em diferentes proporções de copolímero, a temperatura ambiente. Adaptado de [67].

As fases micelar e cúbica são isotrópicas, pelo que não apresentam birrefringência sob luz polarizada (Figura 29A-29B), enquanto as fases hexagonais são anisotrópicas e, consequentemente, birrefringentes (Figura 29C). Na presença de nanomaterial, algumas diferenças foram observadas.

Para os sistemas menos concentrados, onde era esperada a formação de uma fase L_1, não se observa nenhuma alteração na presença de GnPs ou MoS_2. O sistema mantém as características que apresenta na ausência de nanomaterial, sendo fluido, homogéneo e sem birrefringência, indicando que as nanopartículas desses materiais estão dispersas na fase L_1, interagindo possivelmente por meio de interações

hidrofóbicas ou forças de van der Waals, mas sem afetar a auto-organização das micelas (Figura 29D e 29G).

As principais diferenças são observadas para os sistemas mais concentrados de F127, especialmente na composição de 40%F127 / 60%H_2O, onde seria esperado observar a formação de uma fase cúbica discreta (I_1) isotrópica (Figura 29B). Contudo, quando o grafeno foi adicionado observou-se o aparecimento de texturas birrefringentes (Figura 29E-29F), características da fase H_1.

Uma possibilidade para este comportamento é que o grafeno, que consiste num material hidrofóbico, interage preferencialmente com as unidades de PPO hidrofóbicas do F127 desfazendo ou evitando a formação da fase cúbica, uma vez que aumenta o V_{gh} e consequentemente o P_s afetando assim a sequência de fases LCs esperada para o F127. De acordo com o trabalho de Shao *et al.* [51], num estudo envolvendo híbridos liotrópicos óxido de grafeno (GO)/CTAB, foi observado que, dependendo da concentração de GO, a fase líquido-cristalina cúbica do CTAB era suprimida, o que reforça a hipótese de que o grafeno limita a formação da fase cúbica do F127. Uma explicação apontada é que a adição do GO com defeitos na sua estrutura pode aumentar a entropia do sistema, provocando perturbações no arranjo das fases LCs, por exemplo, na curvatura das monocamadas de CTAB, favorecendo assim a formação de fase lamelar em detrimento da fase cúbica.

Uma outra possibilidade é que o grafeno por ser um material bidimensional plano, morfologicamente não apresenta compatibilidade com a fase I_1, desse modo tendendo a se agregar. Consequentemente, estes agregados hidrofóbicos ao interagirem com caudas hidrofóbicas de PPO do F127 acabariam por causar um impedimento à formação das fases LCs do F127. Assim, é possível que o nanomaterial esteja apenas misturado fisicamente com o F127 e não incorporado de forma homogénea na matriz líquido-cristalina, como esperado de um composto híbrido.

Nos sistemas em que foi incorporado o MoS_2, observou-se o aparecimento de uma textura birrefringente, mas diferente da textura da fase H_1. As texturas observadas (Figura 29H-29I) podem ser resultado das plaquetas de MoS_2 agregadas por fortes interações de van der Waals, que desestabilizam as fases I_1 e H_1, evitando que elas sejam formadas.

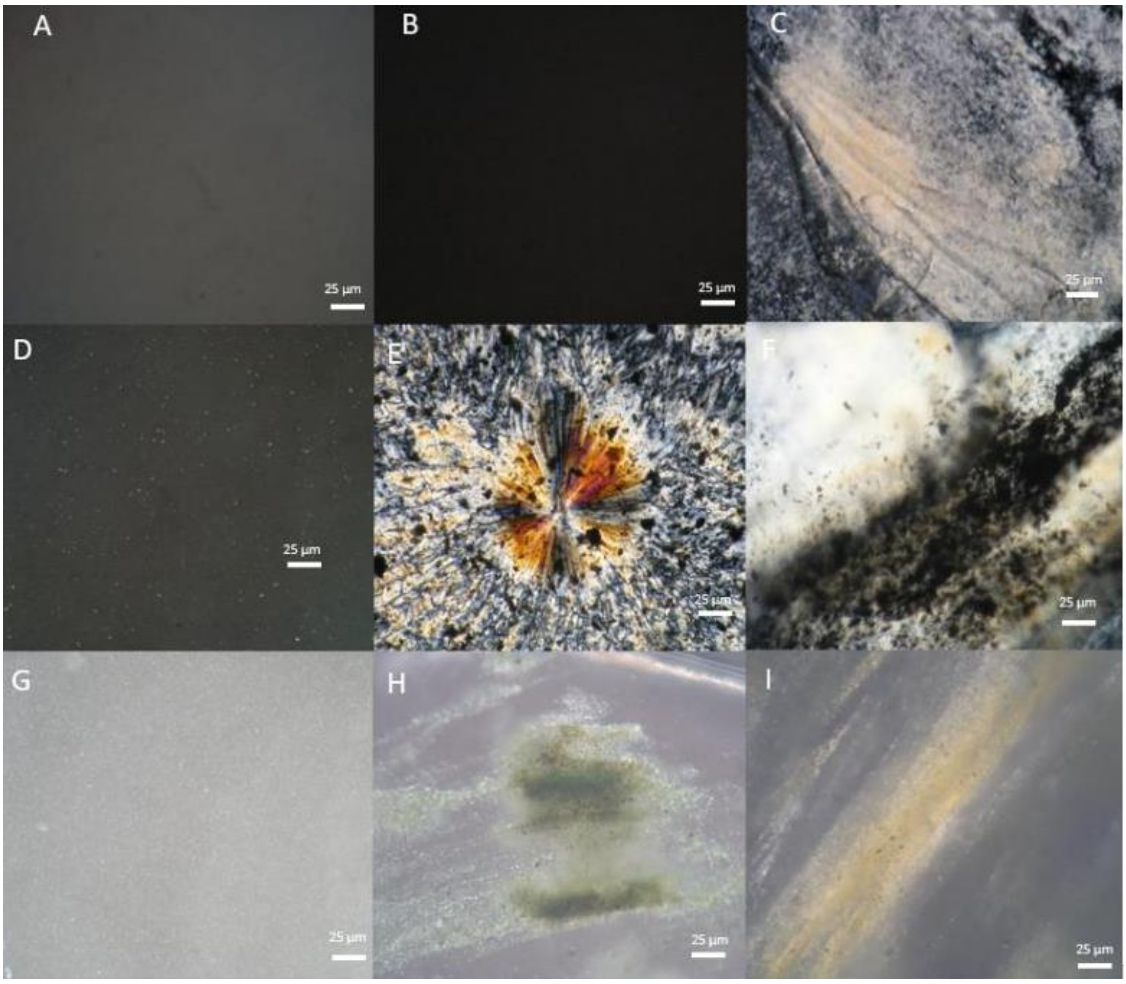


Figura 29. Texturas das fase líquido-cristalinas liotrópicas observadas por PLM, nos sistemas nanomaterial 2D/F127/H_2O: A) 10%F127 / 90%H_2O; B) 40%F127 / 60%H_2O; C) 70%F127 / 30%H_2O; D) 0,1%grafeno / 9,9%F127 / 90%H_2O; E) 0,1%grafeno / 39,9%F127 / 60%H_2O; F) 0,1%grafeno / 69,9%F127 / 30%H_2O; G) 0,1%MoS_2 / 9,9%F127 / 90%H_2O; H) 0,1%MoS_2 / 39,9%F127 / 60%H_2O; I) 0,1%MoS_2 / 69,9%F127 / 30%H_2O.

Analisando o comportamento de fase liotrópico do AOT, a sequência de fases esperada, em função da concentração do tensioativo é:

$$\mathbf{L_1} \rightarrow L_1 + L_\alpha \rightarrow \mathbf{L_\alpha} \rightarrow L_\alpha + V_2 \rightarrow \mathbf{V_2} \rightarrow V_2 + H_2 \rightarrow \mathbf{H_2}.$$ [70]

O diagrama de fase liotrópico do AOT em água[70]. é indicado na Figura 30.

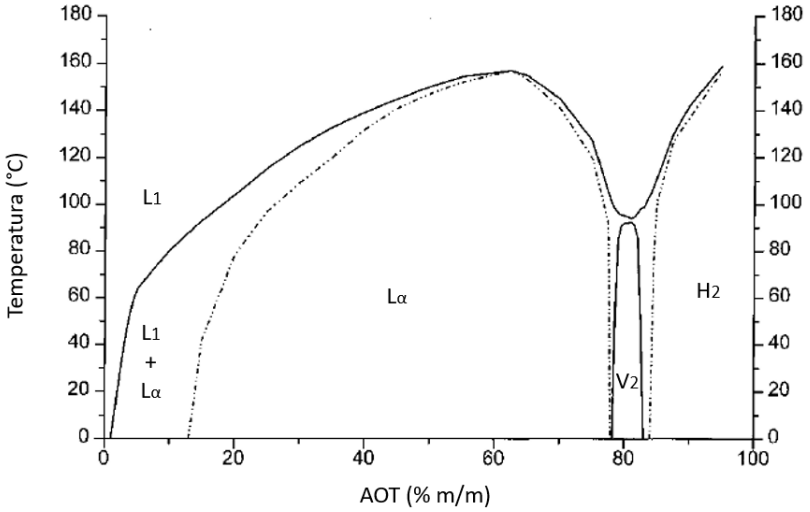


Figura 30. Diagrama de fase binário do sistema água-AOT, com fases LCs liotrópicas formadas em diferentes composições do sistema. Adaptado de [70].

Através das Figuras 31D e 31G, pode-se observar que a presença do nanomaterial não afeta a formação da fase lamelar (L_α). Por apresentar uma estrutura em bicamadas, esta fase aparenta ter maior compatibilidade com os nanomateriais bidimensionais, sendo esperado que estes materiais estejam localizados entre as duas monocamadas que formam a bicamada, interagindo com as caudas hidrofóbicas do AOT, enquanto a cabeça polar do tensioativo fica voltada para a água.

A principal diferença relativamente ao comportamento de fase do sistema binário AOT/H_2O (Figura 31B) quando incorporados os nanomateriais 2D é observada nos sistemas 0,1% nanomaterial / 84,4% AOT / 15,5% H_2O (Figura 31E e 31H), onde não foi observada a formação da fase cúbica bicontínua reversa, mas sim texturas características de fase H_2. Estes resultados assemelham-se aos reportados por Shao *et al*. (2021)[51]. Os autores sugerem que as partículas de nanomaterial podem intercalar com a superfície bicontínua da fase V_2, afetando a curvatura média espontânea do filme, o que leva à formação de fases H_2, que aparentam ser mais compatíveis com a morfologia do nanomaterial.

Os sistemas mais concentrados em tensioativo, 0,1% nanomaterial 2D / 89,9%AOT / 10%H_2O (Figura 31F e 31I), não apresentam mudanças em relação ao comportamento do sistema binário correspondente, 90%AOT / 10%H_2O (Figura 31C), com a fase hexagonal reversa sendo normalmente formada. Uma hipótese para esta fase ser compatível com o grafeno e materiais estruturalmente análogos, deve-se à flexibilidade das plaquetas de nanomaterial, o que torna possível a sua curvatura na superfície da fase H_2, com a água enclausurada no interior dos cilindros interagindo com as cabeças polares e as caudas hidrofóbicas curvadas em interação com o material hidrofóbico.

Comparando os resultados obtidos para os diferentes sistemas híbridos liotrópicos podemos observar que o AOT (tensioativo aniónico) aparenta possuir um comportamento de fase liotrópico com maior compatibilidade para suportar o grafeno e o MoS_2 do que o F127 (copolímero não iónico). Estas diferenças podem estar relacionadas com os diferentes tipos de interação que ocorrem nos grupos polares. Além disso, as fases lamelares e fases hexagonais reversas aparentam ser, morfologicamente, as mais compatíveis com nanomateriais 2D com estrutura em monocamadas planas e de grande área superficial.

