

**UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ**

**KETLIN CRISTINE BATISTA MANCINELLI**



**MICRO E NANOCOMPOSTOS DE POLI(ÁLCOOL VINÍLICO) CONTENDO  
 $2H-MoS_2$  E  $Li_x(H_2O)_yMoS_2$**

**CURITIBA**

**2013**

KETLIN CRISTINE BATISTA MANCINELLI

**MICRO E NANOCOMPÓSITOS DE POLI(ÁLCOOL VINÍLICO) CONTENDO  
2H-MoS<sub>2</sub> E Li<sub>x</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>y</sub>MoS<sub>2</sub>**

Dissertação de mestrado apresentada como requisito parcial à obtenção de grau de Mestre. Área de concentração: Engenharia e Ciência dos Materiais, Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais - PIPE. Setor de Tecnologia, Universidade Federal do Paraná.

Orientador: Prof. Dr. Fernando Wypych

Co-orientadora: Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Jaísa Fernandes Soares

CURITIBA

2013

Mancinelli, Ketlin Cristine Batista

Micro e nanocompósitos de poli(álcool vinílico) contendo 2H-MoS<sub>2</sub> e  
Li<sub>x</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>y</sub>MoS<sub>2</sub>/ Ketlin Cristine Batista Mancinelli. – Curitiba, 2013.  
70 f. : il.; graf., tab.

Dissertação (mestrado) – Universidade Federal do Paraná, Setor de  
Tecnologia, Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência  
dos Materiais - PIPE

Orientador: Fernando Wypych

Coorientadora: Jaísa Fernandes Soares

1. Compósitos poliméricos. I. Wypych, Fernando. II. Soares, Jaísa  
Fernandes. III. Título.

CDD 620.192




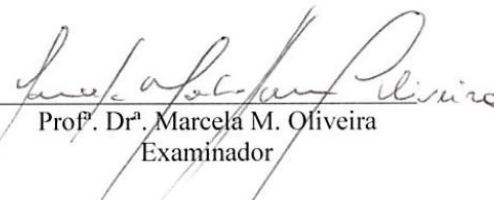
UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ  
Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais- PIPE  
Setor de Tecnologia

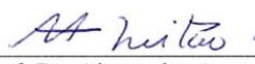
### RELATÓRIO DE DEFESA DE DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

Aos vinte e dois dias do mês de março de 2013, no auditório do CEHPAR - no Centro Politécnico - UFPR, foi instalada pelo Prof. Dr. Dante Homero Mosca Jr., coordenador do PIPE – Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais, a Banca Examinadora para a ducentésima trigésima sexta defesa de dissertação de mestrado na área de concentração: Engenharia e Ciência dos Materiais. Estiveram presentes no ato, além do coordenador do Curso de Pós-Graduação, professores, alunos e visitantes. A Banca Examinadora, atendendo a determinação do colegiado do Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciências dos Materiais, foi constituída pelos professores doutores: Fernando Wypych (UFPR), Marcela M. Oliveira (UFPR), Alexandre Amaral Leitão (UFJF). Às 09:30 horas, a banca iniciou os trabalhos, convidando a candidata **KETLIN CRISTINE BATISTA MANCINELLI** a fazer a apresentação da dissertação de mestrado intitulada “**MICRO E NANOCOMPÓSITOS DE POLI(ÁLCOOL VINÍLICO) CONTENDO 2H-MoS<sub>2</sub> E Li<sub>x</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>y</sub>MoS<sub>2</sub>.**” Encerrada a apresentação, iniciou-se a fase de argüição pelos membros participantes. Tendo em vista a dissertação e a argüição, a banca decidiu pela Aprovação do candidato, (de acordo com a determinação dos artigos 68 e 69 da resolução 65/09 de 09.11.2009).

Curitiba, 22 de março de 2013.

  
\_\_\_\_\_  
Prof. Dr. Fernando Wypych  
Orientador

  
\_\_\_\_\_  
Prof. Dr. Marcela M. Oliveira  
Examinador

  
\_\_\_\_\_  
Prof. Dr. Alexandre Amaral Leitão  
Examinador

Dedico este trabalho a Deus, também ao meu querido esposo Mathias, aos meus pais, Elizabete e Edmilson, às minhas irmãs Kerolin e Karine, por todo amor e atenção dedicados a mim e por suas orações.

## AGRADECIMENTOS

Primeiramente a Deus, que sempre esteve comigo, dando-me forças para suportar as aflições.

Ao meu querido esposo Mathias Siebje Mancinelli por compreender a minha ausência, por seu carinho sempre dedicado a mim e acompanhar de perto esta minha trajetória.

À minha querida mãe, Elizabete Francisco Couto, que sempre me ouviu e esteve comigo nos momentos de angústia, dando-me suporte emocional.

Às minhas irmãs, Kerolin Tuany Batista Fernandes da Silva e Karine Bianca Batista, por me fazerem companhia nos momentos de solidão mesmo estando longe.

Agradeço à minha família por sempre acreditar em mim e pelo incentivo em continuar na caminhada diante dos desafios.

Agradeço ao professor Fernando Wypych pelas oportunidades e orientação, assim também agradeço a professora Jaísa Fernandes Soares pela orientação, amizade, compreensão e boas conversas.

Aos colegas de laboratório e mestrado, Aline, Ademir, Ana, Dieli, Eduardo, Fábio, Leandro, Marlon, Natália, Roger e Silvia pelas conversas e auxílio no laboratório.

Ao Fábio da Silva Lisboa pelas medidas de DRX.

À professora Sonia Faria Zawadzki pelas medidas de DSC.

À técnica Grazielli da Rocha pelas medidas de espectroscopia Raman.

À professora Maria Rita Sierakowski e especialmente aos seus alunos, pelo auxílio na utilização do ultrassom de alta potência (Laboratório BIOPOL – UFPR).

À banca examinadora composta pelos professores Marcela Mohallen Oliveira e Alexandre Amaral Leitão.

À CAPES, pelo suporte financeiro.

À UFPR pela estrutura física.

Aos secretários do PIPE pelo auxílio no esclarecimento de dúvidas.

A todos que contribuíram direta ou indiretamente com este trabalho.

## RESUMO

Existe no mercado uma demanda crescente por materiais compósitos poliméricos que apresentem propriedades superiores às dos polímeros puros. Mais recentemente, os nanocompósitos poliméricos reforçados com compostos lamelares esfoliados despontaram como uma grande promessa na obtenção de materiais de alta tecnologia. Vários materiais têm sido descritos como agentes de carga; porém, uma das maiores dificuldades se situa na dispersão homogênea das cargas de dimensões nanométricas na matriz polimérica, além do estabelecimento de uma boa interface polímero/carga. O 2H-MoS<sub>2</sub> ocorre na natureza na forma do mineral molibdenita, apresenta propriedades semicondutoras e pode atuar como agente de carga em polímeros hidrofílicos. Baseado nessas características e na possibilidade de se produzir uma suspensão de monolamelas de 2H-MoS<sub>2</sub> em água, o objetivo do presente trabalho foi descrever uma metodologia de obtenção de nanocompósitos poliméricos utilizando o poli(álcool vinílico) (PVA) como matriz. Inicialmente o 2H-MoS<sub>2</sub> foi intercalado com lítio em atmosfera inerte e o material resultante (Li<sub>x</sub>MoS<sub>2</sub>, x ≈ 1) foi esfoliado em água. Compósitos na forma de filmes, obtidos por *casting* úmido, foram preparados nas concentrações de 0,5; 1,0; 2,0; 3,0 e 4,0% em massa de 2H-MoS<sub>2</sub>. Três conjuntos de filmes foram preparados, dois utilizando o material esfoliado (suspensões alcalina ou com pH próximo da neutralidade) e um terceiro a partir de uma dispersão física do 2H-MoS<sub>2</sub> em água, obtida por tratamento com ultrassom de alta frequência. As suspensões foram misturadas com PVA previamente disperso em água, na forma de suspensões incolores. Os filmes foram acondicionados em ambiente com umidade relativa de 43% e tiveram suas propriedades térmicas, químicas, estruturais e mecânicas avaliadas. Diante dos resultados da análise por difratometria de raios X de pó, constatou-se a obtenção de materiais nanocompósitos e microcompósitos. Diferentemente dos outros conjuntos, os materiais nanocompósitos preparados em meio neutro não apresentaram picos de difração de nenhuma fase cristalina além do PVA, o que indica a esfoliação (delaminação completa) do 2H-MoS<sub>2</sub>. Com o aumento do teor de carga de 0,5 para 4% ocorreu uma diminuição gradativa da cristalinidade do PVA em todos os filmes, enquanto propriedades mecânicas como o módulo de Young e a tensão máxima de ruptura tiveram uma melhoria significativa nos filmes obtidos com MoS<sub>2</sub> esfoliado em meio neutro, provavelmente em consequência de uma boa interação na interface carga-polímero.

Palavras-chave: Compósitos poliméricos, dissulfeto de molibdênio, poli(álcool vinílico), esfoliação, delaminação, propriedades mecânicas.

## ABSTRACT

A growing demand has been detected in the market for polymer composite materials with superior properties compared to the pure polymers. In this area, polymer matrix nanocomposites reinforced with exfoliated layered compounds emerged recently as a great promise for the preparation of high-tech materials. A number of different fillers have been described, both organic and inorganic; however, the biggest difficulties have been to produce a homogeneous dispersion of micro- or nanosized fillers in the polymer matrix, together with establishing a good interface polymer/filler. Layered 2H-MoS<sub>2</sub> occurs in the nature as the mineral molybdenite. This disulfide presents semiconducting properties and can be employed as filler for hydrophilic polymers. Based on these characteristics and the possibility of producing a suspension of single-layers of 2H-MoS<sub>2</sub> in water, the objective of present work was to describe a methodology for the preparation of polymer nanocomposites using poly(vinyl alcohol) (PVA) as matrix. 2H-MoS<sub>2</sub> was first intercalated with lithium cations under inert atmosphere and the resulting material (Li<sub>x</sub>MoS<sub>2</sub>, x ≈ 1) was exfoliated in water. Composite films were obtained by wet casting with filler loadings of 0.5; 1.0; 2.0; 3.0 and 4.0wt% of 2H-MoS<sub>2</sub>. Three sets of films were prepared, two of them using the exfoliated material (in alkaline and neutral conditions) and the third with a physical dispersion of 2H-MoS<sub>2</sub> in water, obtained by high frequency ultrasound treatment. The black 2H-MoS<sub>2</sub> suspensions were mixed with clear, colorless suspensions of PVA in water. The films were obtained by wet casting and kept at a relative humidity of 43% before their thermal, chemical, structural and mechanical properties could be evaluated. Considering the results of powder X-ray diffraction analysis, nanocomposite and microcomposite materials were obtained, the latter from the physical dispersion of MoS<sub>2</sub>. Differently from the results obtained in alkaline conditions, the nanocomposite materials prepared in neutral medium did not present diffraction peaks characteristic of the delaminated filler, but only the broad diffraction peaks of semicrystalline PVA. This indicates the exfoliation (complete delamination) of 2H-MoS<sub>2</sub>. A gradual decrease in the crystallinity of PVA was observed for all films with increasing filler content (from 0.5 to 4.0%). Mechanical properties such as Young's modulus and maximum tensile strength were improved in the films prepared with exfoliated 2H-MoS<sub>2</sub> in neutral conditions, probably as a consequence of a good matrix-filler interface interaction.

Key-words: Polymer composites, molybdenum disulfide, poly(vinyl alcohol), exfoliation, delamination, mechanical properties.



## LISTA DE ILUSTRAÇÕES

QUADRO 1 – DIFERENTES TIPOS DE NANOCOMPÓSITOS.....	19
FIGURA 1 – CLASSIFICAÇÃO DOS COMPÓSITOS .....	18
FIGURA 2 – TIPOS DE MATERIAIS EM NANOESCALA .....	19
FIGURA 3 – PRODUTO DA INTERAÇÃO DE MATRIZ POLIMÉRICA E COMPOSTOS LAMELARES.....	22
FIGURA 4 – ESTRUTURA QUÍMICA DO PVA .....	24
FIGURA 5 – REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DAS MODIFICAÇÕES 2H, 3R E 1T (NÃO DISTORCIDA) DO DISSULFETO DE MOLIBDÊNIO.....	26
FIGURA 6 – ESTRUTURA DO 2H-MoS <sub>2</sub> .....	27
FIGURA 7 – FLUXOGRAMA DO EXPERIMENTO DE PROCESSO QUÍMICO DE OBTENÇÃO DE FILMES DE PVA CONTENDO AS NANOPARTÍCULAS DERIVADAS DO MoS <sub>2</sub> .....	30
FIGURA 8 – FLUXOGRAMA DO EXPERIMENTO DE PROCESSO FÍSICO DE OBTENÇÃO DE FILMES DE PVA/2H-MoS <sub>2</sub> .....	31
FIGURA 9 – EQUIPAMENTO DE TRAÇÃO INSTRON E FILME DO COMPÓSITO .....	35
FIGURA 10 – SUSPENSÃO COLOIDAL DE MoS <sub>2</sub> (COM CENTRIFUGAÇÃO) .....	36
FIGURA 11 – FILMES: a) PVA PURO; b) NANOCOMPÓSITO DE PVA CONTENDO MoS <sub>2</sub> (pH PRÓXIMO DA NEUTRALIDADE); c) PVA/2H-MoS <sub>2</sub> (PROCESSO FÍSICO) .....	37
FIGURA 12 – DIFRATOGRAMAS DE RAIOS X DO FILME DE PVA E FILMES DOS NANOCOMPÓSITOS PREPARADOS COM UMA SUSPENSÃO ALCALINA DAS MONOLAMELAS DE MoS <sub>2</sub> .....	39
FIGURA 13 – DIFRATOGRAMAS DE RAIOS X DOS NANOCOMPÓSITOS PREPARADOS COM UMA SUSPENSÃO DE MONOLAMELAS DE MoS <sub>2</sub> COM pH PRÓXIMO DA NEUTRALIDADE: a) FILME DE PVA E FILMES DE PVA CONTENDO MoS <sub>2</sub> ; b) DIFRATOGRAMA DE RAIOS X EXPANDIDO DOS COMPÓSITOS COM MAIOR TEOR DE CARGA.....	39

FIGURA 14 – DIFRATOGRAMAS DE RAIOS X DAS AMOSTRAS PREPARADAS PELO MÉTODO FÍSICO: a) SUSPENSÃO DA CARGA DE MoS <sub>2</sub> ; b) FILME DE PVA PURO E FILMES DE PVA/2H-MoS <sub>2</sub> .....	40
FIGURA 15 – REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DO PROCEDIMENTO DE PREPARAÇÃO DOS COMPÓSITOS E RESPECTIVOS DIFRATOGRAMAS DE RAIOS X.....	41
FIGURA 16 – MUDANÇAS DE SINAIS RAMAN E ESPESSURA DAS LAMELAS...	43
FIGURA 17 – MODOS DE VIBRAÇÃO DO 2H-MoS <sub>2</sub> : a) BANDAS CARACTERÍSTICAS DO ESPECTRO RAMAN; b) MODOS DE VIBRAÇÃO RAMAN .....	43
FIGURA 18 – ESPECTROS RAMAN DOS FILMES DE NANOCOMPÓSITOS PREPARADOS COM SUSPENSÃO ALCALINA.....	44
FIGURA 19 – ESPECTROS RAMAN DOS FILMES DE NANOCOMPÓSITOS PREPARADOS COM pH PRÓXIMO DA NEUTRALIDADE .....	44
FIGURA 20 – ESPECTROS RAMAN DOS FILMES DE PVA/2H-MoS <sub>2</sub> PREPARADOS PELO MÉTODO FÍSICO .....	45
FIGURA 21 – CURVAS DE DSC DO PVA PURO E DOS NANOCOMPÓSITOS PREPARADOS COM SUSPENSÃO ALCALINA: a) AQUECIMENTO; b) RESFRIAMENTO.....	47
FIGURA 22 – CURVAS DE DSC DO PVA PURO E NANOCOMPÓSITOS PREPARADAS COM pH PRÓXIMO DA NEUTRALIDADE: a) AQUECIMENTO; b) RESFRIAMENTO.....	48
FIGURA 23 – CURVAS DE DSC DO PVA PURO E FILMES PREPARADOS POR MÉTODO FÍSICO: a) AQUECIMENTO; b) RESFRIAMENTO .....	49
FIGURA 24 – CURVA TÍPICA DO ENSAIO DE RESISTÊNCIA À TRAÇÃO DO COMPÓSITO PVA/2H-MoS <sub>2</sub> (PROCESSO FÍSICO) .....	50
FIGURA 25 – ENSAIO DE RESISTÊNCIA À TRAÇÃO DOS FILMES DE PVA CONTENDO MoS <sub>2</sub> : a) TENSÃO MÁXIMA; b) MÓDULO DE YOUNG; c) ALONGAMENTO .....	53
FIGURA 26 – IMAGENS DE MEV DO PVA PURO.....	54

FIGURA 27 – IMAGENS DE MEV DAS FRATURAS APÓS ENSAIOS DE TRAÇÃO DOS NANOCOMPÓSITOS PREPARADOS COM A SUSPENSÃO ALCALINA: a) 0,5% $\text{Li}_x(\text{H}_2\text{O})_y\text{MoS}_2$ ; b) 1,0% $\text{Li}_x(\text{H}_2\text{O})_y\text{MoS}_2$ ; c) 2,0% $\text{Li}_x(\text{H}_2\text{O})_y\text{MoS}_2$ .....	55
FIGURA 28 – IMAGENS DE MEV DAS FRATURAS APÓS ENSAIOS DE TRAÇÃO DOS NANOCOMPÓSITOS PREPARADOS COM A SUSPENSÃO ALCALINA: a) 3,0% $\text{Li}_x(\text{H}_2\text{O})_y\text{MoS}_2$ ; b) 4,0% $\text{Li}_x(\text{H}_2\text{O})_y\text{MoS}_2$ .....	56
FIGURA 29 – IMAGENS DE MEV DAS FRATURAS APÓS ENSAIOS DE TRAÇÃO DOS NANOCOMPÓSITOS PREPARADOS COM A SUSPENSÃO COM pH NEUTRO: a) 0,5% $\text{Li}_x(\text{H}_2\text{O})_y\text{MoS}_2$ ; b) 1,0% $\text{Li}_x(\text{H}_2\text{O})_y\text{MoS}_2$ ; c) 2,0% $\text{Li}_x(\text{H}_2\text{O})_y\text{MoS}_2$ .	57
FIGURA 30 – IMAGENS DE MEV DAS FRATURAS APÓS ENSAIOS DE TRAÇÃO DOS NANOCOMPÓSITOS PREPARADOS COM A SUSPENSÃO COM pH NEUTRO: a) 3,0% $\text{Li}_x(\text{H}_2\text{O})_y\text{MoS}_2$ ; b) 4,0% $\text{Li}_x(\text{H}_2\text{O})_y\text{MoS}_2$ .....	58
FIGURA 31 – IMAGENS DE MEV DAS FRATURAS APÓS ENSAIOS DE TRAÇÃO DOS FILMES PREPARADOS PELO PROCESSO FÍSICO: a) 0,5% 2H-MoS <sub>2</sub> ; b) 1,0% 2H-MoS <sub>2</sub> ; c) 2,0% 2H-MoS <sub>2</sub> .....	59
FIGURA 32 – IMAGENS DE MEV DAS FRATURAS APÓS ENSAIOS DE TRAÇÃO DOS FILMES PREPARADOS PELO PROCESSO FÍSICO: a) 3,0% 2H-MoS <sub>2</sub> ; b) 4,0% 2H-MoS <sub>2</sub> .....	60

## LISTA DE TABELAS

TABELA 1 – VALORES DE TAMANHO DE CRISTALITO E NÚMERO DE LAMELAS EMPILHADAS .....	42
TABELA 2 – TEMPERATURAS DE FUSÃO, CRISTALIZAÇÃO E RESPECTIVAS VARIAÇÕES DE ENTALPIA DETERMINADAS PARA OS NANOCOMPÓSITOS PREPARADOS COM SUSPENSÃO ALCALINA.....	46
TABELA 3 – TEMPERATURAS DE FUSÃO, CRISTALIZAÇÃO E RESPECTIVAS VARIAÇÕES DE ENTALPIA DOS NANOCOMPÓSITOS PREPARADOS COM pH PRÓXIMO DA NEUTRALIDADE .....	49
TABELA 4 – TEMPERATURAS DE FUSÃO, CRISTALIZAÇÃO E RESPECTIVAS VARIAÇÕES DE ENTALPIA DOS COMPÓSITOS PREPARADOS PELO MÉTODO FÍSICO .....	50
TABELA 5 – PROPRIEDADES MECÂNICAS DOS FILMES DE PVA CONTENDO MoS <sub>2</sub> .....	51

## LISTA DE ABREVIATURAS

DRXP - Difractometria de raios X de pó

DSC - Calorimetria Exploratória Diferencial

MEV - Microscopia Eletrônica de Varredura

Raman – Espectroscopia Raman

PVA - Poli(álcool vinílico)

PVAc - Poli(acetato de vinila)

$\text{MX}_2$ - Dicalcogenetos de metais de transição

$E_g$  – *Band gap*

2H-MoS<sub>2</sub> – Dissulfeto de molibdênio na forma polimórfica 2H

1T-MoS<sub>2</sub> – Dissulfeto de molibdênio na forma polimórfica 1T

$\text{Li}_x\text{MoS}_2$  – Dissulfeto de molibdênio intercalado com íons lítio

$\text{Li}_x(\text{H}_2\text{O})_y\text{MoS}_2$  - Dissulfeto de molibdênio intercalado com íons lítio hidratados

CNT - Nanotubos de carbono

HDLs - Hidróxidos duplos lamelares

INT - Nanotubos inorgânicos

GH - Grau de hidrólise

iPP - Polipropileno isotático

POM - Polioximetileno

SDS - Dodecilsulfato de sódio

$d$  – Distância basal

$D$  – Tamanho de cristalito

$\Delta H_{\text{fusão}}$  – Entalpia de fusão

$\Delta H_{\text{cristalização}}$  – Entalpia de cristalização

## SUMÁRIO

<b>1 INTRODUÇÃO</b> .....	<b>14</b>
<b>2 OBJETIVOS</b> .....	<b>16</b>
2.1 OBJETIVO GERAL .....	16
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS .....	16
<b>3 REVISÃO DA LITERATURA</b> .....	<b>17</b>
3.1 COMPÓSITOS E NANOCOMPÓSITOS .....	17
3.2 NANOCOMPÓSITOS POLIMÉRICOS.....	20
3.3 POLI(ÁLCOOL-VINÍLICO) – PVA.....	23
3.4 COMPOSTOS LAMELARES.....	25
3.4.1 Dissulfeto de molibdênio na forma polimórfica 2H .....	26
3.5 INTERCALAÇÃO DO MoS <sub>2</sub> COM ÍONS LÍTIO .....	28
3.6 PREPARAÇÃO DE NANOCOMPÓSITOS POLIMÉRICOS COM MoS <sub>2</sub> : ESTADO DA ARTE.....	29
<b>4 METODOLOGIA</b> .....	<b>30</b>
4.1 REAÇÃO DE INTERCALAÇÃO DOS ÍONS LÍTIO NO 2H-MoS <sub>2</sub> .....	31
4.2 PROCESSO FÍSICO DE ESFOLIAÇÃO .....	32
4.3 PREPARAÇÃO DOS NANOCOMPÓSITOS .....	33
4.4 CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS .....	33
4.4.1 Difratomia de Raios X de Pó (DRXP).....	33
4.4.2 Espectroscopia Raman .....	34
4.4.3 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) .....	34
4.4.4 Ensaios Mecânicos (modo tração) .....	34
4.4.5 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) .....	35
<b>5 RESULTADOS E DISCUSSÃO</b> .....	<b>36</b>
5.1 SUSPENSÕES DAS LAMELAS.....	36
5.2 FILMES DE PVA PURO E COMPÓSITOS DE PVA COM 2H-MoS <sub>2</sub> E NANOCOMPÓSITOS COM Li <sub>x-y</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>z</sub> MoS <sub>2</sub> (x ≈ 0,1).....	36
5.3 DIFRATOMIA DE RAIOS X DE PÓ (DRXP) .....	38

5.4 CÁLCULO DE TAMANHO DE CRISTALITO – pH ALCALINO .....	41
5.5 ESPECTROSCOPIA RAMAN .....	42
5.6 CALORIMETRIA EXPLORATÓRIA DIFERENCIAL (DSC) .....	46
5.7 ENSAIO DE RESISTÊNCIA À TRAÇÃO.....	50
5.8 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV).....	54
<b>6 CONCLUSÕES .....</b>	<b>61</b>
<b>7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS .....</b>	<b>62</b>
<b>REFERÊNCIAS.....</b>	<b>63</b>
<b>ANEXO .....</b>	<b>70</b>

## 1 INTRODUÇÃO

Os nanocompósitos são materiais híbridos em que pelo menos um dos componentes possui dimensões nanométricas. Nestes casos, um dos componentes é a matriz na qual as partículas do segundo material se encontram dispersas [1].