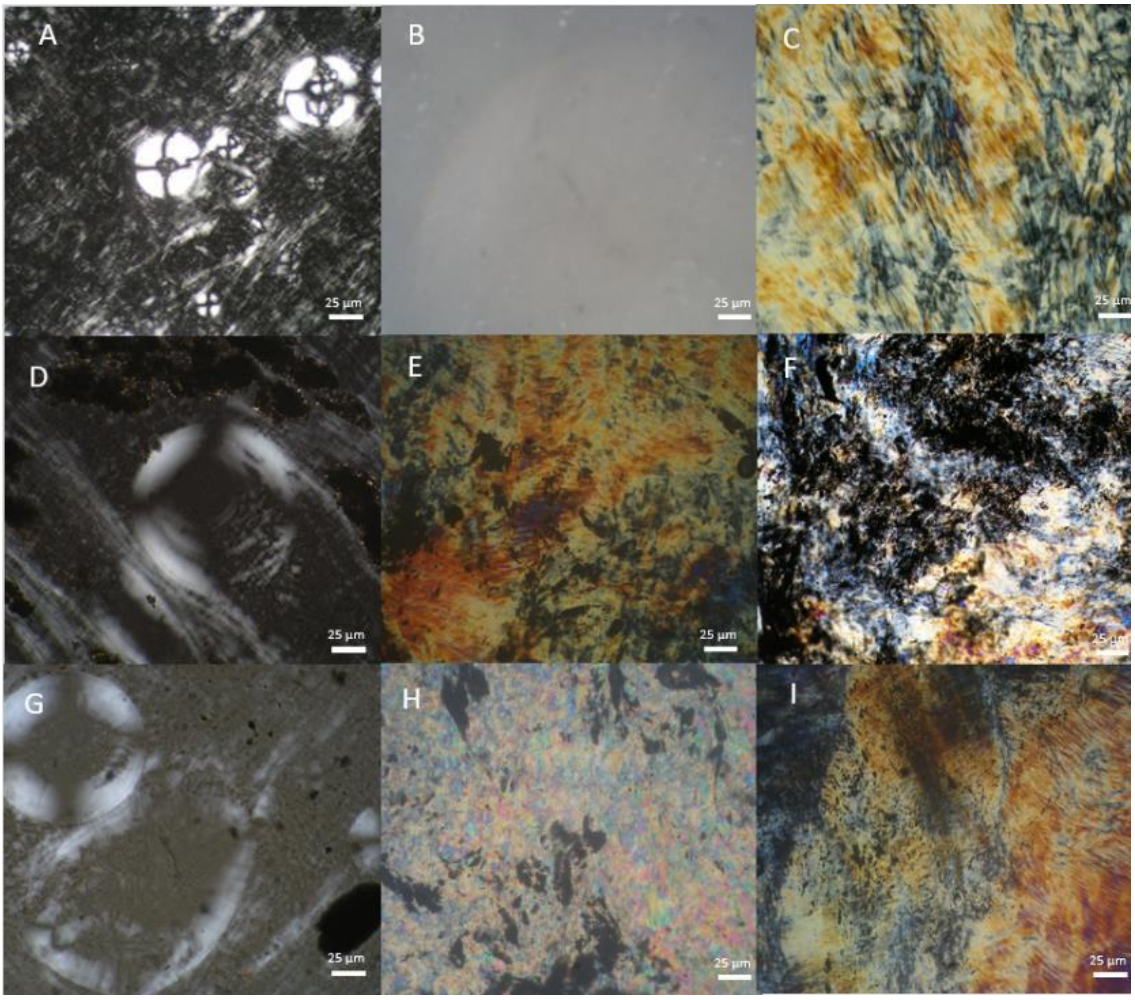


Figura 31. Texturas das fases líquido-cristalinas liotrópicas observadas por PLM, nos sistemas nanomaterial 2D / AOT / H_2O: A) 25%AOT / 75%H_2O; B) 84,5%AOT / 15,5%H_2O; C) 90%AOT / 10%H_2O; D) 0,1%grafeno / 24,9%AOT / 75%H_2O; E) 0,1%grafeno / 84,4%AOT / 15,5%H_2O; F) 0,1%grafeno / 89,9%AOT / 10%H_2O; G) 0,1%MoS_2 / 24,9%AOT / 75%H_2O; H) 0,1%MoS_2 / 84,4%AOT / 15,5%H_2O; I) 0,1%MoS_2 / 89,9%AOT / 10%H_2O.

Outro método usado para verificar o comportamento de fase dos sistemas nanomaterial 2D/F127/H_2O e nanomaterial 2D/AOT/H_2O foi o de *phase scanning*, permitindo observar e assinalar as diferentes fases LCs do sistema, em função de um gradiente de concentração.[37] Neste método, uma porção de cada sistema sólido é

colocada na lamina e coberta com uma lamela, sendo inicialmente aquecida até fundir para espalhar o nanomaterial. Depois é injetada água, com auxílio de uma seringa, nas extremidades da lamela, observando-se pelo microscópio a formação das diferentes fases LCs conforme a água vai sendo incorporando nos sistemas por capilaridade. As imagens obtidas por PLM (Figura 32) mostram as texturas das diferentes fases LCs liotrópicas formadas quando o nanomaterial está presente ou ausente nas matrizes LCs.

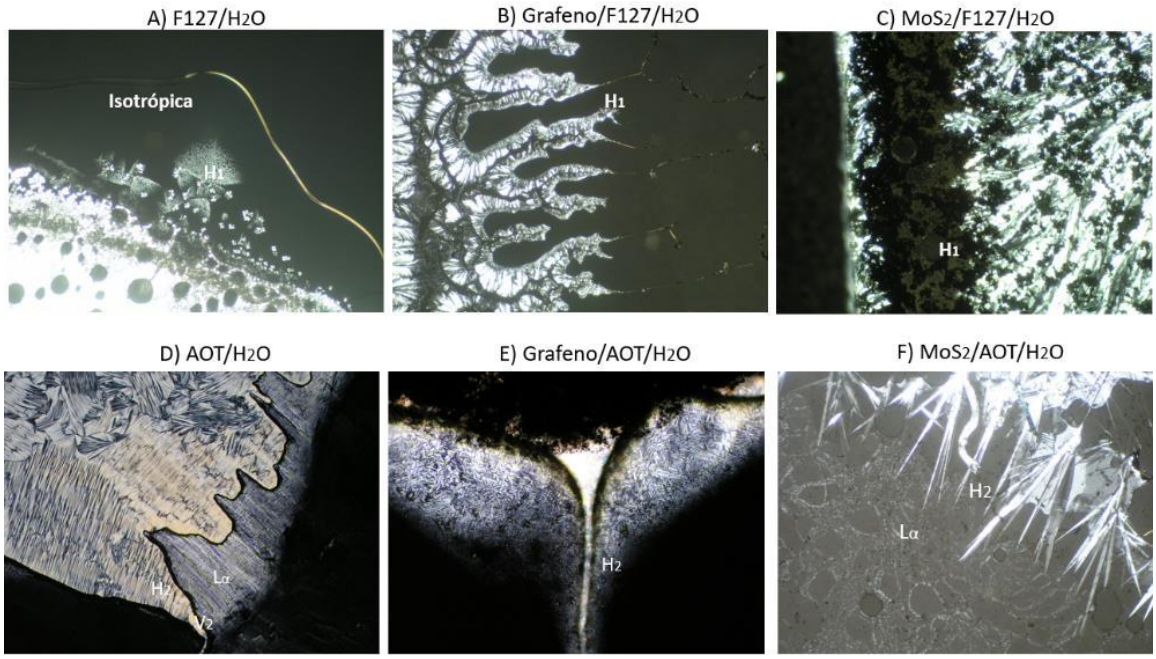


Figura 32. Ensaios de *phase scanning* dos sistemas liotrópicos investigados, com texturas e fases LCs assinaladas.

Através das imagens (Figuras 32A) podemos observar para o F127, a formação das fases isotrópicas (fundo escuro) e da fase H_1. No entanto, quando o nanomaterial grafeno ou MoS_2 está presente, observamos a predominância das fases H_1 (Figuras 32B e 32C).

Em relação ao AOT (Figura 32D), observa-se da direita para a esquerda a sequência de fases esperadas para o tensioativo em função da concentração, com a fase L_α, exibindo texturas semelhantes a veios oleosos (*oily streaks*), a fase V_2 isotrópica, estreita, não apresentando texturas birrefringente e a fase H_2, exibindo texturas semelhantes a leques (*fan texture*). Porém, quando o nanomaterial é incorporado ao AOT (Figuras 32E e 32F), observamos um comportamento semelhante ao do F127, com a formação inicial de fases L_α e H_2, que são fases anisotrópicas.

Esses resultados voltam a contribuir com a hipótese de que a fase cúbica está sendo suprimida pela interferência do nanomaterial.

Deve-se levar em consideração que todas as explicações apontadas para os resultados são hipóteses. Por um lado, na literatura não existem muitos estudos com sistemas semelhantes, que possibilitem comparações. Por outro lado, as nossas hipóteses carecem de mais estudos experimentais que as validem ou refutem.

3.3 Híbridos termotrópicos

3.3.1 Avaliação da composição dos materiais híbridos

De modo similar ao procedimento realizado para os híbridos liotrópicos, inicialmente os híbridos termotrópicos após a secagem foram analisados por termogravimetria para estimar a composição de nanomaterial 2D e tensioativo (gemini 12-s-12 (s=2,6,12) e DDAB) presentes nos híbridos sólidos.

A Figura 33 apresenta os resultados de TGA para cada gemini 12-s-12 investigado e seus respetivos híbridos, sendo estimada a proporção de nanomaterial 2D presente nesses híbridos. Como os resultados obtidos para grafeno/12-12-12 aparentaram ser os mais consistentes, de entre os híbridos estudados, também foram preparados e analisados por TGA híbridos com proporção reduzida de grafeno, para se verificar melhor o efeito desse nanomaterial no híbrido.

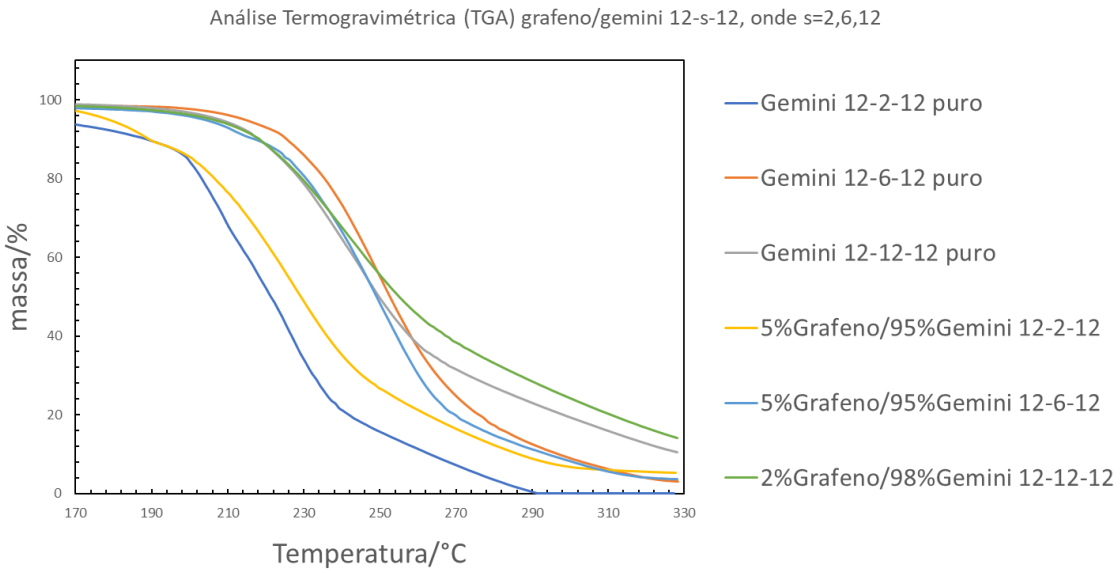


Figura 33. Termogramas obtidos por TGA para diferentes sistemas grafeno/gemini 12-s-12 (s = 2,6 e12).

Não foram observadas variações significativas na temperatura de decomposição do tensioativo gemini nos sistemas híbridos, em relação aos sistemas gemini individuais. No entanto, esses resultados serviram para demonstrar a reprodutibilidade do método desenvolvido, uma vez que foi possível obter termogramas sobreponíveis com poucos desvios para diferentes materiais. A tabela 10, a seguir, indica os valores de temperatura de decomposição e perda de massa obtidos para o gemini puro e seus respetivos híbridos.

Os resultados obtidos para os sistemas grafeno/12-2-12 e grafeno/12-12-12 com menores proporções mássica de grafeno apresentaram resultados incoerentes no TGA, o que leva a incertezas em relação à concentração real de grafeno no sólido e perda de massa real do sistema. Além disso, o facto destes tensioativos serem fortemente higroscópicos, suscitam suspeitas de interferência de humidade nos resultados obtidos. Desse modo, para estes sistemas a forma mais rigorosa de verificar a respetiva composição é através da estimativa da concentração de grafeno indiretamente por meio da análise por espectroscopia de UV-Vis do sobrenadante, do qual resultará o híbrido sólido (por eliminação do solvente).

Tabela 10. Parâmetros obtidos por TGA e UV-Vis para tensioativos gemini 12-s-12 (s=2,6,12) e seus respetivos híbridos com grafeno.