Os nanocompósitos poliméricos constituem a classe de nanocompósitos mais amplamente comercializada. A incorporação de nanomateriais em matrizes poliméricas pode melhorar as propriedades térmicas e mecânicas desses materiais. Além disso, o desenvolvimento de nanocompósitos de matriz polimérica permite em muitos casos conciliar um baixo custo – este devido à utilização de menor quantidade da matriz – e um elevado nível de desempenho, resultante da combinação entre os componentes. Atualmente, minerais e nanotubos de carbono são os nanomateriais mais frequentemente utilizados como carga nos polímeros [1,2].

A área de nanocompósitos com compostos lamelares bidimensionais tem despertado bastante interesse [3]. O dissulfeto de molibdênio ( $2H-MoS_2$ ), que pertence a esta classe de materiais conhecidos como compostos lamelares, ocorre em três modificações polimórficas/politípicas [4,5]. Uma destas modificações, o  $2H-MoS_2$ , é uma das substâncias mais versáteis que se conhece. Apresenta estabilidade química e térmica notáveis, e pode ser crescido na forma de filmes finos que possuem propriedades físicas anisotrópicas, o que o habilita para aplicações industriais variadas [6].

Os processos de intercalação de moléculas de grandes dimensões nos espaçamentos basais dos sistemas lamelares são impedidos cineticamente principalmente pela baixa velocidade de difusão destas moléculas. Para contornar esse inconveniente desenvolveu-se uma técnica de esfoliação (separação das lamelas individuais) utilizando-se métodos químicos [6].

O presente trabalho se justifica pela crescente procura de novos materiais no mercado que apresentem melhores e similares propriedades mecânicas, térmicas e outras em relação aos materiais já existentes.

Os materiais  $2H-MoS_2$  e PVA – poli(álcool vinílico) foram escolhidos neste projeto devido às propriedades semicondutoras do  $2H-MoS_2$  e as propriedades do PVA (resistência química, boas propriedades térmicas e mecânicas, alta dispersabilidade em água e produção de filmes altamente transparentes). O PVA,



$(C_2H_4O)_n$ , é uma resina sintética, dispersável em água e apresenta biodegradabilidade [7,8,9]. O 2H-MoS<sub>2</sub> e o polímero possuem propriedades hidrofílicas e a esfoliação é realizada antes de se misturar os componentes. Nestas condições, uma boa interação é esperada entre as fases, como resultado de uma boa dispersão. O 2H-MoS<sub>2</sub> ainda pode se revelar como um novo material de reforço com valor agregado, uma vez que a sua fase mais comum ocorre na natureza na forma de molibdenita [5].

Sendo assim, materiais nanocompósitos com matriz polimérica e 2H-MoS<sub>2</sub> esfoliado podem apresentar propriedades interessantes que normalmente são originadas do sinergismo das propriedades dos componentes. Devido à ampla importância tecnológica do 2H-MoS<sub>2</sub> e a pouca informação disponível na literatura sobre a possível utilização de monolamelas dispersas em polímeros, o objetivo deste trabalho foi preparar nanocompósitos poliméricos de PVA, contendo cargas adicionadas de MoS<sub>2</sub>.

## 2 OBJETIVOS

### 2.1 OBJETIVO GERAL

Desenvolver nanocompósitos de matriz de PVA reforçado com 2H-MoS<sub>2</sub> esfoliado.

### 2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Promover a intercalação de íons lítio no 2H-MoS<sub>2</sub>.
- Promover a esfoliação do composto intercalado com íons lítio (Li<sub>x</sub>MoS<sub>2</sub>).
- Obter filmes poliméricos de PVA e nanocompósitos de PVA contendo MoS<sub>2</sub> e Li<sub>x</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>y</sub>MoS<sub>2</sub>.
- Comparar as características dos filmes, onde os materiais lamelares foram tratados por métodos químicos e físicos.
- Caracterizar e avaliar as propriedades térmicas, químicas, estruturais e mecânicas dos filmes obtidos.

### 3 REVISÃO DA LITERATURA

#### 3.1 COMPÓSITOS E NANOCOMPÓSITOS

Na busca contínua por materiais que apresentem um melhor desempenho, incluindo menor densidade, maior resistência e menor custo, cientistas e engenheiros buscam incrementar as propriedades dos materiais convencionais ou produzir materiais completamente novos. Os compósitos não são materiais realmente novos; ao contrário do que se imagina, eles não são de origem recente. Civilizações antigas já utilizavam tijolos para a construção civil, fabricados de barro e gravetos, formando um compósito. O concreto é um exemplo de material compósito, formado pela mistura de agregados (areia e brita) ligados entre si por cimento. Existem também compósitos que ocorrem naturalmente, como o osso, as conchas de moluscos e a madeira. A madeira, por exemplo, é um compósito de fibras de celulose e hemicelulose envolvidas por uma resina natural chamada lignina [10, 11].

Os compósitos são materiais compostos por dois (ou mais) materiais individuais. Eles geralmente são constituídos por duas fases: a matriz, a qual é contínua e envolve a outra fase, que é chamada fase dispersa. O objetivo da preparação de um material compósito consiste em atingir uma combinação de propriedades que não são exibidas por qualquer material isolado e também incorporar as melhores características de cada um dos materiais de partida [12].

A fase dispersa também é conhecida como carga. Quando esta carga tem a função de redução de custos, é chamada de carga de enchimento. Entretanto, quando esta carga é responsável pelo aumento da resistência a esforços mecânicos, é chamada de carga de reforço [13]. Os reforços podem se apresentar na forma filamentar, particulados ou laminar (escamas) e são responsáveis por absorver as cargas mecânicas aplicadas. Nos compósitos estruturais, cerca de 70% a 90% das cargas mecânicas são absorvidas pelos reforços. Os reforços são responsáveis por garantir a rigidez, a resistência mecânica (tração, flexão, compressão, impacto etc.), estabilidade térmica e outras propriedades estruturais e conforme o tipo de reforço empregado permite isolamento ou condutividade elétrica [11].

Nos últimos 40 anos têm ocorrido o rápido aumento na produção de novos materiais compósitos sintéticos, como compósitos poliméricos incorporados com fibras, entre outros [10]. O desempenho desses compósitos é restrito às propriedades dos seus constituintes e, além disso, é essencial uma boa compatibilidade na interface fase dispersa/matriz polimérica. Quando a interface é compatível quimicamente e ocorre uma forte interação entre a fase dispersa e a matriz, geralmente são observadas melhores propriedades mecânicas dos compósitos [14]. Quando não há boa adesão interfacial, microvazios podem comprometer as propriedades mecânicas e algumas propriedades estruturais dos compósitos [15].

De acordo com Callister (2002) [16] os compósitos podem ser classificados da forma apresentada na Figura 1.



FIGURA 1 – CLASSIFICAÇÃO DOS COMPÓSITOS [16].

As novas tecnologias exigem materiais que apresentem novas propriedades e melhor desempenho em relação aos materiais convencionais. Neste contexto, os nanocompósitos são materiais que podem atender as demandas resultantes dos avanços científicos e tecnológicos [17].

Nanocompósitos são compósitos em que pelo menos uma das fases possui dimensões em escala nanométrica ( $1\text{nm} = 10^{-9}\text{m}$ ), geralmente menores que  $100\text{nm}$  [18]. Os nanocompósitos podem ser classificados de acordo com a natureza da matriz, como mostra o Quadro 1.

Classe	Exemplos
Metálicos	Fe-Cr/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ , Ni/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ , Co/Cr, Fe/MgO, Al/CNT, Mg/CNT, etc.
Cerâmicos	$\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ , $\text{SiO}_2/\text{Ni}$ , $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ , $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiC}$ , $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{CNT}$ , etc.
Poliméricos	Termoplásticos/termofixos polímero/silicatos lamelares, poliéster/ $\text{TiO}_2$ , polímero/nanotubo de carbono, polímero/hidróxidos duplos lamelares, etc.

QUADRO 1 – DIFERENTES TIPOS DE NANOCOMPÓSITOS.

FONTE: [17].

Segundo Kumar e colaboradores [19] (Figura 2), os nanoreforços podem ser classificados em três categorias dependendo do número de dimensões nanométricas das partículas. As nanopartículas que apresentam suas três dimensões em ordem de nanômetros são conhecidas como isodimensionais. Como exemplo, pode-se citar nanoesferas de sílica. Os nanotubos apresentam duas dimensões em escala nanométrica e a terceira é maior, formando uma estrutura alongada. Exemplos neste caso são as nanofibras e os nanotubos de carbono (CNT). As nanolamelas, por sua vez, são caracterizadas por apresentarem apenas uma dimensão em escala nanométrica, como no caso dos argilominerais naturais (silicatos lamelares) e hidróxidos duplos lamelares (HDLs) [19].

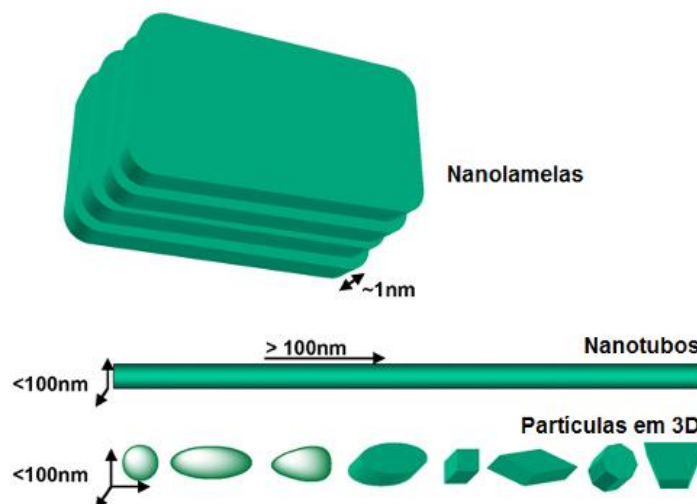


FIGURA 2 – TIPOS DE MATERIAIS EM NANOESCALA [19].

Materiais nanocompósitos contendo nanotubos de carbono, argilominerais, metais ou outras nanopartículas podem apresentar propriedades significativamente

melhoradas em relação às das matrizes. Esses materiais atraem grande interesse, pois possuem potencial para oferecer propriedades únicas [2]. Alguns deles já se encontram comercialmente disponíveis. Compósitos de Nylon reforçados com nanocristais de argilominerais estão sendo utilizados em garrafas de bebidas e embalagens de alimentos. Adições de argilominerais podem reduzir a permeação de gás/vapor de forma muito significativa, obtendo assim aumento no prazo de validade do produto. Um exemplo de nanocompósito comercial é o Imperm, que consiste de MXD6 nylon e uma nanoargila, produzido pela Nanocor [2].

### 3.2 NANOCOMPÓSITOS POLIMÉRICOS

Os componentes de um nanocompósito podem ser de natureza inorgânica/inorgânica, inorgânica/orgânica ou ainda orgânica/orgânica. Os nanocompósitos de matriz polimérica podem ser classificados como de natureza inorgânica/orgânica baseando-se no tipo de ligações químicas que se estabelecem na interface [1].

Nanocompósitos poliméricos representam uma alternativa de substituição dos polímeros convencionais e blendas poliméricas para a indústria moderna de plásticos. Em contraste com os compósitos convencionais, onde a fase dispersa ocorre na escala micrométrica, nos nanocompósitos poliméricos o tamanho de partículas da fase dispersa é normalmente menor que 100 nm [20].

A incorporação dos nanomateriais em matrizes poliméricas pode incrementar propriedades como a resistência à tração, o módulo de Young, a resistência ao impacto, as condutividades elétrica e térmica, a estabilidade térmica, a resistência ao fogo, etc [2]. As cargas com dimensões nanométricas apresentam uma área de superfície elevada, e, quando dispersas em matrizes poliméricas, promovem alterações nas propriedades da matriz promovendo melhor dispersão e por isso uma melhoria das propriedades físicas do compósito, nomeadamente no seu comportamento térmico e/ou mecânico [1].

O valor tecnológico dos nanocompósitos não está apenas limitado à melhoria das propriedades mecânicas da matriz. Na realidade, eles vêm fornecendo valor agregado sem sacrificar a processabilidade da matriz e as suas propriedades

mecânicas pelo peso excessivo, uma vez que requerem menor concentração de carga que os compósitos tradicionais para um mesmo efeito sobre as propriedades [20].