Sistemas	**Perda de massa / %**	**$T_{decomposição}$ / °C**	**Conc. de GnPs / mg·mL^{-1} (TGA)**	**Conc. de GnPs / mg·mL^{-1} (UV-vis)**
Gemini 12-2-12	-97± 1	198 ± 1	-	-
5%GnPs/ 95%12-2-12	-92 ± 1	199 ± 2	0,07	0,17
2,5% GnPs/ 97,5%12-2-12	-89 ± 2	196 ± 1	0,12	0,08
0,25%GnPs/ 99,25% 12-2-12	-96 ± 2	198 ± 1	0,01	0,01
Gemini 12-6-12	-97 ± 2	231 ± 3	-	-
5%GnPs/ 95%12-6-12	-92 ± 3	226 ± 1	0,11	0,23
Gemini 12-12-12	-89 ± 1	221 ± 3	-	-
2%GnPs/ 98%12-12-12	-87 ± 5	217 ± 2	0,07	0,15
1%GnPs/ 99%12-12-12	-86 ± 1	221 ± 1	0,10	0,08
0,1%GnPs/ 99,9%12-12-12	-86 ± 1	220 ± 2	0,11	0,01

Em relação aos sistemas envolvendo o tensioativo DDAB, a Figura 34 apresenta as curvas de TGA obtidas, enquanto a tabela 11 apresenta os parâmetros obtidos por meio do TGA, além da concentração de nanomaterial presente no sobrenadante e dos híbridos sólidos.

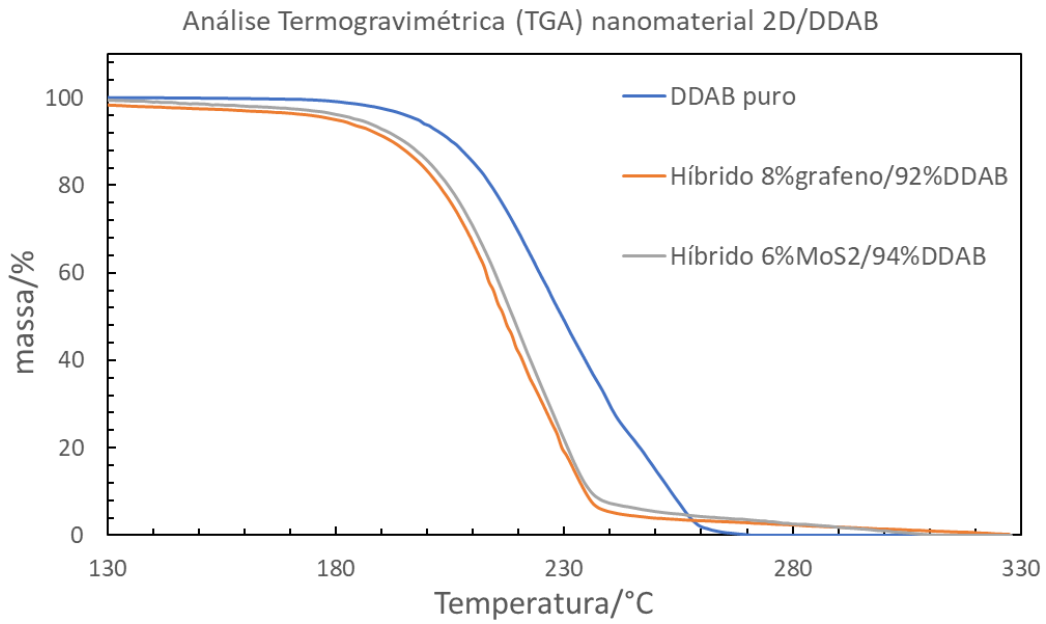


Figura 34. Termogramas de TGA obtidas para o DDAB e respetivos híbridos.

Tabela 11. Parâmetros obtidos por meio de TGA e UV-vis para o DDAB e seus respetivos híbridos com diferentes nanomateriais 2D.

Sistemas	**Perda de massa / %**	**$T_{decomposição}$ / °C**	**Conc. de nanomaterial (sólido seco) / mg·mL^{-1} (TGA)**	**Conc. de nanomaterial (sobrenadante) / mg·mL^{-1} (UV-Vis)**
DDAB	-99 ± 1	205,3 ± 0,4	-	-
8%GnPs/92%DDAB	-91 ± 1	205 ± 2	0,3	0,4
6%MoS_2/94%DDAB	-93 ± 1	202,7 ± 0,1	0,2	0,3

Podemos verificar que a incorporação do nanomaterial afetou a estabilidade do DDAB, uma vez que variações significativas foram observadas na temperatura de decomposição e na perda de massa dos híbridos, em relação ao DDAB puro, especialmente quando o MoS_2 foi incorporado.

Além disso, vale a pena ressaltar que diferentemente dos sistemas híbridos grafeno/gemini, a concentração de nanomaterial presente no sobrenadante e no sólido seco não sofreu perdas significativas. Como os híbridos gemini e híbridos DDAB foram submetidos a técnicas de secagem diferentes, pode observar-se que estas acabam por ser uma etapa crucial na metodologia de preparação dos híbridos, com a liofilização sendo o método mais eficaz de secagem.

3.3.2 Comportamento térmico

Através dos resultados de DSC foi possível investigar o comportamento térmico (temperaturas de transição, entalpia mássica de transição, entropia de transição) para diferentes híbridos (grafeno/gemini; grafeno/DDAB e MoS_2/DDAB), a partir do híbrido sólido previamente seco. Após a determinação das temperaturas e entalpias de transição envolvendo cada um dos tensioativos individuais e seus respetivos híbridos, foi usada a técnica de PLM para observar as diferentes transições detetadas por DSC e, com isso, poder assinalar as respetivas fases LCs termotrópicas formadas. Os resultados obtidos por PLM serão apresentados e discutidos na secção sobre comportamento de fase (estudos de microscopia) dos híbridos termotrópicos.

De acordo com a literatura[41, 85], os tensioativos gemini 12-s-12:

i) formam estruturas moleculares em camadas, de tipo esmética (Sm), devido às interações eletrostáticas entre as cabeças polares e os contra-iões do gemini e forças de van der Waals entre as caudas alquílicas;

ii) tipicamente, quando aquecidos, a baixas temperaturas, sofrem uma transição do tipo cristal-cristal ($Cr_1 \rightarrow Cr_2$), sem formação de mesofases;

iii) apresentam comummente uma transição para uma mesofase hexática ou cristal mole (M_1 ou M_2). Essa transição, $Cr \rightarrow M_1$ ou $Cr \rightarrow M_2$ (dependendo do espaçador do gemini), normalmente corresponde à transição de maior valor entálpico. Além disso, a mesofase formada, M_1 ou M_2, é caracterizada por ser uma fase esmética com ordenação orientacional de longo alcance, no qual as cadeias alquílicas estão parcialmente fundidas e as cabeças polares tendo posições fixas devido a fortes interações eletrostáticas.

Outras propriedades importantes dos gemini são:

iv) a temperaturas mais elevadas ocorre a formação de outra fase LC, desta vez uma fase esmética fluida (SmC ou SmA);

v) somente os geminis com espaçadores longos isotropizam para a fase líquida quando aquecidos, antes de decomporem.[41, 85]

Sendo assim, a sequência de fase termotrópica esperada para os tensioativos geminis estudados, à medida que são aquecidos a partir do sólido até formação da fase líquida isotrópica é: [41]

a) gemini 12-2-12: $Cr_1 \rightarrow Cr_2 \rightarrow M_1 \rightarrow M_2 \rightarrow SmC \rightarrow SmA$

b) gemini 12-6-12: $Cr_1 \rightarrow M_1 \rightarrow M_2 \rightarrow M_3$

c) gemini 12-12-12: $Cr_1 \rightarrow Cr_2 \rightarrow M_2 \rightarrow SmC \rightarrow SmA \rightarrow I$ (isotropização)

As Figuras 35, 36 e 37 apresentam as curvas de DSC obtidas para os híbridos grafeno/gemini 12-2-12, grafeno/gemini 12-6-12 e grafeno/gemini 12-12-12, respetivamente, assim como as imagens PLM obtidas conforme cada híbrido foi sendo aquecido no mesmo intervalo de temperatura na qual foi realizado o DSC. É importante destacar que nem todas as transições esperadas para os geminis isolados, que servem de referência, foram identificadas por DSC, o que levou a alguma incerteza na análise dos resultados dos híbridos (não foi possível apurar, com rigor, as causas dessas ausências, embora, como referido, estes compostos são bastante higroscópicos, o que dificulta a sua caracterização termotrópica). Contudo, apesar desses inconvenientes, algumas observações interessantes puderam ser realizadas com esses sistemas.

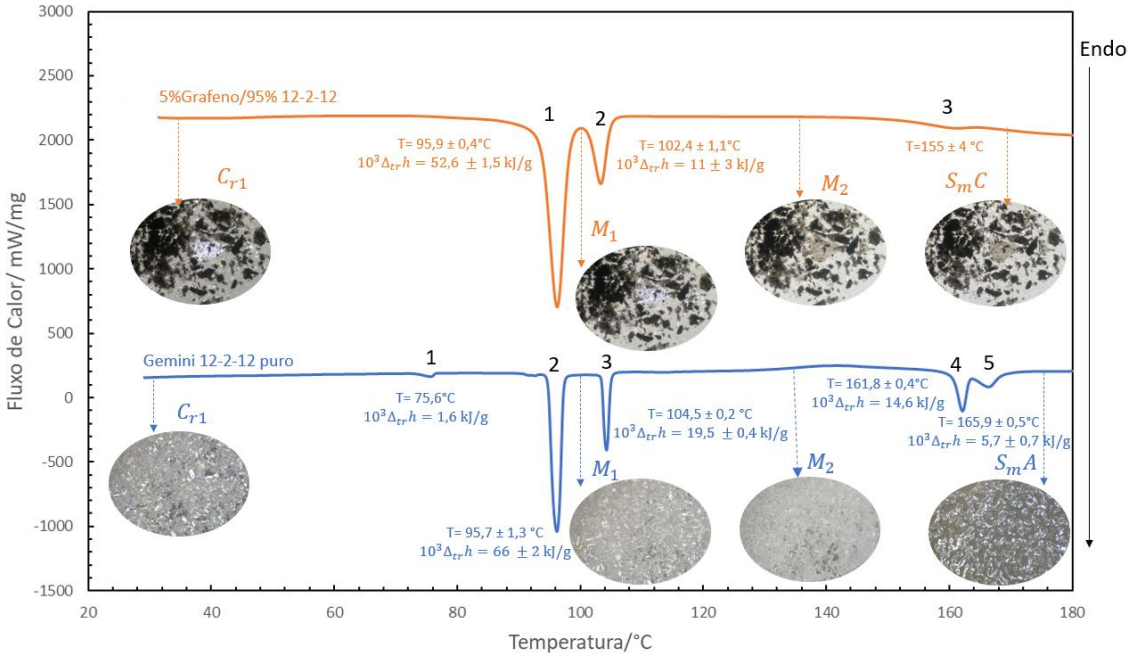


Figura 35. Termogramas obtidos por DSC para o gemini 12-2-12 e respetivos híbridos, com inserção de texturas observadas por PLM.

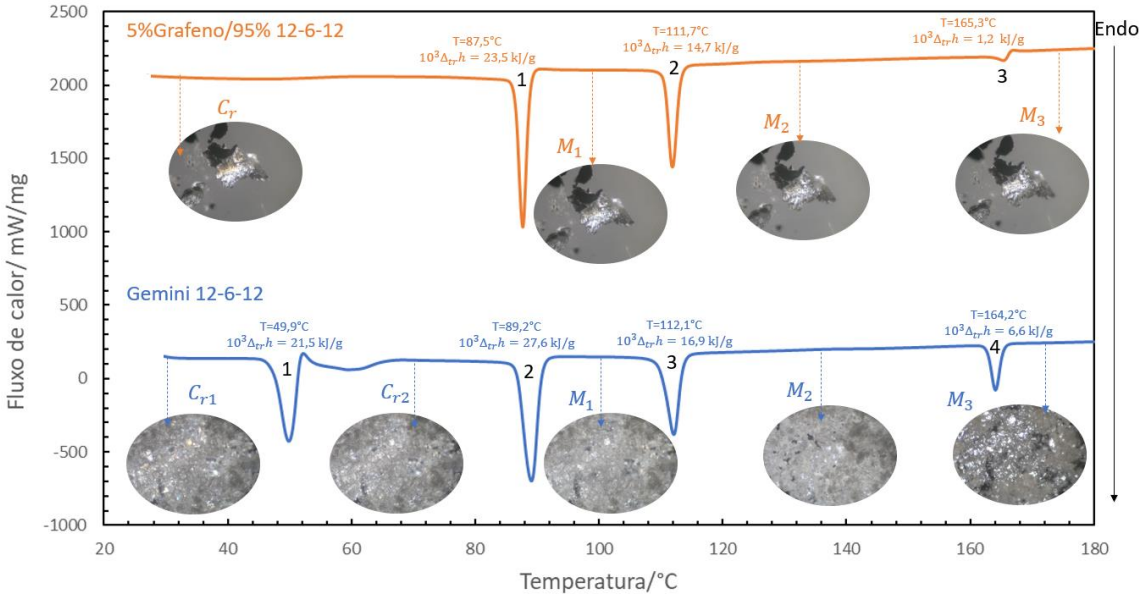


Figura 36. Termogramas obtidos por DSC para o gemini 12-6-12 e respetivos híbridos, com inserção de texturas observadas por PLM.