Dois principais efeitos são atribuídos às variações nas propriedades dos nanocompósitos comparadas a outros materiais compósitos tradicionais, um relacionado à fração de átomos na superfície e o outro efeito de confinamento quântico. Quando partículas diminuem de tamanho, uma maior proporção de átomos é encontrada na superfície em comparação com o encontrado no interior. Por exemplo, uma partícula de 30 nm possui cerca de 5% dos átomos na superfície, com 10 nm cerca de 20% e com 3 nm cerca de 50% dos átomos na superfície. A maioria das reações químicas ocorre na superfície, sendo assim, um material com nanopartículas apresenta uma maior reatividade que o mesmo material com partículas maiores [21].

A superfície de um material apresenta propriedades diferentes do volume. Os átomos localizados na superfície estão sujeitos às forças e interações diferentes daquelas dos átomos do volume. Como as nanopartículas possuem elevada razão superfície/volume, o resultado das interações entre o polímero e a superfície fica pronunciada, resultando em uma série de novas propriedades [22].

Nos nanomateriais existe entre a banda de valência e a banda de condução um espaçamento chamado banda proibida ou *band gap* ( $E_g$ ). Com a absorção de um fóton de energia maior que  $E_g$ , a excitação de um elétron deixa um buraco na banda de valência. Este elétron pode permanecer ligado ao buraco por meio de uma força eletrostática entre eles, na qual este sistema ligado elétron-buraco é chamado de éxciton. Um semiconductor nanocristalino encontra-se em regime de confinamento quântico quando seu tamanho físico é reduzido abaixo do raio de Borh do éxciton, sendo assim o éxciton não é mais livre para se mover e, em função do seu caráter ondulatório, sente os efeitos físicos do cristal. Desta forma, ocorre o aumento na energia da *band gap* do material, de acordo com a diminuição do seu tamanho. Sendo assim, se uma partícula metálica com as propriedades do retículo estendido (*bulk*) tiver seu tamanho reduzido até algumas dezenas ou centenas de átomos, a densidade de estados energéticos tanto da banda de valência e da banda de

condução diminui a tal ponto de mudar as propriedades eletrônicas e óticas drasticamente [23-26].

Os nanomateriais mais frequentemente utilizados são os cristais lamelares dos argilominerais e os nanotubos de carbono. Uma das primeiras aplicações comerciais foi feita pela Toyota, que usou uma combinação de argila/nylon-6 para obtenção de um nanocompósito polimérico. Na década de 1980, a Toyota Central Research Labs colaborou com a Ube Industries, para produzir um novo nanocompósito polimérico de nylon-6 intercalado com montmorilonita hidrofobizada, utilizado como componentes em seus automóveis [2].

Em geral, o produto da interação de matriz polimérica e compostos lamelares podem ser classificados em três diferentes tipos de materiais [27], apresentados na Figura 3.

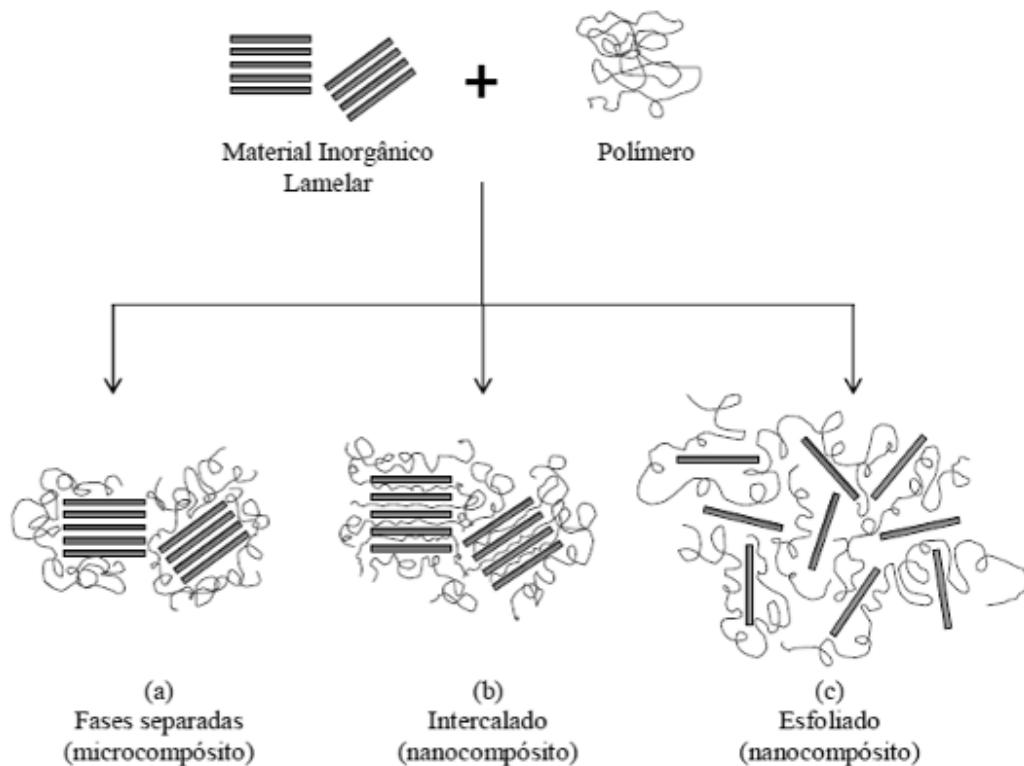


FIGURA 3 – PRODUTO DA INTERAÇÃO DE MATRIZ POLIMÉRICA E COMPOSTOS LAMELARES [28].

As características estruturais de nanocompósitos poliméricos reforçados com materiais lamelares dependem do método de preparação e dos componentes



utilizados e, por isso, os produtos são classificados como microcompósito com fases separadas, nanocompósito intercalado e nanocompósito esfoliado (Figura 3). O primeiro caso ocorre quando as cadeias poliméricas não são intercaladas entre as lamelas, por exemplo, do argilomineral, levando à obtenção de uma estrutura de propriedades similares às de um compósito convencional. Em um nanocompósito intercalado, as cadeias do polímero são intercaladas entre as lamelas, formando uma estrutura bem ordenada. Já o nanocompósito esfoliado é obtido quando o material não apresenta mais ordenamento ao longo do eixo de empilhamento das lamelas ou quando o espaçamento entre as lamelas inorgânicas é maior que 8 nanômetros. Obviamente que excetuando as direções basais, outras direções cristalográficas podem ser observadas, embora essas sejam de baixa intensidade e nem sempre facilmente detectáveis nos difratogramas de raios X [27,28].

### 3.3 POLI(ÁLCOOL VINÍLICO) – PVA

O PVA foi obtido pela primeira vez em 1924, por Herrman e Haehnel, pela hidrólise do poli(acetato de vinila). Em 1961, Staudinger estudou a transformação reversível entre o PVA e o poli(acetato de vinila) (PVAc) por meio das reações de esterificação e saponificação [29,30].

O PVA é produzido em escala industrial através da hidrólise de PVAc, ou seja, pela polimerização do acetato de vinila seguida da reação de hidrólise do produto. Uma vez que diferentes tipos de PVA são obtidos dependendo do grau de hidrólise (GH), pode-se encontrar GHs variando entre 70 e 99% [31].

O PVA comercial é uma mistura de estruturas estereoquímicas diferentes (isotático, sindiotático e atático). A solubilidade deste polímero em água depende do GH e polimerização. O PVA com GH de 98,5% ou maior pode ser dissolvido (na realidade, disperso) em água a 70°C, que é a prática mais comum no preparo desta solução (dispersão) [32].

O PVA é um excelente adesivo, apresenta boa resistência a solventes, óleos e graxas e sua resistência à passagem de oxigênio é superior a de qualquer polímero conhecido [30]. Ele é amplamente utilizado em revestimento de papel, mantas, membranas e filmes para embalagens [29,33,34]. A sua estrutura química está representada na Figura 4.

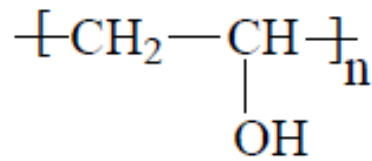


FIGURA 4 – ESTRUTURA QUÍMICA DO PVA [35].

Este polímero possui propriedades muito interessantes como a biocompatibilidade e biodegradabilidade [7,8], embora sua taxa de biodegradação seja lenta para a utilização prática como um polímero degradável em condições naturais e ambientais. O desenvolvimento de polímeros biodegradáveis é de grande importância, pois a poluição ambiental gerada em função dos resíduos plásticos é cada vez mais grave. Comunidades industriais e acadêmicas têm investindo um grande esforço para desenvolver polímeros biodegradáveis funcionais e com baixo custo [36].

A biodegradação é uma forma de minimizar os impactos decorrentes do aumento na produção de polímeros e do seu consumo exagerado, principalmente de embalagens descartáveis (como as sacolas plásticas), amplamente utilizadas por apresentar boas propriedades aliadas ao baixo custo e à facilidade de processamento. Os polímeros originados a partir do petróleo apresentam taxas extremamente baixas de degradação, gerando acúmulo de resíduos nos lixões e aterros sanitários, dificultando a circulação e as trocas de gases e líquidos, retardando a estabilização da matéria orgânica [37,38,39].

A degradação microbiana do PVA por um fungo fitopatogênico *Fusarium lini* foi relatada pela primeira vez há mais de 60 anos [40]. Pesquisadores avaliaram mais recentemente a degradação enzimática e os mecanismos de degradação do PVA, e para tal utilizaram os microrganismos *Alcaligenes faecalis* KK314, obtido da água de um rio, e *Pseudomonas* sp. 113P3, que foi isolado a partir da lodo ativado oriundo de uma fábrica de corantes em Okayama (Japão). O mesmo meio de cultura foi utilizado para ambos os microrganismos [8].

O PVA tem sido utilizado como matriz em nanocompósitos com nanotubos de carbono. De acordo com a literatura, a natureza polar do PVA facilita a formação de ligações de hidrogênio com as hidroxilas e carboxilas dos nanotubos de carbono

funcionalizados, permitindo a síntese de materiais compósitos com boa adesão interfacial [41].

Pesquisas sobre o uso do PVA como matriz na obtenção de nanocompósitos com compostos lamelares também vêm sendo realizadas. Exemplos são as combinações de PVA com hidróxidos duplos lamelares e hidroxissais lamelares a fim de se obter filmes compósitos poliméricos multifuncionais coloridos [42], assim como PVA/montmorilonita, PVA/caulinita e PVA/caulinita funcionalizada para investigar as propriedades térmicas e mecânicas [33,35].

### 3.4 COMPOSTOS LAMELARES

Os compostos lamelares pertencem a uma classe especial de materiais nas quais os cristais são construídos a partir do empilhamento de unidades chamadas lamelas, que são ligadas umas as outras por forças fracas. Essa região de interação fraca entre as lamelas é conhecida como o espaço interlamelar ou lacuna de van der Walls [43,44].

Compostos lamelares representam uma fonte diversificada e inexplorada de sistemas bidimensionais com propriedades eletrônicas distintivas e alta área superficial, que são importantes para sensores, catálise e aplicações em armazenamento de energia [45].

As estruturas do tipo lamelares são utilizadas em reações de intercalação, porque os espaços entre as lamelas podem abrigar espécies químicas (cátions, ânions, átomos, moléculas neutras e até macromoléculas), mantendo a integridade estrutural após a reação, mas expandindo ou contraindo a estrutura lamelar ao longo do eixo basal (direção do empilhamento das lamelas na estrutura) [43,44].

Certos materiais lamelares, como os argilominerais e os dicalcogenetos de metais de transição (Ex.:  $2H-MoS_2$ ), podem ser delaminados (esfoliação parcial) ou esfoliados. A delaminação/esfoliação geralmente é promovida pela introdução de outras espécies químicas entre as lamelas inorgânicas, como, por exemplo, aminas com cadeias alquílicas longas ou sais de amônio e n-butil-lítio. Entretanto, a esfoliação só é um método viável para a obtenção de nanocompósitos se o polímero

em questão for dispersável em um determinado solvente, no qual o componente inorgânico possa ser delaminado/esfoliado [1,6].

### 3.4.1 Dissulfeto de molibdênio na forma polimórfica 2H

O  $\text{MoS}_2$  cristalino ocorre em três modificações polimórficas/politípicas, vistas na Figura 5, nomeadas 1T, 2H e 3R, na qual o número indica o número de lamelas por célula unitária e as letras correspondem ao sistema cristalino (trigonal – T, hexagonal – H e romboédrico – R). O 1T- $\text{MoS}_2$  é metaestável e pode ser termicamente convertido em 2H- $\text{MoS}_2$ , que é o politipo mais estável termicamente [4,5].

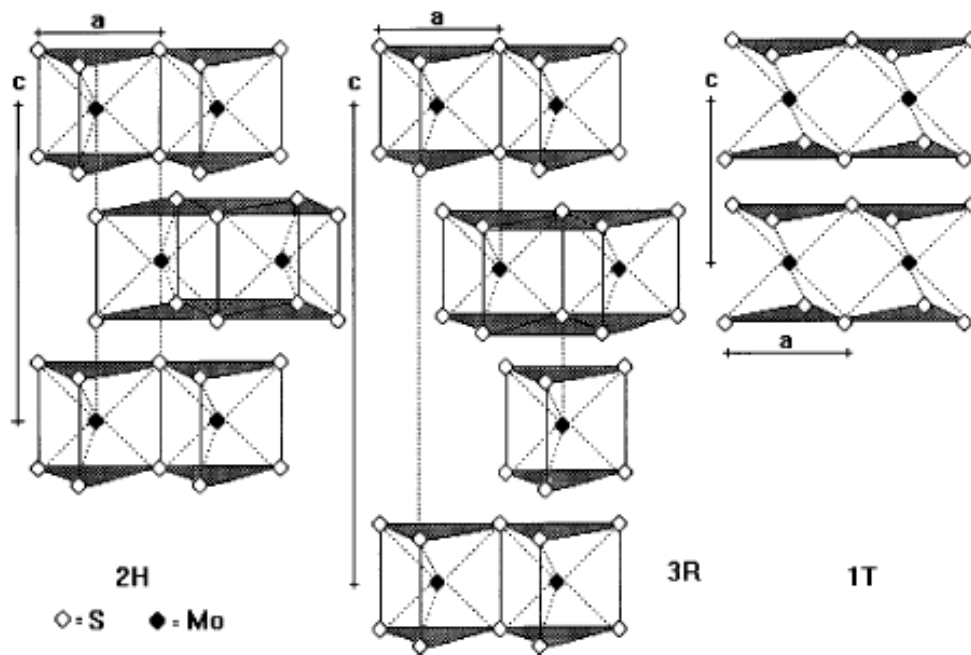


FIGURA 5 – REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DAS MODIFICAÇÕES 2H, 3R E 1T (NÃO DISTORCIDA) DO DISSULFETO DE MOLIBDÊNIO [6].

A estrutura 2D da molibdenita deve-se à existência de ligação covalente nas lamelas, enquanto lamelas individuais são mantidas unidas por ligação de van der Waals (mais fracas). Por isto, a molibdenita apresenta grande anisotropia de propriedades físicas. Algumas das suas propriedades interessantes incluem a resistência mecânica, absorção óptica e refletividade e o comportamento de transporte de elétrons, buracos e íons intercalados. Como consequência da

estrutura anisotrópica, as propriedades dos nanocompósitos que contêm partículas ou lamelas individuais de sólidos lamelares são fortemente dependentes da orientação e organização das lamelas [46, 47].

No 2H-MoS<sub>2</sub>, o cátion molibdênio(IV) está coordenado a seis átomos de enxofre no centro de um prisma trigonal regular, o que resulta em um arranjo bidimensional na forma de lamelas empilhadas ao longo do eixo “c” [48]. Este empilhamento ocorre de tal maneira que o enxofre da primeira lamela está na direção de um átomo de molibdênio da segunda lamela, que está deslocada em relação à primeira, e a terceira lamela está posicionada na mesma direção da primeira. Assim, o eixo basal possui um padrão de repetição que contém duas lamelas e dois espaços interlamelares (Figura 6). As ligações covalentes estão direcionadas ao longo dos eixos cristalográficos *a* e *b*, formando a lamela, enquanto no eixo *c* ocorre o empilhamento, estabilizado por interações de van der Waals.

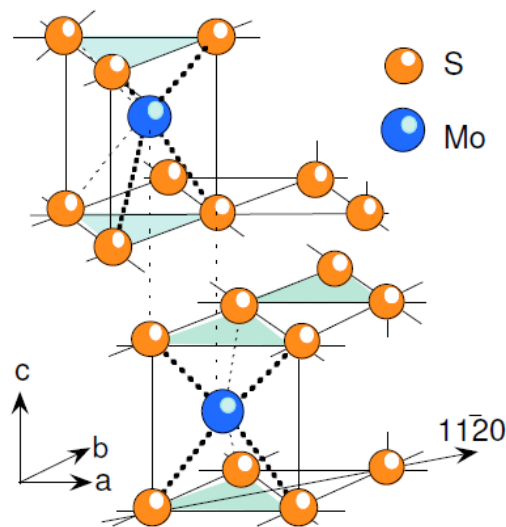


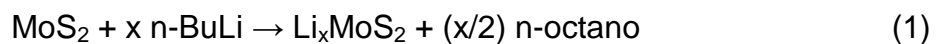
FIGURA 6 – ESTRUTURA DO 2H-MoS<sub>2</sub> [49].

O 2H-MoS<sub>2</sub> é um semicondutor com uma energia de *band gap* de 1,2 eV no material *bulk*. Em decorrência do efeito de confinamento quântico, esta energia aumenta com a diminuição do número de lamelas empilhadas ao longo do eixo basal. Assim, para as monolamelas é previsto um *band gap* de 1,9 eV [50]. Por estas propriedades, o 2H-MoS<sub>2</sub> pode apresentar aplicações em baterias no estado sólido que utilizam meio não aquoso e íons lítio intercaláveis, lubrificantes sólidos, catalisadores e em nanocompósitos [6].

Dicalcogenetos de metais de transição,  $\text{MX}_2$ , em que  $X = \text{S, Se, Te}$  e  $M = \text{W, Mo, Nb e Ta}$ , têm sido estudados como materiais lubrificantes sólidos há mais de 50 anos. Suas excelentes propriedades lubrificantes são originadas da sua estrutura cristalina em lamelas, facilmente cisalhadas entre os planos basais [51].

### 3.5 INTERCALAÇÃO DO $\text{MoS}_2$ COM ÍONS LÍTIO

O  $2\text{H-MoS}_2$  pode ser intercalado com uma grande variedade de cátions, seja por processos químicos ou eletroquímicos. Na reação com n-butil-lítio sob atmosfera inerte, cátions de  $\text{Mo}^{4+}$  são quase totalmente reduzidos para  $\text{Mo}^{3+}$ , o que é acompanhado pela intercalação de cátions  $\text{Li}^+$  (Equação 1 abaixo). Como consequência, a geometria do átomo de molibdênio é alterada de trigonal prismática para octaédrica distorcida. O composto formado,  $\text{Li}_x\text{MoS}_2$  ( $x \approx 1,0$ ), pode ser facilmente esfoliado ou delaminado em suspensão aquosa por meio de processos químicos conhecidos há mais de 40 anos [52,53], em que reação de produção de hidrogênio entre as lamelas, com o auxílio de um banho de ultrassom, produz a suspensão de monolamelas (esfoliação) [6]. As Equações 1 e 2 descrevem o procedimento (mon. = monolamelas).



Quando o composto  $\text{Li}_x\text{MoS}_2$  entra em contato com água (Equação 2), ocorre a reoxidação da maioria dos cátions de  $\text{Mo}^{3+}$  para  $\text{Mo}^{4+}$ , acompanhada pela redução da água com geração de hidrogênio molecular entre as lamelas. Essa reação desmonta os cristais e forma uma suspensão de monolamelas de  $\text{Li}_y(\text{H}_2\text{O})_z\text{MoS}_2$  ( $y \approx 0,1$ ). Este procedimento pode ser utilizado para obtenção de nanocompósitos poliméricos, especialmente no caso de polímeros hidrofílicos. Surpreendentemente, uma baixa quantidade de artigos tem descrito a utilização de molibdenita esfoliada como carga em polímeros. As publicações têm sido mais

dedicadas à intercalação de polímeros saturados e conjugados no MoS<sub>2</sub>, sendo que apenas um artigo foi encontrado que mostra a intercalação de PVA em MoS<sub>2</sub> [54].

Na literatura são encontrados vários trabalhos que utilizaram a técnica de intercalação do MoS<sub>2</sub> com lítio descrita acima [55-58].

### 3.6 PREPARAÇÃO DE NANOCOMPÓSITOS POLIMÉRICOS COM MoS<sub>2</sub>: ESTADO DA ARTE

Nanocompósitos de polioximetileno (POM)/dissulfeto de molibdênio (MoS<sub>2</sub>) foram preparados com sucesso por polimerização intercalativa *in situ*. O polímero foi inserido entre as lamelas de MoS<sub>2</sub> e a expansão do espaço interlamelar foi de 5,03Å. O MoS<sub>2</sub> disperso na matriz polimérica ainda apresentava ordem estrutural ao longo do eixo basal (lamelas empilhadas). A resistência à decomposição térmica dos compósitos intercalados diminuiu ligeiramente. Os nanocompósitos apresentaram melhores propriedades de resistência ao atrito do que o polímero puro, especialmente sob carga elevada. A resistência ao desgaste dos nanocompósitos também foi superior à do POM puro [59].

Como agentes de reforço, nanotubos inorgânicos (INT) nas concentrações de 0,1; 0,5 e 1,0% em massa foram misturados em uma microextrusora (operada a 210°C, com 150 rpm durante 15 minutos) com uma matriz polimérica de polipropileno isotático (iPP) a fim de produzir nanocompósitos poliméricos avançados. Os agentes de reforço inorgânicos foram nanotubos de dissulfeto de molibdênio. Os resultados dos estudos da cinética isotérmica de cristalização mostraram que a cristalização do iPP foi fortemente influenciada pelos nanotubos de MoS<sub>2</sub> [60].

Dispersões aquosas de MoS<sub>2</sub> e um surfactante foram misturados em um banho de ultrassom por 30 minutos a fim de produzir filmes finos de compostos lamelares para aplicações em baterias e dispositivos ou como revestimentos ou lubrificantes. Diante dos resultados, os autores destacam que a esfoliação aplica-se aos compostos lamelares, porém, ao contrário de métodos de esfoliação química, este processo é rápido, fácil e insensível às condições ambientais, embora o grau de esfoliação seja baixo [61].

## 4 METODOLOGIA

A Figura 7 e 8 apresentam os fluxogramas dos procedimentos experimentais adotados no presente trabalho, de obtenção de filmes nanocompósitos preparados pelo método químico de esfoliação e método físico de desagregação das partículas, respectivamente.

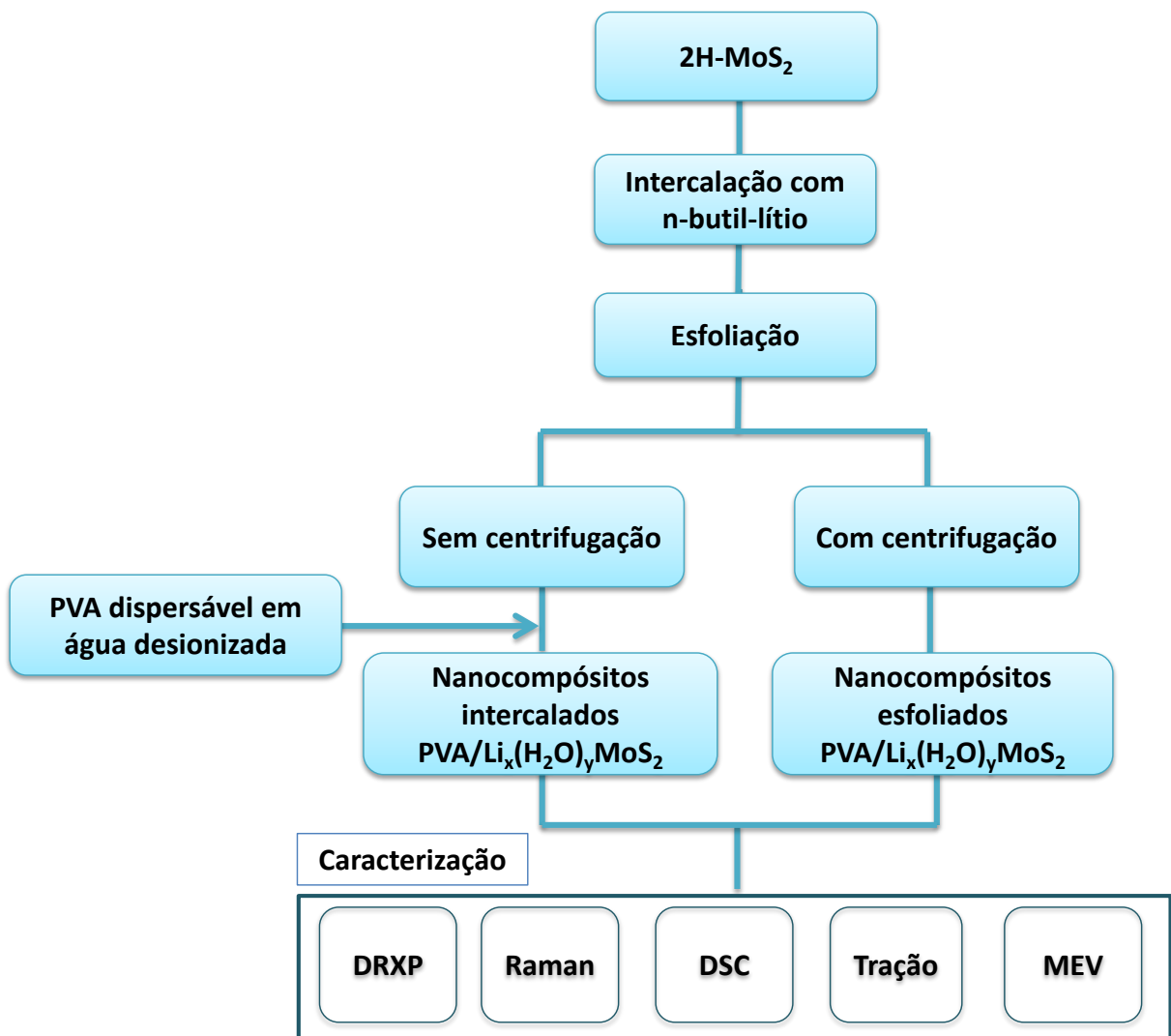


FIGURA 7 – FLUXOGRAMA DO EXPERIMENTO DE PROCESSO QUÍMICO DE OBTENÇÃO DE FILMES DE PVA CONTENDO AS NANOPARTÍCULAS DERIVADAS DO MoS<sub>2</sub>.