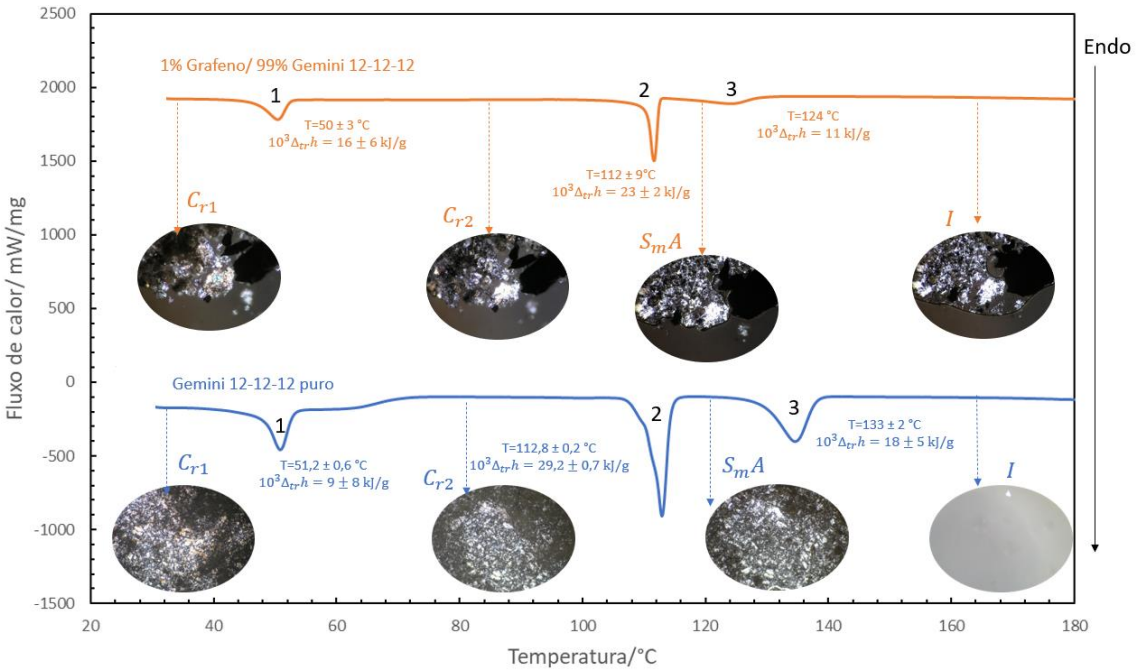


Figura 37. Termogramas obtidos por DSC para o gemini 12-12-12 e respetivos híbridos, com inserção de texturas observadas por PLM.

Os parâmetros termodinâmicos obtidos para cada transição são apresentados na tabela 12, com as incertezas associadas as medições sendo representadas pelo desvio padrão. Apenas os parâmetros dos sistemas híbridos mais concordantes com os do gemini individual serão mostrados.

As texturas das fases LCs termotrópicas formadas durante o aquecimento e arrefecimento dos geminis serão discutidas na secção sobre o comportamento de fase (por microscopia PLM) dos híbridos termotrópicos.

Tabela 12. Parâmetros termodinâmicos obtidos através do DSC para os sistemas gemini 12-s-12 (s = 2, 6 e12) e respetivos híbridos com grafeno.

Sistema	**Trans.**	T_{tr} **/ °C**	$10^3\,\Delta_{tr}h$ **/ kJ·g^{-1} (1)**	$\Delta_{tr}H$ **/ kJ·mol^{-1} (2)**	$\Delta_{tr}S$ **/ J·K^{-1}·mol^{-1} (2)**
Gemini 12-2-12	1 ($C_{r1} \rightarrow C_{r2}$)	75,6 (3)	1,6 (3)	0,7	1,9
	2 ($C_{r2} \rightarrow M_1$)	95,7 ± 1,3	66 ± 2	27,7 ± 0,9	75 ± 3
	3 ($M_1 \rightarrow M_2$)	104,5 ± 0,2	19,5 ± 0,4	8,2 ± 0,1	21,7 ± 0,4
	4 ($M_2 \rightarrow S_mC$)	161,8 ± 0,4	14,6 ± 0,8	6,1 ± 0,3	14,1 ± 0,8
	5 ($S_mC \rightarrow S_mA$)	165,9 ± 0,5	5,7 ± 0,7	2,4 ± 0,3	5,5 ± 0,7
5%GnPs/ 95% 12-2-12	1 ($C_{r2} \rightarrow M_1$)	95,9 ± 0,4	52,6 ± 1,5	23,3 ± 0,7	63 ± 2
	2 ($M_1 \rightarrow M_2$)	102,4 ± 1,1	11 ± 3	4,8 ± 1,4	13 ± 4
	3 ($M_2 \rightarrow S_mC$)	155 ± 4	(5)		
Gemini 12-6-12 (4)	1 ($C_{r1} \rightarrow C_{r2}$)	49,9	21,5	11,9	36,9
	2 ($C_{r2} \rightarrow M_1$)	89,2	27,6	15,3	42,3
	3 ($M_1 \rightarrow M_2$)	112,1	16,9	9,4	24,3
	4 ($M_2 \rightarrow M_3$)	164,2	6,6	3,7	8,3
5%GnPs/ 95% 12-6-12 (4)	1 ($C_r \rightarrow M_1$)	87,5	23,5	13,7	38,1
	2 ($M_1 \rightarrow M_2$)	111,7	14,7	8,6	22,3
	3 ($M_2 \rightarrow M_3$)	165,3	1,2	0,7	1,7
Gemini 12-12-12	1 ($C_{r1} \rightarrow C_{r2}$)	51,2 ± 0,6	9 ± 8	7 ± 6	21 ± 19
	2 ($C_{r2} \rightarrow S_mA$)	112,8 ± 0,2	29,2 ± 0,7	22 ± 0,5	57,1 ± 1,4
	3 ($S_mA \rightarrow I$)	133 ± 2	18 ± 5	14 ± 4	34 ± 9
1% GnPs/ 98% 12-12-12	1 ($C_{r1} \rightarrow C_{r2}$)	50 ± 3	16 ± 6	12 ± 4	38 ± 13
	2 ($C_{r2} \rightarrow S_mA$)	112 ± 9	23 ± 2	17,5 ± 1,3	45 ± 4
	3 ($S_mA \rightarrow I$)	124 (3)	11 (3)	8	21

(1) Entalpia de transição mássica, calculada por massa total de material híbrido, no caso dos híbridos preparados.
(2) Calculado por mole de gemini.
(3) Pico não reprodutível.
(4) Somente um único ensaio realizado.
(5) Não mensurável.

De acordo com a literatura[86, 87], em estudos sobre dispersões de nanotubos de carbono (NTCs) em fases LCs nemáticas, foi estabelecido que as interações entre NTCs e moléculas mesogénicas possuem três contribuições principais: i) interações de van der Waals; ii) sobreposição de orbitais moleculares (orbital HOMO das moléculas

precursoras das fases LCs interage com o orbital LUMO dos nanotubos de carbono) iii) transferência de carga entre nanotubos e moléculas mesogénicas, que leva a formação de um momento dipolar permanente nos nanotubos. Como consequência dessas interações, as moléculas das fases LCs ficam alinhadas na superfície dos nanotubos de carbono, resultando num certo grau de ordem posicional de curto alcance.[86, 87]

É previsto também, segundo Duran *et al*.,[58] que essa forte ancoragem entre NTCs e uma matriz LC induza uma ordenação estrutural reforçada, que pode desviar a temperatura de transição de fase. Além disso, a forma anisotrópica dos nanomateriais tem um papel determinante nas transições de fase, pois o alinhamento mútuo entre nanotubos e matriz líquido cristalina nemática, reduz a entropia do sistema e aumenta a entalpia. Uma vez que o grafeno é um alótropo do carbono com forma discótica e exibe comportamento LC nemático, resultados semelhantes são esperados.

Pelas curvas de DSC e pelos intervalos de temperatura em que cada transição ocorre, a presença do grafeno não aparenta afetar a sequência de transições de fase termotrópica esperada para os tensioativos gemini da família 12-s-12 (s = 2, 6 e 12). A única diferença aparente dos geminis isolados para os sistemas híbridos, foi relativamente à temperatura em que ocorre a isotropização. A temperatura em que se dá a isotropização do híbrido grafeno/12-12-12, aparenta ser menor do que a do gemini 12-12-12 sem grafeno incorporado, sendo um resultado contrário ao do reportado no estudo de Duran *et al*.[58] Uma possibilidade para isso, é que a presença do nanomaterial induz perturbações na fase SmA, o que enfraquece as interações de van der Waals do gemini 12-12-12, resultando nas reduções das entalpias de transição ($\Delta_{tr}h$ **e** $\Delta_{tr}H$). Uma vez que essa perturbação ocorre de forma intensa, o grau de desestruturação da fase SmA aumenta significativamente, aproximando da fase isotrópica desordenada, desse modo a diferença de entropia entre as duas fases acaba sendo menor, como pode ser observado pelos valores de $\Delta_{tr}S$ observados na transição 3 do híbrido grafeno/12-12-12.

Contudo, é preciso ressaltar que a literatura apresenta discrepâncias significativas em relação aos efeitos da adição de grafeno e óxido de grafeno nas propriedades térmicas e eletro-óticas na fase LC nemática.[8, 11, 88] Tendo isto em mente, pode afirmar-se que os resultados obtidos para o sistema grafeno/12-12-12, onde a fase esmética é observada, sendo fiáveis e interessantes, necessitam de ser aprofundados em investigação posterior para se obter de facto conclusões mais sólidas sobre estes sistemas híbridos complexos.

Relativamente a outros sistemas híbridos, em que o tensioativo utilizado foi o DDAB, observou-se através do DSC (Figura 38) as possíveis transições de fase que ocorrem tanto nos materiais de partida, quanto nos híbridos, conforme estes foram

sendo aquecidos no intervalo de temperatura estudado. Resultados iniciais do DSC, realizados em duplicado, apontam um estreitamento das transições de fase observadas no DDAB isolado, quando o nanomaterial 2D está incorporado.

Além disso, para o híbrido MoS_2/DDAB ocorreu aparecimento de um novo pico correspondente a uma nova transição, por volta de 48°C, sendo que este pico não corresponde a uma transição do DDAB isolado, nem do MoS_2, como pode se observar pelo DSC desses materiais. Esta nova transição, pode ser resultante da incorporação do nanomaterial na matriz LC formada pelas moléculas do DDAB, o que serve de comprovativo da formação do material híbrido com novas propriedades.

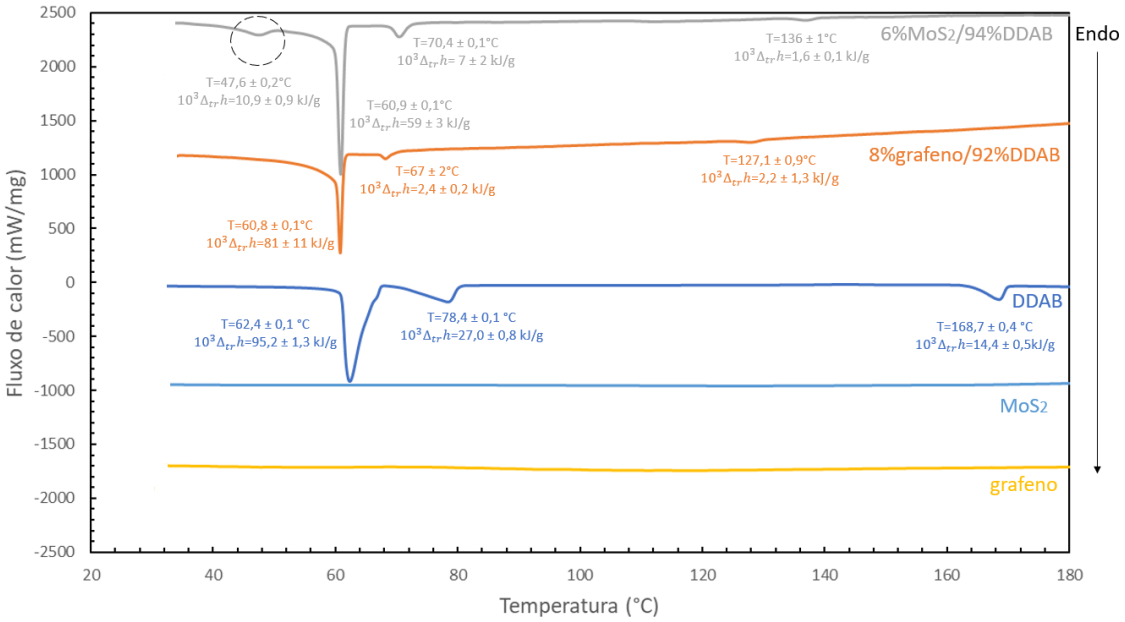


Figura 38. Termogramas obtidos por DSC para os nanomateriais inorgânicos 2D de partida, tensioativo DDAB e seus respetivos híbridos.

De seguida, foi estudado através de PLM, as possíveis transições de fase termotrópicas que ocorrem nos sistemas, à medida que são aquecidos nas temperaturas de transição detetadas pelo DSC (Figura 39). Os parâmetros termodinâmicos obtidos pelo DSC são apresentados na tabela 13.

Tabela 13. Parâmetros termodinâmicos obtidos através do DSC para DDAB e respetivos híbridos com nanomaterial 2D.

Sistema	Trans.	T_{tr} / °C	$10^3\ \Delta_{tr}h$ / kJ·g^{-1} (1)	$\Delta_{tr}H$ / kJ·mol^{-1} (2)	$\Delta_{tr}S$ / J·K^{-1}·mol^{-1} (2)
DDAB	1 ($C_r \rightarrow S_mB$)	62,4 ± 0,1	95,2 ± 1,3	44,0 ± 0,6	131 ± 2
	2 ($S_mB \rightarrow S_mA$)	78,4 ± 0,1	27,0 ± 0,8	12,5 ± 0,4	36 ± 1
	3 ($S_mA \rightarrow I$)	168,7 ± 0,4	14,4 ± 0,5	6,6 ± 0,2	15,0 ± 0,5
8%GnPs/ 92%DDAB	1 ($C_r \rightarrow S_mB$)	60,8 ± 0,1	81 ± 11	41 ± 5	122 ± 16
	2 ($S_mB \rightarrow S_mA$)	67 ± 2	2,4 ± 0,2	1,2 ± 0,1	3,6 ± 0,3
	3 ($S_mA \rightarrow I$)	127,1 ± 0,9	2,2 ± 1,3	1,1 ± 0,6	3 ± 2
6%MoS_2/ 94%DDAB	1	47,6 ± 0,2	10,9 ± 0,9	5,3 ± 0,3	17 ± 1
	2 ($C_r \rightarrow S_mB$)	60,9 ± 0,1	59 ± 3	29,0 ± 1,5	87 ± 4
	3 ($S_mB \rightarrow S_mA$)	70,4 ± 0,1	7 ± 2	3,6 ± 1,0	10 ± 3
	4 ($S_mA \rightarrow I$)	136,4 ± 1	1,6 ± 0,1	0,78 ± 0,05	1,9 ± 0,1

(1) Entalpia de transição mássica, calculada por massa total de material híbrido, no caso dos híbridos preparados.
(2) Calculado por mole de DDAB.

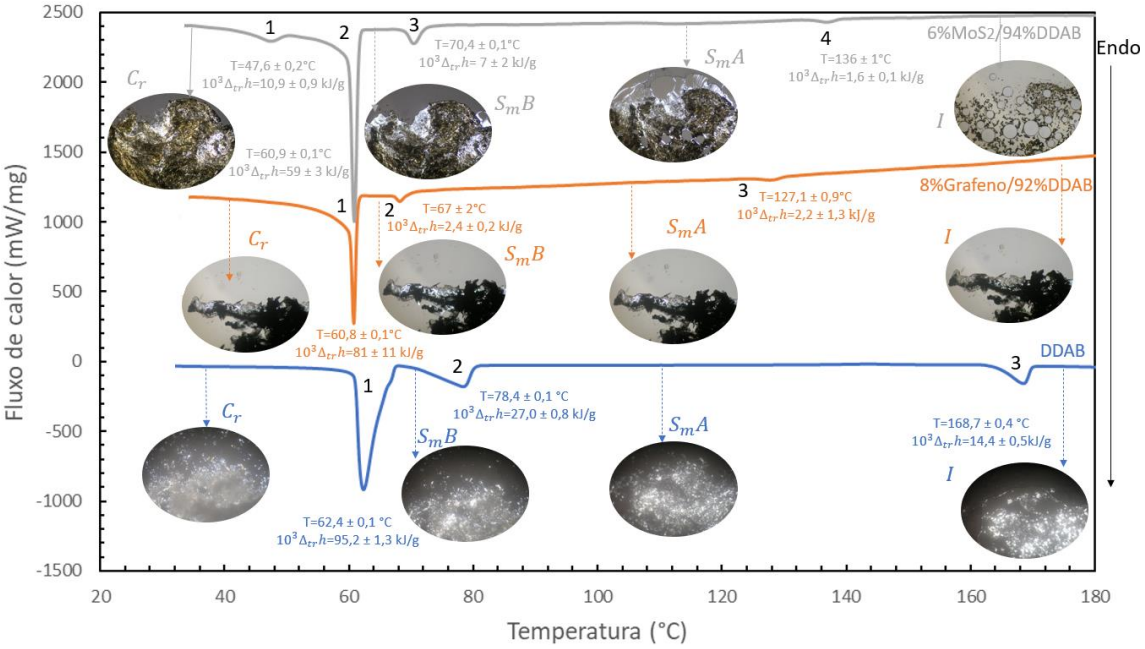


Figura 39. Termogramas obtidas por DSC para o DDAB e respetivos híbridos, com inserção de texturas observadas por PLM.

De acordo com estudos presentes na literatura, o DDAB quando aquecido sofre duas transições de fase antes de formar o líquido isotrópico por volta de 160 °C.[89] Com base nos resultados obtidos para o DDAB isolado, essas transições foram identificadas a 62,4°C e 78,4°C respetivamente, com a isotropização ocorrendo a 168,7°C.

Entretanto, quando o grafeno ou MoS_2 são incorporados observa-se que a temperatura em que essas transições ocorrem são mais baixas (60,8°C; 67°C e 127,1°C para o grafeno; 60,9°C; 70,4°C e 136,4°C para o MoS_2), juntamente com as entalpias

associadas a essas transições. Essa redução na temperatura de transição de fase já foi reportada em estudos termodinâmicos de cristais líquidos nemáticos com a dopagem de nanotubos de carbono de parede simples.[59, 86, 87] De acordo com esses estudos, as interações entre nanotubos de carbono com cristais líquidos pode levar a formação de estruturas supramoleculares altamente organizadas, que exibem diferentes transições de fase.[59, 86, 87]

Segundo Dalir e Javadian[87], em estudos envolvendo cristais líquidos nemáticos (originados de uma mistura eutética de compostos 4-pentil-4`-cianobifenil (5CB) e 4-heptil-4´-cianobinefil (7CB)) carregados com nanotubos de carbono de paredes simples, observou-se que os desvios na temperatura de transição de fase N-Iso são inicialmente originados pela ancoragem das nanopartículas de carbono nos núcleos moleculares do meio líquido-cristalino. Esses desvios dependem de vários fatores, como a escolha da molécula líquido-cristalina hospedeira e da concentração de NTCs. À medida que a concentração de NTCs aumenta até 1,5%, a transição N-Iso sofre um grande decréscimo devido à agregação dos nanotubos que provoca perturbações nas fases LCs, enfraquecendo as interações e, consequentemente, o efeito da ancoragem das nanopartículas no sistema.[87]

Levando em conta esses efeitos que os nanotubos podem ter e transpondo para os sistemas 2D, uma possibilidade proposta para os resultados desse estudo são que tanto o grafeno quanto o MoS_2, agregam na matriz líquido-cristalina formada pelo DDAB, consequentemente, provocando perturbações na matriz e enfraquecendo as interações de van der Waals, o que explicaria a redução nas temperaturas e entalpias associadas as transições de fase dos híbridos em comparação com o DDAB isolado. A redução na variação de entropia em cada transição observada nos híbridos nanomaterial 2D/DDAB ocorre uma vez que a perturbação nas matrizes LCs aumenta de forma mais significativa a entropia das fases menos energéticas ou mais ordenadas em comparação com as fases mais energéticas ou menos ordenadas, resultando consequentemente numa variação menor ($\Delta_{tr}S = S_{fase\ final} - S_{fase\ inicial}$).

3.3.3 Comportamento de fase: estudos de microscopia (PLM)

Após a investigação do comportamento térmico através do DSC, as correspondentes fases LCs termotrópicas formadas para os híbridos e o material de referência foram identificadas e assinaladas através da microscopia de luz polarizada (PLM). Devido às dificuldades em observar as texturas das fases LCs termotrópicas e as transições de fase durante o aquecimento, devido ao excesso de nanomaterial

presente nos híbridos, as fases foram observadas e assinaladas por meio do arrefecimento a partir da fase líquida isotrópica.

A Figura 40 indica as texturas dos sistemas gemini 12-12-12 e de seus respetivos híbridos com o grafeno durante o arrefecimento dos sistemas a partir do líquido. Os resultados indicam a formação de fases SmC e SmA características desses compostos, tanto para o gemini 12-12-12, quanto para o híbrido, o que dá indícios de que a incorporação do grafeno na camada da fase esmética não provoca perturbações na ordenação orientacional ou posicional das moléculas do gemini. Contudo, conforme o teor de nanomaterial incorporado aumenta, observa-se que a fase SmA predomina em relação à fase SmC, indicando que em altas concentrações (Figura 40C-40D) este passa a provocar distúrbios na matriz LC, dificultando assim a formação de uma fase SmC ,mais ordenada, em relação a fase SmA.

A fase SmC é identifica pelas texturas semelhantes a flocos finos, enquanto a fase SmA é identificada pelas texturas semelhantes a veios de óleo ou cruzes de Malta. Devido à dificuldade em observar as texturas para os sistemas gemini 12-2-12 e 12-6-12, os estudos destes sistemas não serão apresentados.

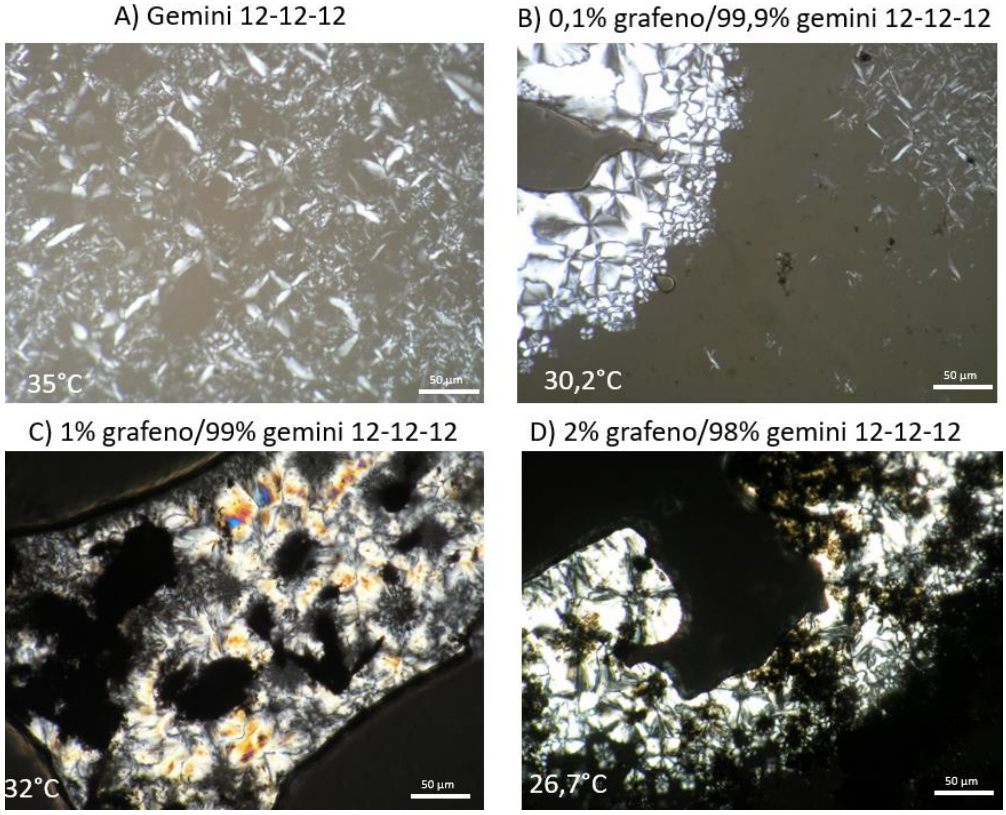


Figura 40. Texturas obtidas por PLM do tensioativo gemini 12-12-12 e respetivos híbridos com diferentes percentagens mássicas de grafeno, durante o arrefecimento a partir do líquido isotrópico: A) Gemini 12-12-12-fase SmC, texturas semelhantes a flocos finos. B) 0,1% grafeno/99,9% 12-12-12 – fase SmC e SmA, texturas em flocos finos e cruzes de Malta, respetivamente. C e D) 1% grafeno/99% 12-12-12 e 2%grafeno/98% 12-12-12- fase SmA, texturas em cruzes de Malta.