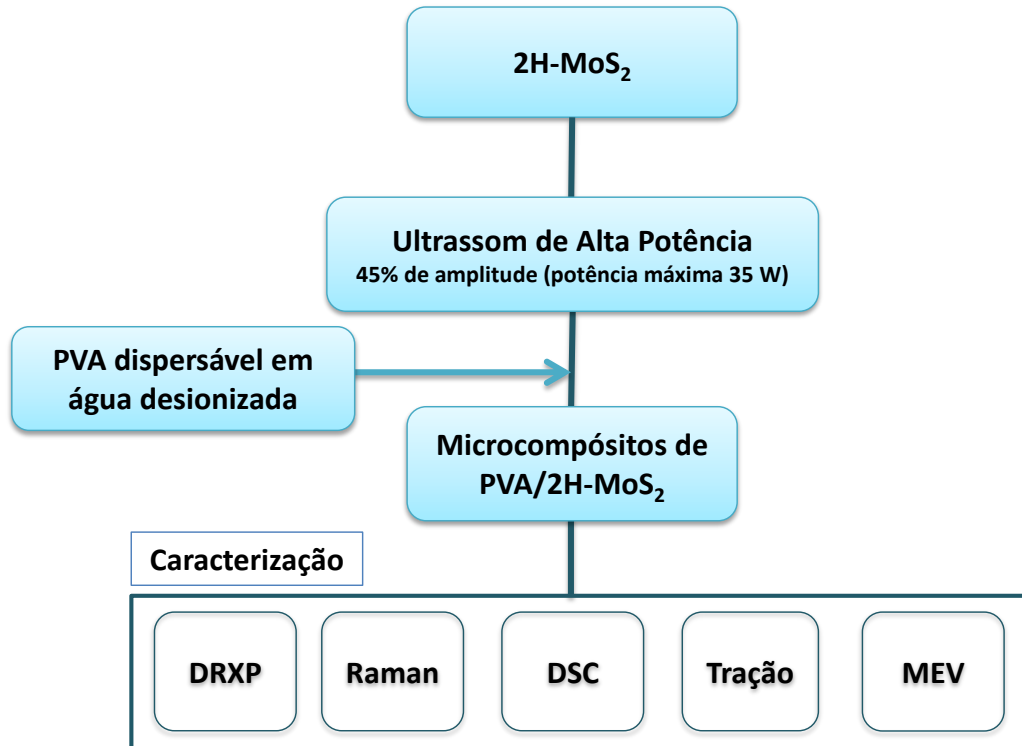
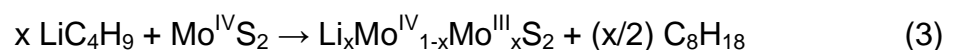


FIGURA 8 – FLUXOGRAMA DO EXPERIMENTO DE PROCESSO FÍSICO DE OBTENÇÃO DE FILMES DE PVA/2H-MoS<sub>2</sub>.

#### 4.1 REAÇÃO DE INTERCALAÇÃO DOS ÍONS LÍTIO NO 2H-MoS<sub>2</sub>

O composto 2H-MoS<sub>2</sub> de origem comercial (Aldrich 99,5%) na forma de pó preto (100 mg), foi adicionado em frasco do tipo Schlenk de 50 mL e submetido a um processo de secagem a vácuo por aproximadamente 3 horas, para eliminação da umidade possivelmente presente no material de partida. Em seguida, foram adicionados 7,5 mL de solução de n-butil-lítio em hexano (Aldrich, 1,6 mol/L) e 7,5 mL de hexano P.A. seco e destilado sob atmosfera inerte. A mistura de reação assim obtida foi então mantida em agitação à temperatura ambiente por 5 dias, sob atmosfera estática de nitrogênio, para a ocorrência da reação representada na Equação 3.



Após os 5 dias, o produto sólido foi decantado, lavado várias vezes com n-hexano purificado e seco sob vácuo. Em seguida, o material foi encaminhado para

esfoliação. O composto ternário ( $\text{Li}_x\text{Mo}^{\text{IV}}_{1-x}\text{Mo}^{\text{III}}_x\text{S}_2$  ou  $\text{Li}_x\text{MoS}_2$ ,  $x \approx 1$ ) foi adicionado a um balão volumétrico de 100 mL com cerca de 50 mL de água desionizada (Milli-Q) e submetido a tratamento com ultrassom por um período mínimo de 30 minutos. Este processo é utilizado para induzir a reoxidação dos átomos de molibdênio e a redução de água. Desta forma, o hidrogênio molecular gerado entre as lamelas, aliado ao ultrassom, produz uma “explosão” dos cristais gerando uma suspensão de lamelas individuais [3] (Equação 4).

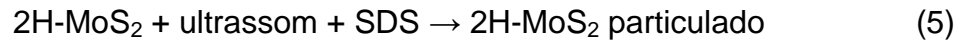


A suspensão coloidal foi então transferida para um balão volumétrico de 100 mL, que foi preenchido com água desionizada (Milli-Q) até a marca de calibração. A mistura foi submetida novamente ao tratamento com ultrassom por mais 30 minutos. Foi obtida uma suspensão alcalina (pH aproximadamente 12), devido à presença de LiOH. Para verificar o efeito da alcalinidade nas propriedades dos filmes, em outro procedimento, posterior ao processo citado acima, a suspensão de monolamelas foi submetida à centrifugação (Centrifuga Sigma, 3-16P) por 30 minutos a 4500 rpm. O sobrenadante foi então retirado e o depósito sólido foi transferido novamente para um balão volumétrico de 100 mL, onde foi submetido ao tratamento com ultrassom por mais 30 minutos. Uma suspensão com pH próximo à neutralidade foi obtida (aproximadamente 7,5) e utilizada para a obtenção dos nanocompósitos.

#### 4.2 PROCESSO FÍSICO DE ESFOLIAÇÃO

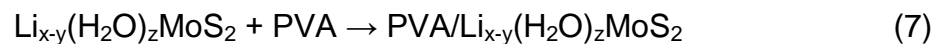
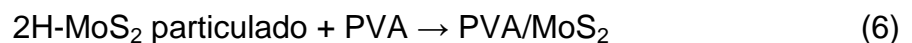
O composto  $2\text{H-MoS}_2$  (100 mg) foi misturado com o surfactante dodecilsulfato de sódio – SDS –  $\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{NaO}_4\text{S}$  (30 mg) em água desionizada (Milli-Q, 100 mL) [46]. Esta mistura foi submetida a um tratamento com ultrassom de alta potência (Sonics VCX 750) com uma sonda sólida de diâmetro de ponta de 25 mm. Foram utilizados 45% de amplitude (potência máxima 35 W) por 30 minutos contínuos e mais 45 minutos (considerando 15 minutos alternando a cada 59 segundos o funcionamento e desligamento, 15 minutos de funcionamento contínuo e mais 15 minutos alternando a cada 59 segundos o funcionamento e desligamento).

Esse procedimento visava comparar o efeito do processo de utilização do ultrassom de alta potência (processo físico) com o dos processos químicos já descritos, em relação à delaminação/esfoliação do 2H-MoS<sub>2</sub> (Equação 5). Em seguida foram preparados os filmes dos compósitos com PVA.



### 4.3 PREPARAÇÃO DOS NANOCOMPÓSITOS

Os filmes dos nanocompósitos foram preparados através do método de “casting”. Foram utilizadas amostras de PVA puro (Merck, 72 kg mol<sup>-1</sup>, grau de hidrólise 98%) e amostras nas concentrações de 0,5, 1, 2, 3 e 4% em massa de 2H-MoS<sub>2</sub> ou do seu composto de intercalação com íons lítio, em uma matriz de PVA. A suspensão de monolamelas (processo de esfoliação química) ou do 2H-MoS<sub>2</sub> particulado (processo físico) foi vertida em um béquer contendo 500 mg de PVA previamente solubilizado em 25 mL de água desionizada (Milli-Q) a 75°C com agitação magnética. Em seguida, as misturas foram colocadas em placas de Petri de aço com diâmetro de aproximadamente 6 cm. Os filmes foram obtidos através da evaporação do solvente na estufa a vácuo, a uma temperatura de 60°C e pressão de -400 mmHg (Equações 6 e 7).



### 4.4 CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS

#### 4.4.1 Difractometria de Raios X de Pó (DRXP)

Os nanocompósitos e o PVA foram caracterizados por DRXP utilizando um difratômetro Shimadzu modelo XRD-6000, com radiação de cobre CuK<sub>α</sub> = 1,5418 Å, corrente de 30 mA, tensão de 40 kV, velocidade de varredura de 1°/min e passo de

0,02 grau. Os filmes foram fixados sobre um porta-amostras de alumínio para realização das análises. Por meio dos difratogramas de raios X dos filmes preparados pelo método químico com pH alcalino foram calculados os tamanhos dos cristalitos ao longo da direção basal e conseqüentemente, o número aproximado de lamelas empilhadas.

#### 4.4.2 Espectroscopia Raman

Os espectros Raman foram obtidos em um espectrofotômetro Renishaw, acoplado a um microscópio óptico com resolução espacial de 1 $\mu$ m. Foi utilizada a linha de excitação do laser verde de Ar (514,5 nm) e, para evitar sobreaquecimento, as amostras foram medidas com potência de 5 mW. A faixa espectral analisada foi de 3000 a 200  $\text{cm}^{-1}$  e foram registrados cinco espectros em diferentes regiões de cada amostra.

#### 4.4.3 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

Os nanocompósitos foram avaliados por DSC em um aparelho Netzsch, modelo DSC 200 F3 MAIA. Foram utilizadas cápsulas de alumínio fechadas (com pequeno orifício para liberação de vapor ou gás), nas quais aproximadamente 10 mg de amostra foram aquecidos até 120°C a uma taxa de 10°C/min, apenas para liberação de água ou outros materiais. Após o resfriamento, a amostra sofreu novo aquecimento até 230°C a uma taxa de 10°C/min, para determinação da temperatura de fusão, e resfriamento até temperatura ambiente para determinação da temperatura de cristalização.

#### 4.4.4 Ensaio Mecânicos (modo tração)

Os filmes de 40 mm de comprimento, 10 mm de largura e aproximadamente 0,1 mm de espessura tiveram as suas propriedades mecânicas avaliadas em uma máquina universal de ensaios da Instron, modelo 5565 (Figura 9). Para cada concentração de sulfeto foram ensaiados 5 filmes. Uma solução de cloreto de cálcio

foi preparada em um dessecador a fim de manter 43% de umidade relativa do ar e acondicionar os filmes, que foram mantidos nestas condições por um período mínimo de uma semana.

Os ensaios foram realizados com uma célula de carga de 1 kN, a uma velocidade de 5 mm/min e com as garras do equipamento de tração espaçadas em 10 mm nos filmes. Os resultados foram obtidos utilizando entre 3 a 5 corpos de prova para cada concentração de sulfeto.