A Figura 41 indica as texturas formadas a partir do arrefecimento do líquido isotrópico para o sistema DDAB e seus híbridos com nanomaterial 2D incorporado. Um comportamento observado no DDAB isolado ao ser arrefecido é o aparecimento de texturas birrefringentes semelhantes a *lanças pontiagudas* (Figura 41A), que são normalmente atribuídas à fase SmB. Contudo, na mesma faixa de temperatura, para os sistemas híbridos não se observa esse tipo de textura, predominando texturas semelhantes a veios de óleo (Figura 41B-41C), características de uma fase SmA, cuja ordenação orientacional é menor se comparado com a fase SmB, mais ordenada. Este resultado indica que a presença do nanomaterial pode de facto estar a provocar perturbações na ordenação orientacional das moléculas de DDAB, que originam a matriz líquido-cristalina, retardando a formação ou desfazendo a fase SmB característica do DDAB.

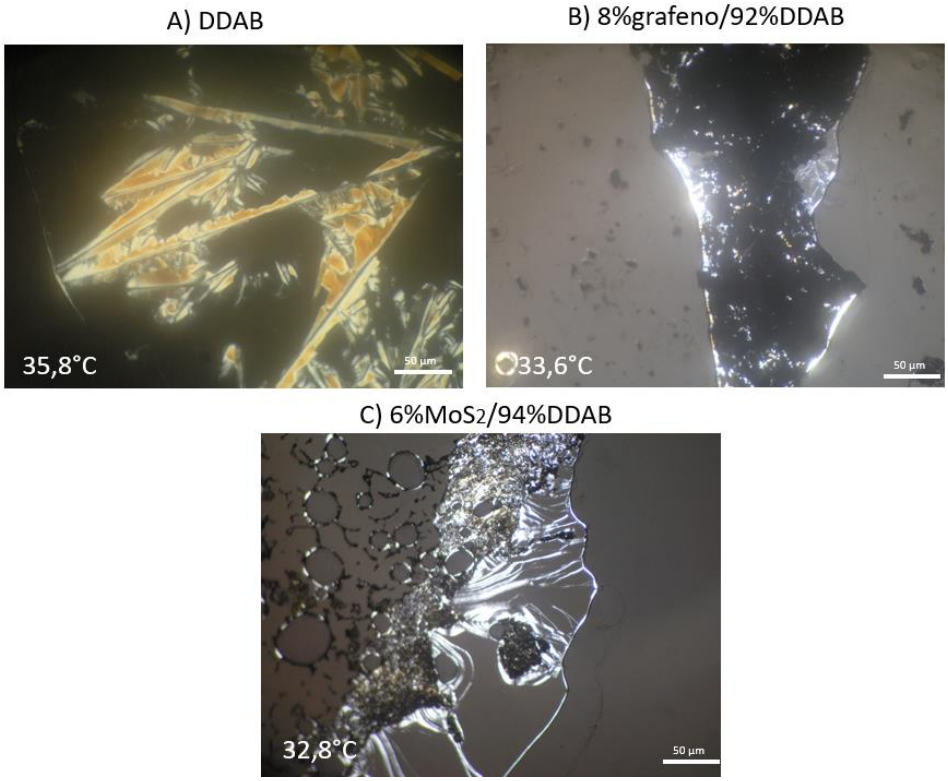


Figura 41. Texturas obtidas por PLM do tensioativo DDAB e respetivos híbridos: A) DDAB; B) 8%grafeno/92%DDAB e C) 6%MoS_2/94%DDAB.

3.3.4 Caracterização dos materiais por difração de raios X

Para avaliar a composição química das amostras, foi realizada a caracterização por XRD. As Figuras 42 e 43 mostram os padrões de difração obtidos por XRD dos materiais de partida e dos híbridos nanomaterial 2D/DDAB.

Para os GnPs, o difratograma obtido mostra dois picos, um pico intenso a 26,5° e outro a 54,7°, que são característicos de materiais de grafeno e atribuídos aos índices de Miller (002) e (004), respetivamente.[90] Usando a lei de Bragg (equação 7 da secção experimental), foi possível determinar o valor do espaçamento-*d* camada-a-camada dos GnPs, sendo igual a 0,34 nm. Para o MoS_2, picos a 2θ = 14,4°; 32,7°; 39,6°; 44,2°; 49,8°; 58,4° foram identificados e atribuídos aos índices (002), (100), (103), (006), (105) e (110), respetivamente.[91, 92] O pico de difração em 14,4° indica um espaçamento-d camada-a-camada de 0,62 nm para o MoS_2.

Para o híbrido GnP/DDAB, os picos grafíticos deslocam-se para graus mais baixos, sugerindo um aumento na exfoliação do grafeno. Em relação ao híbrido MoS_2/DDAB, o pico característico do MoS_2 a 14,4° é deslocado para 13,7°, mostrando um aumento no espaçamento-d de 0,62 nm para 0,65 nm e indicando uma intercalação do tensioativo com as plaquetas 2D. Estes resultados são consistentes com o estudo de Zhou *et al.*, que mostraram que a adsorção das cadeias do tensioativo na superfície do nanomaterial faz aumentar a distância entre camadas.[93] Em geral, as diferenças encontradas entre os difratogramas de XRD dos híbridos comparado com os materiais de partida sugerem uma combinação e interação bem-sucedida do tensioativo com o nanomaterial 2D.[94]

Outro comportamento observado foi a redução dos ângulos de difração dos picos do tensioativo DDAB (9,5° e 12,5°) no híbrido (9,3° e 12,1°), indicando que os nanomateriais estão se inserindo no interior das camadas do tensioativo, resultando no aumento do espaçamento entre camadas (0,93 nm para 0,95 nm e 0,71 nm para 0,73 nm).

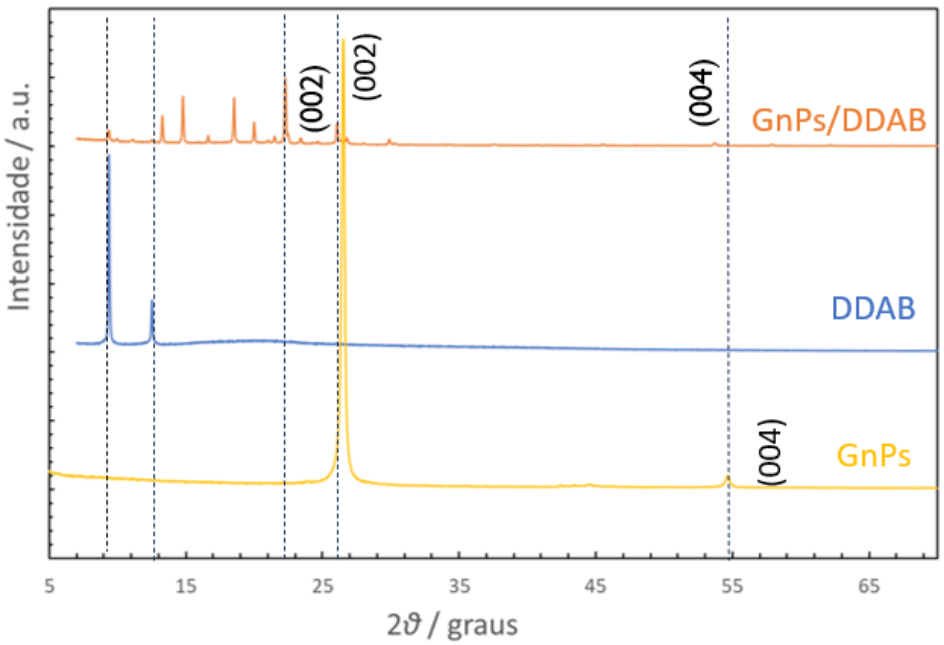


Figura 42. Difratogramas de XRD dos GnPs, DDAB e híbrido GnPs/DDAB.

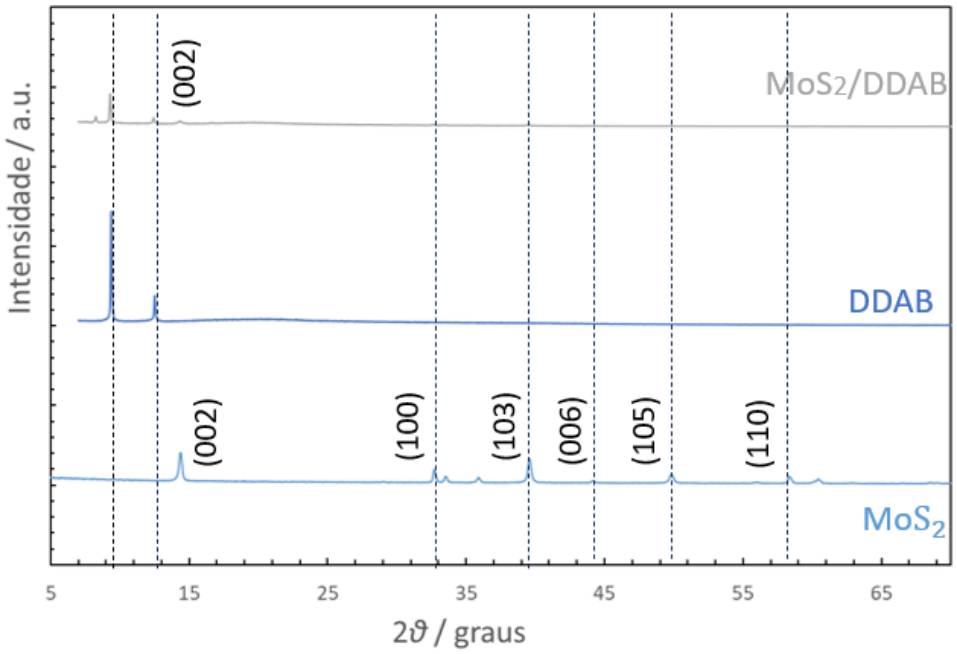


Figura 43. Difratogramas de XRD dos MoS_2, DDAB e híbrido MoS_2/DDAB.

4. Conclusões

Os materiais híbridos baseados na incorporação de nanomateriais 2D em cristais líquidos correspondem a sistemas bastante interessantes e complexos, que exibem propriedades únicas devido às interações intermoleculares entre as moléculas precursoras, que originam a matriz líquido-cristalina, e os nanomateriais inorgânicos 2D. Este estudo foi capaz de atingir o objetivo inicial envolvendo a preparação dos sistemas híbridos, uma vez que a metodologia utilizada apresentou reprodutibilidade, sendo capaz de produzir diferentes sistemas híbridos, envolvendo diferentes nanomateriais inorgânicos 2D (grafeno e MoS_2) e diferentes agentes dispersantes. Os resultados obtidos pelas técnicas de SEM, TGA e XRD indicaram que a exfoliação dos nanomateriais 2D e a sua interação com os tensioativos foi realizada com sucesso.

A partir de diversas técnicas de caracterização foi possível investigar o comportamento de fase dos sistemas híbridos preparados, com os resultados de DSC e PLM mostrando a enorme complexidade desses sistemas, uma vez que diferentes comportamentos foram observados para diferentes híbridos. A presença do nanomaterial inorgânico 2D afeta o comportamento térmico e o comportamento de fase LCs liotrópico e termotrópico dos tensioativos, sendo este efeito dependente da interação entre os componentes inorgânicos e orgânicos que constituem o híbrido, do tipo de tensioativo escolhido na preparação do híbrido, da morfologia e concentração do nanomaterial 2D.

Em relação ao comportamento de fase LC liotrópico, os resultados sugerem que o grafeno e MoS_2 têm a capacidade de suprimir a fase LC cúbica, devido a perturbações provocados na curvatura do filme de tensioativo, favorecendo a formação de fases LCs morfologicamente compatíveis com os nanomateriais 2D, como a fase lamelar e fase hexagonal reversa. Além disso, a agregação dos nanomateriais 2D, dependendo da concentração de nanomaterial, aparenta desestabilizar a matriz líquido-cristalina evitando a sua formação.

Em relação ao comportamento de fase LC termotrópico, os resultados obtidos por DSC indicaram que para uns sistemas híbridos (grafeno/gemini), a incorporação do grafeno aparentemente afetou de forma significativa a temperatura, entalpia e entropia de isotropização do gemini.

Para outros sistemas híbridos (grafeno/DDAB e MoS_2/DDAB) observou-se uma redução nas entalpias e entropias associados às transições de fase termotrópicas até completa isotropização do sistema. Essa redução possivelmente ocorre devido à

concentração de nanomaterial presente que enfraquece as interações intermoleculares com a matriz. Além disso, a presença do nanomaterial afeta a organização orientacional e posicional das moléculas do tensioativo, favorecendo a formação de fases termotrópicas com menor grau de ordenação, como a fase SmA, e dificultando a formação de fase SmC e SmB.

Globalmente, o estudo realizado foi capaz de cumprir dois dos objetivos principais: (i) o desenvolvimento de uma metodologia reprodutível de preparação dos materiais híbridos baseados em nanomateriais inorgânicos 2D e cristais líquidos e (ii) a caracterização morfológica, estrutural e de comportamento de fase líquido cristalina dos materiais híbridos. Entretanto, o objetivo final de investigar uma potencial aplicação para os híbridos preparados não foi realizada, podendo ser investigada no futuro, possivelmente explorando as propriedades reológicas dos híbridos e os efeitos que a presença do nanomaterial têm na temperatura de transição de fases LCs.

Além disso, uma vez que as explicações apontadas para os resultados obtidos consistem em hipóteses, pois na literatura não existem muitos estudos com sistemas semelhantes, é preciso realizar mais experiências para verificar se essas hipóteses são de facto aceitáveis ou não. Os resultados obtidos neste trabalho servem de ponto de partida sólido para estudos futuros. De entre as perspetivas para esse trabalho futuro, podemos apontar as seguintes:

(i) aplicar a técnica de espalhamento de raios X a baixo ângulo (SAXS) para complementar a caracterização de fase LC liotrópica do híbridos;

(ii) preparar e caracterizar novos sistemas híbridos utilizando outros nanomateriais inorgânicos 2D e outros tensioativos;

(iii) continuar os estudos envolvendo os sistemas híbridos já preparados, preparando híbridos com diferentes concentrações de nanomaterial;

(iv) para os sistemas nanomaterial 2D/DDAB verificar o efeito do nanomaterial no comportamento de fase LC liotrópico, uma vez que o DDAB exibe ambos os comportamentos de fase.

5. Referências

1. Saveleva, M.S., K. Eftekhari, A. Abalymov, T.E. Douglas, D. Volodkin, B.V. Parakhonskiy, and A.G. Skirtach, *Hierarchy of hybrid materials—The place of inorganics-in-organics in it, their composition and applications.* Frontiers in chemistry, 2019. **7**: p. 1-21.
2. García-Martínez, J.-M. and E.P. Collar, *Organic–Inorganic Hybrid Materials*. 2020, Polymers MDPI. p. 1-4.
3. Mir, S.H., L.A. Nagahara, T. Thundat, P. Mokarian-Tabari, H. Furukawa, and A. Khosla, *Organic-inorganic hybrid functional materials: An integrated platform for applied technologies.* Journal of The Electrochemical Society, 2018. **165**(8): p. 3137-3156.
4. Zhang, S., C.I. Pelligra, X. Feng, and C.O. Osuji, *Directed assembly of hybrid nanomaterials and nanocomposites.* Advanced Materials, 2018. **30**(18): p. 1-23.
5. Faustini, M., L. Nicole, E. Ruiz-Hitzky, and C. Sanchez, *History of organic–inorganic hybrid materials: prehistory, art, science, and advanced applications.* Advanced Functional Materials, 2018. **28**(27): p. 1-30.
6. Vedhanarayanan, B., V.K. Praveen, G. Das, and A. Ajayaghosh, *Hybrid materials of 1D and 2D carbon allotropes and synthetic π-systems.* NPG Asia Materials, 2018. **10**(4): p. 107-126.
7. Li, J., Y. Li, T.-C. Lee, and Q. Huang, *Structure and physical properties of zein/pluronic F127 composite films.* Journal of agricultural and food chemistry, 2013. **61**(6): p. 1309-1318.
8. Draude, A.P. and I. Dierking, *Thermotropic liquid crystals with low-dimensional carbon allotropes.* Nano Express, 2021. **2**(1): p. 1-23.
9. Ferreira, P., B. Abreu, C. Freire, D.M. Fernandes, and E.F. Marques, *Nanocomposites Prepared from Carbon Nanotubes and the Transition Metal Dichalcogenides WS2 and MoS2 via Surfactant-Assisted Dispersions as Electrocatalysts for Oxygen Reactions.* Materials, 2021. **14**(4): p. 1-15.
10. Dierking, I. and S. Al-Zangana, *Lyotropic Liquid Crystal Phases from Anisotropic Nanomaterials.* Nanomaterials, 2017. **7**(10): p. 1-28.
11. Al-Zangana, S., M. Iliut, M. Turner, A. Vijayaraghavan, and I. Dierking, *Properties of a Thermotropic Nematic Liquid Crystal Doped with Graphene Oxide.* Advanced Optical Materials, 2016. **4**(10): p. 1541-1548.

12. Dierking, I., *From colloids in liquid crystals to colloidal liquid crystals.* Liquid Crystals, 2019. **46**(13-14): p. 2057-2074.
13. Dai, J., R.M. Fernandes, O. Regev, E.F. Marques, and I.n. Furó, *Dispersing carbon nanotubes in water with amphiphiles: Dispersant adsorption, kinetics, and bundle size distribution as defining factors.* The Journal of Physical Chemistry C, 2018. **122**(42): p. 24386-24393.
14. Fernandes, R.M., B. Abreu, B. Claro, M. Buzaglo, O. Regev, I. Furó, and E.F. Marques, *Dispersing carbon nanotubes with ionic surfactants under controlled conditions: comparisons and insight.* Langmuir, 2015. **31**(40): p. 10955-10965.
15. Abreu, B., J. Montero, M. Buzaglo, O. Regev, and E.F. Marques, *Comparative trends and molecular analysis on the surfactant-assisted dispersibility of 1D and 2D carbon materials: Multiwalled nanotubes vs graphene nanoplatelets.* Journal of Molecular Liquids, 2021. **333**: p. 1-10.
16. Mohan, H., M. Bartkowski, and S. Giordani, *Biocompatible Dispersants for Carbon Nanomaterials.* Applied Sciences, 2021. **11**(22): p. 1-20.
17. Paredes, J.I. and S. Villar-Rodil, *Biomolecule-assisted exfoliation and dispersion of graphene and other two-dimensional materials: a review of recent progress and applications.* Nanoscale, 2016. **8**(34): p. 15389-15413.
18. Fernandes, R.M., J. Dai, O. Regev, E.F. Marques, and I.n. Furó, *Block copolymers as dispersants for single-walled carbon nanotubes: modes of surface attachment and role of block polydispersity.* Langmuir, 2018. **34**(45): p. 13672-13679.
19. Perumal, S., R. Atchudan, and I.W. Cheong, *Recent Studies on Dispersion of Graphene–Polymer Composites.* Polymers, 2021. **13**(14): p. 1-27.
20. Xu, Y.Y., H.Z. Cao, Y.Q. Xue, B. Li, and W.H. Cai, *Liquid-Phase Exfoliation of Graphene: An Overview on Exfoliation Media, Techniques, and Challenges.* Nanomaterials, 2018. **8**(11): p. 1-32.
21. Bianco, A., H.-M. Cheng, T. Enoki, Y. Gogotsi, R.H. Hurt, N. Koratkar, T. Kyotani, M. Monthioux, C.R. Park, and J.M. Tascon, *All in the graphene family–A recommended nomenclature for two-dimensional carbon materials*. 2013, Elsevier. p. 1-6.
22. Ghanem, A.F. and M.H.A. Rehim, *Assisted Tip Sonication Approach for Graphene Synthesis in Aqueous Dispersion.* Biomedicines, 2018. **6**(2): p. 1-15.
23. Layek, R.K., M.E. Uddin, N.H. Kim, A.K.T. Lau, and J.H. Lee, *Noncovalent functionalization of reduced graphene oxide with pluronic F127 and its nanocomposites with gum arabic.* Composites Part B-Engineering, 2017. **128**: p. 155-163.

24. Cai, X.Z., Z.Y. Jiang, X.R. Zhang, and X.X. Zhang, *Effects of Tip Sonication Parameters on Liquid Phase Exfoliation of Graphite into Graphene Nanoplatelets.* Nanoscale Res. Lett., 2018. **13**: p. 1-10.
25. Di Berardino, C., P. Belteky, F. Schmitz, F. Lamberti, E. Menna, A. Kukovecz, and T. Gatti, *Controlled Size Reduction of Liquid Exfoliated Graphene Micro-Sheets via Tip Sonication.* Crystals, 2020. **10**(11): p. 1-11.
26. Yang, J., X. Yang, and Y. Li, *Molecular simulation perspective of liquid-phase exfoliation, dispersion, and stabilization for graphene.* Current Opinion in Colloid & Interface Science, 2015. **20**(5-6): p. 339-345.
27. Zhou, K., W. Yang, G. Tang, B. Wang, S. Jiang, Y. Hu, and Z. Gui, *Comparative study on the thermal stability, flame retardancy and smoke suppression properties of polystyrene composites containing molybdenum disulfide and graphene.* RSC advances, 2013. **3**(47): p. 25030-25040.
28. Grayfer, E.D., M.N. Kozlova, and V.E. Fedorov, *Colloidal 2D nanosheets of MoS2 and other transition metal dichalcogenides through liquid-phase exfoliation.* Advances in colloid and interface science, 2017. **245**: p. 40-61.
29. Gabinet, U.R., C. Lee, R. Poling-Skutvik, D. Keane, N.K. Kim, R.Q. Dong, Z. Vicars, Y.S. Cai, A.U. Thosar, A. Grun, S.M. Thompson, A.J. Patel, C.R. Kagan, R.J. Composto, and C.O. Osuji, *Nanocomposites of 2D-MoS2 Exfoliated in Thermotropic Liquid Crystals.* Acs Materials Letters, 2021. **3**(6): p. 704-712.
30. Liu, Y., L. Ren, X. Qi, L. Yang, G. Hao, J. Li, X. Wei, and J. Zhong, *Preparation, characterization and photoelectrochemical property of ultrathin MoS2 nanosheets via hydrothermal intercalation and exfoliation route.* Journal of alloys and compounds, 2013. **571**: p. 37-42.
31. Howe, R.C., R.I. Woodward, G. Hu, Z. Yang, E.J. Kelleher, and T. Hasan, *Surfactant-aided exfoliation of molybdenum disulfide for ultrafast pulse generation through edge-state saturable absorption.* physica status solidi (b), 2016. **253**(5): p. 911-917.
32. Marques, E.F. and B.F.B. Silva, *Surfactant Self-Assembly*, in *Encyclopedia of Colloid and Interface Science*, T. Tadros, Editor. 2013, Springer Berlin Heidelberg: Berlin, Heidelberg. p. 1202-1241.
33. Holmberg, K., B. Jönsson, B. Kronberg, and B. Lindman, *Polymers in aqueous solution*. 2002: Wiley-Blackwell New York.
34. Sorrenti, A., O. Illa, and R.M. Ortuno, *Amphiphiles in aqueous solution: well beyond a soap bubble.* Chemical Society Reviews, 2013. **42**(21): p. 8200-8219.

35. Wołowicz, A. and K. Staszak, *Study of surface properties of aqueous solutions of sodium dodecyl sulfate in the presence of hydrochloric acid and heavy metal ions.* Journal of Molecular Liquids, 2020. **299**: p. 1-16.
36. Abreu, B., J. Rocha, R.M.F. Fernandes, O. Regev, I. Furo, and E.F. Marques, *Gemini surfactants as efficient dispersants of multiwalled carbon nanotubes: Interplay of molecular parameters on nanotube dispersibility and debundling.* Journal of Colloid and Interface Science, 2019. **547**: p. 69-77.
37. Wang, Y.J., R.M.F. Fernandes, and E.F. Marques, *From single gemini surfactants in water to catanionic mixtures with the bile salt sodium taurodeoxycholate: Extensive micellar solutions, coacervation and liquid crystal polymorphism as revealed by phase behavior studies.* Journal of Molecular Liquids, 2019. **285**: p. 330-337.
38. Silva, S.M.C., J.J.S. Sousa, E.F. Marques, A. Pais, and B.B. Michniak-Kohn, *Structure Activity Relationships in Alkylammonium C-12-Gemini Surfactants Used as Dermal Permeation Enhancers.* Aaps Journal, 2013. **15**(4): p. 1119-1127.
39. In, M. and R. Zana, *Phase behavior of gemini surfactants.* Journal of Dispersion Science and Technology, 2007. **28**(1): p. 143-154.
40. Guerrero-Hernández, L., H.I. Meléndez-Ortiz, G.Y. Cortez-Mazatan, S. Vaillant-Sánchez, and R.D. Peralta-Rodríguez, *Gemini and Bicephalous Surfactants: A Review on Their Synthesis, Micelle Formation, and Uses.* Int. J. Mol. Sci., 2022. **23**(3): p. 1-25.
41. Fernandes, R.M.F., Y.J. Wang, P.B. Tavares, S.C.C. Nunes, A. Pais, and E.F. Marques, *Critical Role of the Spacer Length of Gemini Surfactants on the Formation of Ionic Liquid Crystals and Thermotropic Behavior.* Journal of Physical Chemistry B, 2017. **121**(46): p. 10583-10592.
42. Marques, E.F. and B.F.B. Silva, *Surfactants, Phase Behavior*, in *Encyclopedia of Colloid and Interface Science*, T. Tadros, Editor. 2013, Springer Berlin Heidelberg: Berlin, Heidelberg. p. 1290-1333.
43. Cardoso, A.M., S.G. Silva, M.L. do Vale, E.F. Marques, M.C.P. de Lima, and A.S. Jurado, *Gene delivery mediated by gemini surfactants: Structure–activity relationships*, in *Engineering of Nanobiomaterials*. 2016, Elsevier. p. 227-256.
44. Hiltrop, K., *Lyotropic liquid crystals*, in *Liquid Crystals*. 1994, Springer. p. 143-171.
45. Nagarajan, R., *Molecular packing parameter and surfactant self-assembly: the neglected role of the surfactant tail.* Langmuir, 2002. **18**(1): p. 31-38.