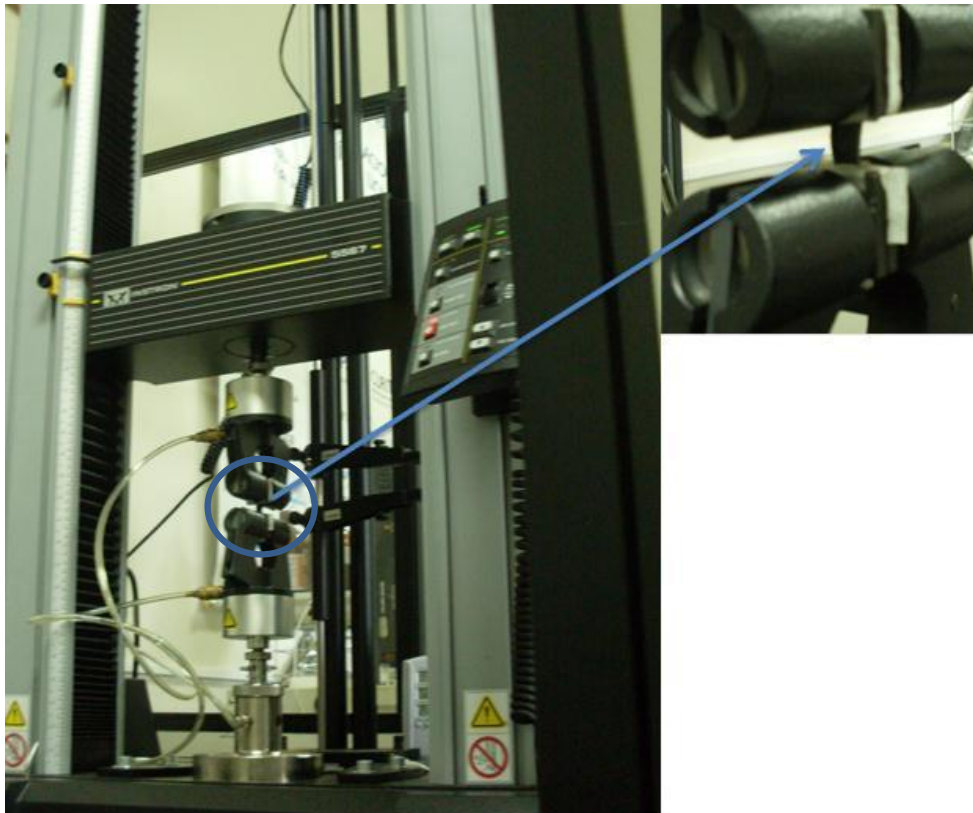


FIGURA 9 – EQUIPAMENTO DE TRAÇÃO INSTRON E FILME DO COMPÓSITO.

#### 4.4.5 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

As amostras fraturadas nos ensaios de tração foram analisadas por microscopia eletrônica de varredura (MEV) em um microscópio eletrônico de varredura JEOL (JSM-6360LV), com tensão de 15 kV. Antes da análise, as amostras foram acondicionadas em um porta-amostras e recobertas com ouro. Imagens com ampliações de 1.000 e 10.000 vezes foram obtidas.

## 5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 5.1 SUSPENSÕES DAS LAMELAS

No procedimento experimental, foi possível constatar visualmente que as suspensões com pH alcalino ou próximo da neutralidade se apresentaram mais homogêneas quando comparadas com a suspensão preparada pelo método físico.

A Figura 10 mostra o efeito Tyndall da suspensão das lamelas do MoS<sub>2</sub> preparada com pH neutro (com centrifugação), demonstrando que as partículas são de dimensões coloidais. Este efeito permite verificar se a dispersão é caracterizada como uma suspensão coloidal ou uma solução verdadeira. Em uma solução verdadeira o tamanho de partículas é menor de 1 nm e ao passar um feixe de luz através de um tubo de ensaio não se evidencia uma luz visível e quando o laser atravessa uma suspensão coloidal, ele é refletido pelas partículas em suspensão, o que nos permite visualizar o feixe de luz na Figura 10.

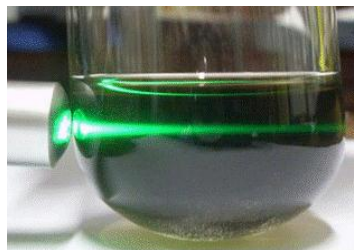


FIGURA 10 – SUSPENSÃO COLOIDAL DE MoS<sub>2</sub> (COM CENTRIFUGAÇÃO).

### 5.2 FILMES DE PVA PURO E COMPÓSITOS DE PVA COM 2H-MoS<sub>2</sub> e NANOCOMPÓSITOS COM Li<sub>x-y</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>z</sub>MoS<sub>2</sub> (x ≈ 0,1)

Neste trabalho, a nomenclatura PVA/2H-MoS<sub>2</sub> se aplica somente aos filmes de PVA obtidos pelo processo físico, sendo que as amostras obtidas após o processo químico, consistem de filmes de PVA/Li<sub>x-y</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>z</sub>MoS<sub>2</sub> (x ≈ 0,1).

A Figura 11a mostra o filme de PVA puro, um filme transparente e praticamente incolor. Na prática, à medida que o MoS<sub>2</sub> foi adicionado à matriz de PVA foi possível observar o escurecimento gradual dos filmes. O escurecimento foi mais visível nos filmes preparados com o pH próximo da neutralidade (Figura 11b),

mas também foi observado nos filmes preparados com a suspensão alcalina. Após secagem em estufa, constatou-se que os filmes de cor preta ficaram mais aderentes à placa de metal à medida que a quantidade de sulfeto foi aumentada.

Na Figura 11c observa-se que os filmes de PVA/2H-MoS<sub>2</sub> obtidos pelo processo físico ficaram com uma coloração mais clara comparada com a dos filmes preparados pelo processo químico. Neste último caso, a coloração mais acentuada se deve à melhor dispersão do material delaminado/esfoliado na matriz polimérica. Isso não foi alcançado no método físico, uma vez as partículas dispersas após o uso deste método na matriz de PVA são maiores, visíveis inclusive a olho nu, embora não sejam facilmente visualizadas na imagem da Figura 11c.

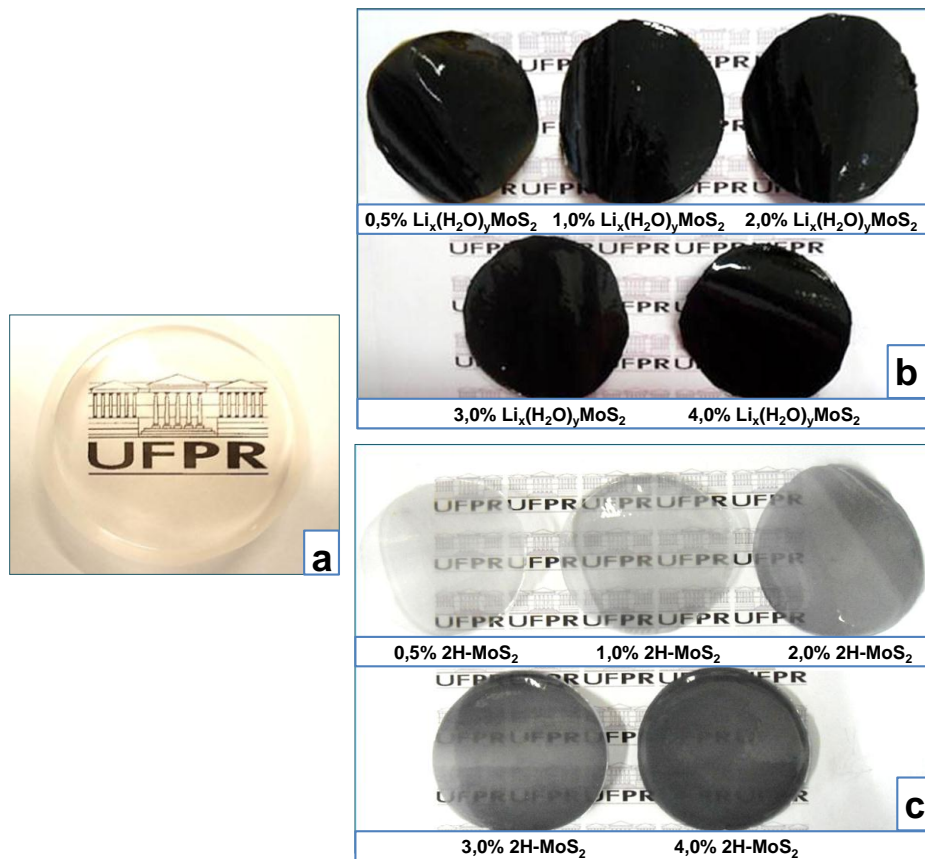


FIGURA 11 – FILMES: a) PVA PURO; b) NANOCOMPÓSITO DE PVA CONTENDO MoS<sub>2</sub> (pH PRÓXIMO DA NEUTRALIDADE); c) PVA/2H-MoS<sub>2</sub> (PROCESSO FÍSICO).

Quando o sulfeto de molibdênio foi adicionado em matriz de PVA, foi possível observar que não ocorreu a agregação das nanopartículas. De acordo com Melo Jr. e colaboradores [62] esta observação pode estar relacionada ao fato de que

o PVA tenha agido como estabilizador nas suspensões coloidais formando uma camada auto-organizada que impede a coalescência. Alguns polímeros, como exemplo, o PVA [63] podem agir como estabilizadores, pois possuem em sua estrutura sítios básicos de Lewis com alta afinidade pelas nanopartículas e cadeias orgânicas compridas que criam um impedimento estéril, evitando assim a agregação das nanopartículas.

### 5.3 DIFRATOMETRIA DE RAIOS X DE PÓ (DRXP)

De acordo com a Figura 12, no resultado apresentado pelo filme de PVA puro, observa-se um pico de difração largo em aproximadamente  $20^\circ$  (em  $2\theta$ ), além de um ombro na região de  $22,5^\circ$  (em  $2\theta$ ), que correspondem à difração pelos planos 10-1 e 101, típicos da estrutura cristalina do PVA atático [64].

O 2H-MoS<sub>2</sub> apresenta um pico basal em  $14,47^\circ$  (6,12 Å) [48], enquanto no compósito preparado com a suspensão alcalina de MoS<sub>2</sub> observa-se um pico em  $7,9^\circ$  (11,2 Å) (Figura 12), que pode ser atribuído à intercalação de cátions lítio hidratados entre as lamelas de MoS<sub>2</sub> [3]. O aumento da intensidade deste pico é observado à medida que aumenta a concentração da carga de 0,5 para 4%. Uma vez que a espessura da molécula de PVA é semelhante ao diâmetro do íon Li<sup>+</sup> hidratado, é difícil afirmar ou excluir a intercalação bem sucedida do PVA entre as lamelas do sulfeto de molibdênio. A aplicação de compostos lamelares tem sido dificultada pela falta de um método simples para esfoliá-los ou para obter monolamelas destes materiais em grandes quantidades [45]. Entretanto, de acordo com a Figura 13, os nanocompósitos preparados a partir da suspensão com pH próximo da neutralidade, obtida pela esfoliação em água, não apresentaram picos de difração que possam ser relacionados ao empilhamento de lamelas do sulfeto de molibdênio, o que demonstra o não reordenamento da estrutura do 2H-MoS<sub>2</sub> após a adição na matriz de PVA. Isto indica que o método químico seja um método simples de esfoliação. Neste contexto, o difratograma de raios X da Figura 13 apresenta um pico largo em torno de  $32,8^\circ$ , que pode ser visto no difratograma de raios X expandido dos compósitos com maior teor de carga, e que é atribuído ao pico 100 da estrutura do 2H-MoS<sub>2</sub> puro. Este pico não é relacionado ao empilhamento, ou



seja, ao ordenamento cristalográfico das lamelas ao longo do eixo c. Essa é uma forte evidência da manutenção do sulfeto esfoliado na matriz polimérica.

Na Figura 14a, observa-se um pico basal em  $14,3^\circ$  associado ao  $2H\text{-MoS}_2$  da suspensão preparada por meio físico. A comparação das Figuras 14a e 14b, por sua vez, evidencia que o processo físico não foi suficiente para promover a esfoliação do  $2H\text{-MoS}_2$ , tendo levado somente à delaminação.