46. Bisoyi, H.K. and S. Kumar, *Carbon-based liquid crystals: art and science.* Liquid Crystals, 2011. **38**(11-12): p. 1427-1449.
47. Dierking, I., *Textures of liquid crystals*. 2003: John Wiley & Sons.
48. Andrienko, D., *Introduction to liquid crystals.* Journal of Molecular Liquids, 2018. **267**: p. 520-541.
49. Sulek, M.W. and A. Bak, *The Effect of Liquid Crystalline Structures on Antiseizure Properties of Aqueous Solutions of Ethoxylated Alcohols.* Int. J. Mol. Sci., 2010. **11**(1): p. 189-205.
50. Wang, C.Q., D.R. Chen, and X.L. Jiao, *Lyotropic liquid crystal directed synthesis of nanostructured materials.* Sci. Technol. Adv. Mater., 2009. **10**(2): p. 1-11.
51. Shao, Y.Z., M. Iliut, I. Dierking, and A. Vijayaraghavan, *Hybrid molecular/mineral lyotropic liquid crystal system of CTAB and graphene oxide in water.* Carbon, 2021. **173**: p. 105-114.
52. Rajak, P., L. Nath, and B. Bhuyan, *Liquid crystals: an approach in drug delivery.* Indian Journal of Pharmaceutical Sciences, 2019. **81**(1): p. 11-21.
53. Huang, Z.H., P. Qi, Y.H. Liu, C.X. Chai, Y.T. Wang, A.X. Song, and J.C. Hao, *Ionic-surfactants-based thermotropic liquid crystals.* Physical Chemistry Chemical Physics, 2019. **21**(28): p. 15256-15281.
54. Matos, M.R.A., B.F.B. Silva, and E.F. Marques, *Chain length mismatch and packing effects on the thermotropic phase behavior of salt-free catanionic surfactants.* Journal of Colloid and Interface Science, 2013. **405**: p. 134-144.
55. Shen, Y. and I. Dierking, *Perspectives in liquid-crystal-aided nanotechnology and nanoscience.* Applied Sciences, 2019. **9**(12): p. 1-47.
56. Mitov, M., *Cholesteric liquid crystals in living matter.* Soft Matter, 2017. **13**(23): p. 4176-4209.
57. Kato, T., T. Yasuda, Y. Kamikawa, and M. Yoshio, *Self-assembly of functional columnar liquid crystals.* Chem. Commun., 2009(7): p. 729-739.
58. Duran, H., B. Gazdecki, A. Yamashita, and T. Kyu, *Effect of carbon nanotubes on phase transitions of nematic liquid crystals.* Liquid crystals, 2005. **32**(7): p. 815-821.
59. Bukowczan, A., E. Hebda, and K. Pielichowski, *The influence of nanoparticles on phase formation and stability of liquid crystals and liquid crystalline polymers.* Journal of Molecular Liquids, 2021. **321**: p. 1-14.
60. Sarkar, B., J. Lakshmichand, and P. Alexandridis, *Self-Assembly of Amphiphilic Block Copolymers in Ternary Solvent Mixtures: Lyotropic Liquid Crystalline Phase Behavior and Structure.* Macromolecular Chemistry and Physics, 2012. **213**(23): p. 2514-2528.

61. Menger, F.M. and J.S. Keiper, *Gemini surfactants.* Angewandte Chemie International Edition, 2000. **39**(11): p. 1906-1920.
62. Gao, Q., Q. Liang, F. Yu, J. Xu, Q. Zhao, and B. Sun, *Synthesis and characterization of novel amphiphilic copolymer stearic acid-coupled F127 nanoparticles for nano-technology based drug delivery system.* Colloids and Surfaces B: Biointerfaces, 2011. **88**(2): p. 741-748.
63. Jha, N.K., S. Iglauer, and J.S. Sangwai, *Effect of monovalent and divalent salts on the interfacial tension of n-heptane against aqueous anionic surfactant solutions.* Journal of Chemical & Engineering Data, 2017. **63**(7): p. 2341-2350.
64. Cao, H., B. An, Y. Wang, K. Zhou, and N. Lu, *Investigation of surfactant AOT mediated charging of PS particles dispersed in aqueous solutions.* Coatings, 2019. **9**(8): p. 1-11.
65. Mehta, S., K. Kaur, and K. Bhasin, *Micellization behavior of cationic surfactant dodecyldimethylethylammonium bromide (DDAB) in the presence of papain.* Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2008. **317**(1-3): p. 32-38.
66. Feitosa, E., *Kinetic asymmetry in the gel–liquid crystalline state transitions of DDAB vesicles studied by differential scanning calorimetry.* Journal of colloid and interface science, 2010. **344**(1): p. 70-74.
67. Holmqvist, P., P. Alexandridis, and B. Lindman, *Phase Behavior and Structure of Ternary Amphiphilic Block Copolymer− Alkanol− Water Systems: Comparison of Poly (ethylene oxide)/Poly (propylene oxide) to Poly (ethylene oxide)/Poly (tetrahydrofuran) Copolymers.* Langmuir, 1997. **13**(9): p. 2471-2479.
68. Ivanova, R., P. Alexandridis, and B. Lindman, *Interaction of poloxamer block copolymers with cosolvents and surfactants.* Colloids and Surfaces a-Physicochemical and Engineering Aspects, 2001. **183**: p. 41-53.
69. Ivanova, R., B. Lindman, and P. Alexandridis, *Evolution in structural polymorphism of pluronic F127 poly(ethylene oxide)-poly(propylene oxide) block copolymer in ternary systems with water and pharmaceutically acceptable organic solvents: From "glycols" to "oils".* Langmuir, 2000. **16**(23): p. 9058-9069.
70. Nees, D. and T. Wolff, *Interactions of AOT lyotropic liquid crystals and photochemical reactions of hydroxystilbazolium bromides: Steering reactions and switching phases.* Langmuir, 1996. **12**(20): p. 4960-4965.
71. Domenici, F., C. Castellano, F. Dell'Unto, and A. Congiu, *Temperature-dependent structural changes on DDAB surfactant assemblies evidenced by energy dispersive X-ray diffraction and dynamic light scattering.* Colloids and Surfaces B: Biointerfaces, 2012. **95**: p. 170-177.

72. Marques, E.F., R.O. Brito, Y. Wang, and B.F. Silva, *Thermotropic phase behavior of triple-chained catanionic surfactants with varying headgroup chemistry.* Journal of Colloid and Interface Science, 2006. **294**(1): p. 240-247.
73. Fernandes, R.M.F., B. Abreu, B. Claro, M. Buzaglo, O. Regev, I. Furo, and E.F. Marques, *Dispersing Carbon Nanotubes with Ionic Surfactants under Controlled Conditions: Comparisons and Insight.* Langmuir, 2015. **31**(40): p. 10955-10965.
74. Tao, H., Y. Zhang, Y. Gao, Z. Sun, C. Yan, and J. Texter, *Scalable exfoliation and dispersion of two-dimensional materials–an update.* Physical Chemistry Chemical Physics, 2017. **19**(2): p. 921-960.
75. Saadatkhah, N., A. Carillo Garcia, S. Ackermann, P. Leclerc, M. Latifi, S. Samih, G.S. Patience, and J. Chaouki, *Experimental methods in chemical engineering: thermogravimetric analysis—TGA.* The Canadian Journal of Chemical Engineering, 2020. **98**(1): p. 34-43.
76. Höhne, G., J. McNaughton, W. Hemminger, H.-J. Flammersheim, and H.-J. Flammersheim, *Differential scanning calorimetry*. 2003: Springer Science & Business Media.
77. Chowdhry, B.Z. and S.C. Cole, *Differential scanning calorimetry: applications in biotechnology.* Trends in biotechnology, 1989. **7**(1): p. 11-18.
78. Della Gatta, G., M.J. Richardson, S.M. Sarge, and S. Stølen, *Standards, calibration, and guidelines in microcalorimetry. Part 2. Calibration standards for differential scanning calorimetry*(IUPAC Technical Report).* Pure and applied chemistry, 2006. **78**(7): p. 1455-1476.
79. Gmelin, E. and S. St M, *Calibration of differential scanning calorimeters.* Pure and applied chemistry, 1995. **67**(11): p. 1789-1800.
80. Mohammed, A. and A. Abdullah. *Scanning electron microscopy (SEM): A review*. in *Proceedings of the 2018 International Conference on Hydraulics and Pneumatics—HERVEX, Băile Govora, Romania*. 2018.
81. Zhou, W., R. Apkarian, Z.L. Wang, and D. Joy, *Fundamentals of scanning electron microscopy (SEM)*, in *Scanning microscopy for nanotechnology*. 2006, Springer. p. 1-40.
82. Epp, J., *X-ray diffraction (XRD) techniques for materials characterization*, in *Materials characterization using nondestructive evaluation (NDE) methods*. 2016, Elsevier. p. 81-124.
83. Skoog, D.A., F.J. Holler, and T.A. Nieman, *Principios de análisis instrumental.* 2008.
84. Abreu, B., B. Almeida, P. Ferreira, R.M. Fernandes, D.M. Fernandes, and E.F. Marques, *A critical assessment of the role of ionic surfactants in the exfoliation*

and stabilization of 2D nanosheets: the case of the transition metal dichalcogenides MoS2, WS2 and MoSe2. Journal of Colloid and Interface Science, 2022. **626**: p. 167-177.

85. Karpichev, E.A., L.Y. Zakharova, N.K. Gaisin, O.I. Gnezdilov, E.P. Zhil'tsova, T.N. Pashirova, S.S. Lukashenko, A.V. Anikeev, O.A. Gorban, A.I. Konovalov, and A.F. Popov, *Self-assembly of symmetrical and dissymmetrical dicationic surfactants in the solid phase and in solution.* Russian Chemical Bulletin, 2014. **63**(1): p. 68-75.
86. Yadav, S.P. and S. Singh, *Carbon nanotube dispersion in nematic liquid crystals: An overview.* Progress in Materials Science, 2016. **80**: p. 38-76.
87. Dalir, N. and S. Javadian, *Synergistic effect of non-covalent interaction in colloidal nematic liquid crystal doped with magnetic functionalized single-walled carbon nanotubes.* Journal of Applied Physics, 2018. **123**(11): p. 1-10.
88. Wu, P.-C. and W. Lee, *Phase and dielectric behaviors of a polymorphic liquid crystal doped with graphene nanoplatelets.* Applied Physics Letters, 2013. **102**(16): p. 1-4.
89. Godlewska, M., S. Wróbel, B. Borzęcka-Prokop, M. Michalec, and P. Dynarowicz, *Phase behavior of didodecyldimethylammonium bromide.* Molecular Crystals and Liquid Crystals Science and Technology. Section A. Molecular Crystals and Liquid Crystals, 1997. **300**(1): p. 113-126.
90. Wang, Q., Y. Wang, Q. Meng, T. Wang, W. Guo, G. Wu, and L. You, *Preparation of high antistatic HDPE/polyaniline encapsulated graphene nanoplatelet composites by solution blending.* RSC advances, 2017. **7**(5): p. 2796-2803.
91. Ji, H., S. Hu, Z. Jiang, S. Shi, W. Hou, and G. Yang, *Directly scalable preparation of sandwiched MoS2/graphene nanocomposites via ball-milling with excellent electrochemical energy storage performance.* Electrochimica Acta, 2019. **299**: p. 143-151.
92. Zhao, K., W. Gu, L. Zhao, C. Zhang, W. Peng, and Y. Xian, *MoS2/Nitrogen-doped graphene as efficient electrocatalyst for oxygen reduction reaction.* Electrochimica Acta, 2015. **169**: p. 142-149.
93. Zhou, K., J. Liu, W. Zeng, Y. Hu, and Z. Gui, *In situ synthesis, morphology, and fundamental properties of polymer/MoS2 nanocomposites.* Composites Science and Technology, 2015. **107**: p. 120-128.
94. Pircheraghi, G., H. Nazockdast, and M. Salehi, *Interfacial effects and microstructure development in the PP/PP-g-MA/diamine-modified nanoclay nanocomposite.* Micro & Nano Letters, 2011. **6**(8): p. 628-632.