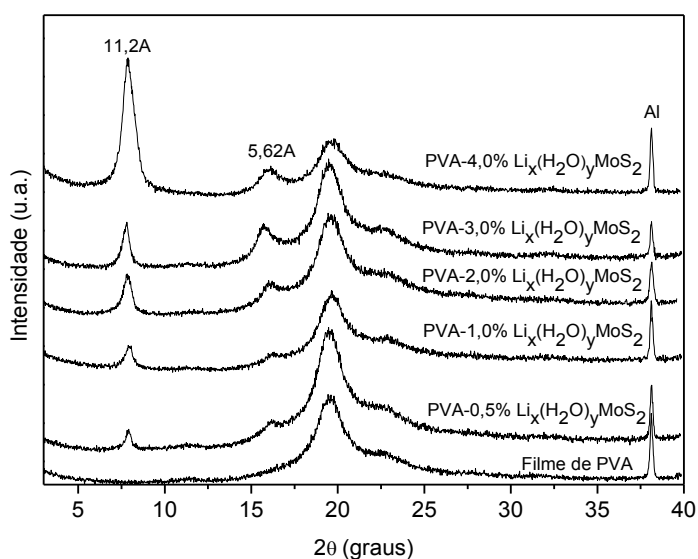


FIGURA 12 – DIFRATOGRAMAS DE RAIOS X DO FILME DE PVA E FILMES DOS NANOCOMPÓSITOS PREPARADOS COM UMA SUSPENSÃO ALCALINA DAS MONOLAMELAS DE  $\text{MoS}_2$ .

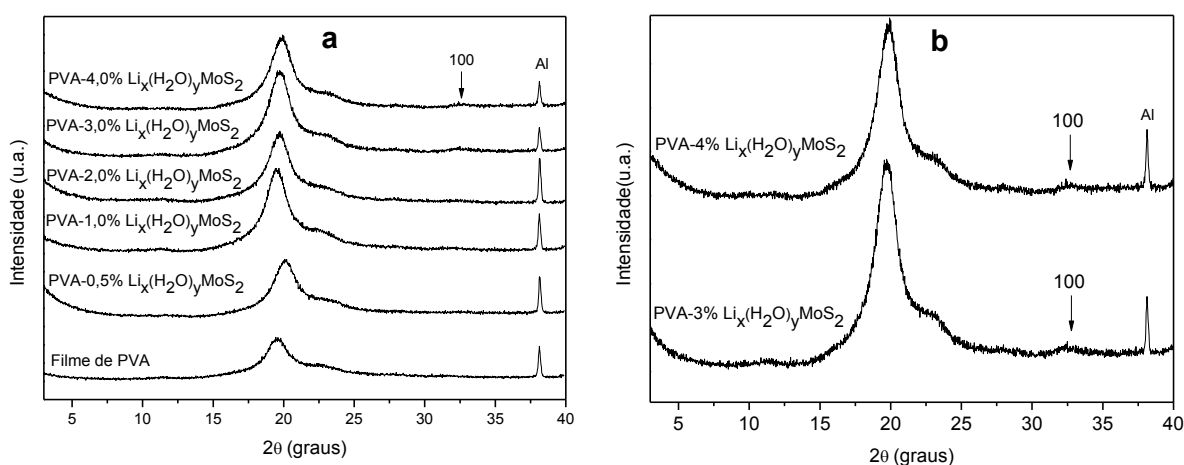


FIGURA 13 – DIFRATOGRAMAS DE RAIOS X DOS NANOCOMPÓSITOS PREPARADOS COM UMA SUSPENSÃO DE MONOLAMELAS DE  $\text{MoS}_2$  COM pH PRÓXIMO DA NEUTRALIDADE: a) FILME DE PVA E FILMES DE PVA CONTENDO  $\text{MoS}_2$ ; b) DIFRATOGRAMA DE RAIOS X EXPANDIDO DOS COMPÓSITOS COM MAIOR TEOR DE CARGA.

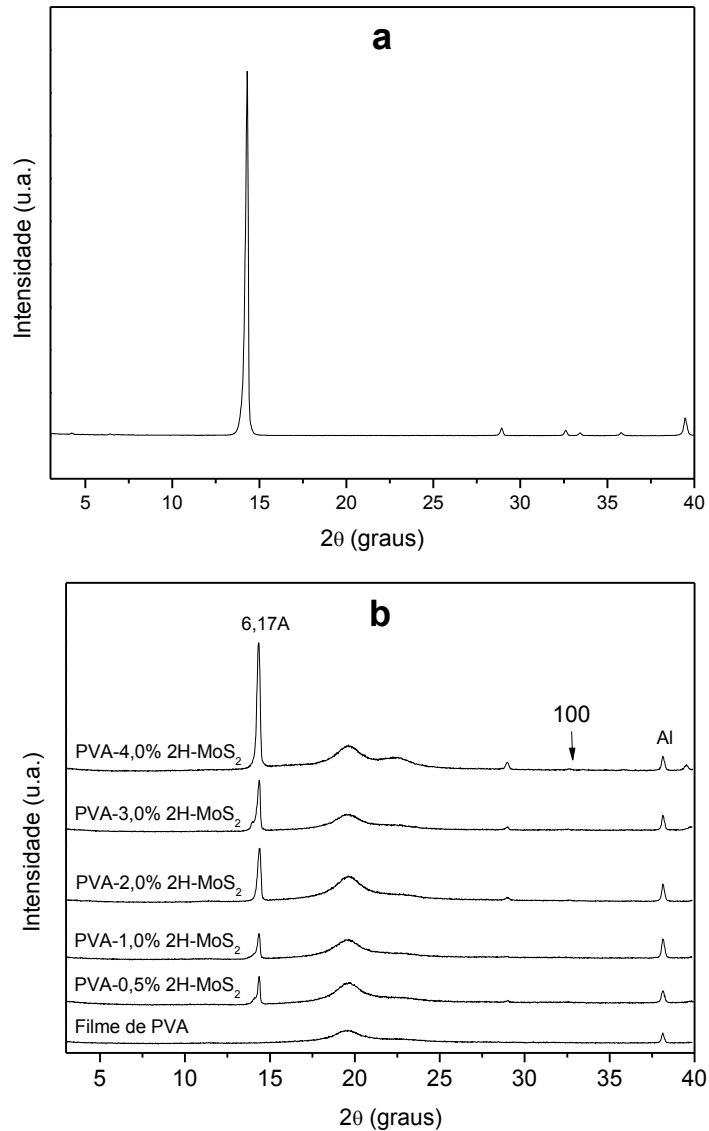


FIGURA 14 – DIFRATOGRAMAS DE RAIOS X DAS AMOSTRAS PREPARADAS PELO MÉTODO FÍSICO: a) SUSPENSÃO DA CARGA DE 2H-MoS<sub>2</sub>; b) FILME DE PVA PURO E FILMES DE PVA/2H-MoS<sub>2</sub>.

Por meio dos resultados obtidos por DRXP, constata-se que, segundo a classificação proposta para compósitos poliméricos e compostos lamelares [65], os filmes poliméricos preparados pelo processo químico são nanocompósitos (esfoliados para o caso da utilização da suspensão neutra e intercalados, para o caso da suspensão alcalina), enquanto os filmes preparados pelo método físico são microcompósitos (Figura 15).

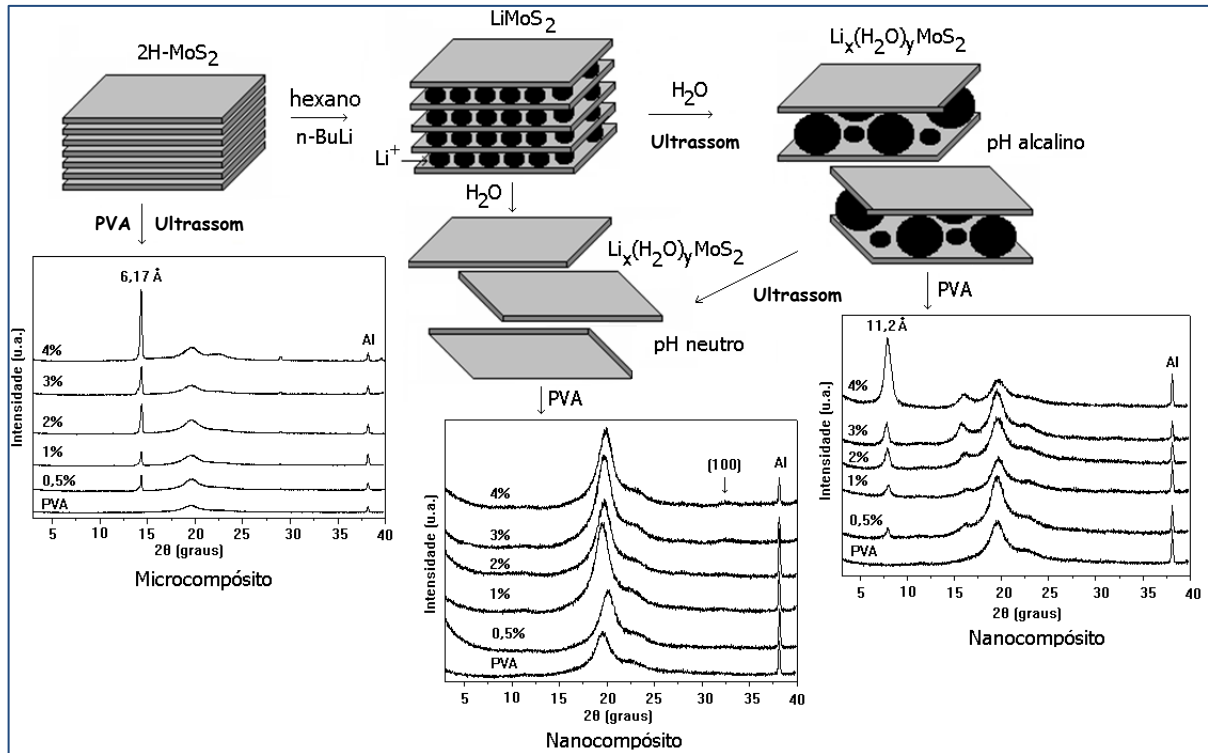


FIGURA 15 – REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DO PROCEDIMENTO DE PREPARAÇÃO DOS COMPÓSITOS E RESPECTIVOS DIFRATOGRAMAS DE RAIOS X.

#### 5.4 CÁLCULO DE TAMANHO DE CRISTALITO – pH ALCALINO

Por meio dos difratogramas obtidos pela técnica de DRX (Figura 12) os espaçamentos interplanares “d” foram calculados a partir do primeiro pico de maior intensidade. A difração de raios X ocorre segundo a Lei de Bragg (Equação 8), onde  $n$  é um número inteiro,  $\lambda$  é o comprimento de onda,  $d$  é a distância interplanar e  $\theta$  é o ângulo de difração. A Lei de Bragg correlaciona o ângulo de difração e a distância entre os planos que a originaram.

$$n\lambda = 2d \operatorname{sen} \theta \quad (8)$$

A partir dos difratogramas de raios X é possível obter valores de tamanho de cristalito ( $D$ ) ao longo da direção basal, usando a equação de Scherrer [66], onde  $D$  é dado pela Equação (9).

$$D = \frac{K\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (9)$$

O valor de  $k$  é uma constante (de valor geralmente = 0,9),  $\lambda$  é o comprimento de onda dos raios X (0,15418 nm),  $\beta$  é a largura do pico de DRXP (em radianos) medida à meia altura e  $\theta$  é a posição do pico no difratograma de raios X [67].

Por meio da divisão do valor de  $D$  (obtido a partir da Equação de Scherrer) pelo valor da distância basal “ $d$ ” (obtido pela lei da Bragg), estimou-se o número de lamelas empilhadas (Tabela 1).

TABELA 1 – VALORES DE TAMANHO DE CRISTALITO E NÚMERO DE LAMELAS EMPILHADAS

Parâmetros	0,5% $\text{Li}_x(\text{H}_2\text{O})_y\text{MoS}_2$	1,0% $\text{Li}_x(\text{H}_2\text{O})_y\text{MoS}_2$	2,0% $\text{Li}_x(\text{H}_2\text{O})_y\text{MoS}_2$	3,0% $\text{Li}_x(\text{H}_2\text{O})_y\text{MoS}_2$	4,0% $\text{Li}_x(\text{H}_2\text{O})_y\text{MoS}_2$
d (nm)	1,119	1,116	1,166	1,139	1,116
D (nm)	23,733	15,05	13,979	16,91	10
D/d	21,209	13,485	11,988	14,846	8,961
Número aproximado de lamelas empilhadas	21	14	12	15	9

A equação de Scherrer apresenta limitações, mas pode ser utilizada como uma primeira aproximação do tamanho de cristalito. Os resultados de tamanho de cristalito para as amostras obtidas com pH alcalino mostram que esses materiais são nanocompósitos uma vez que apresentam dimensões menores de 100 nm [18]. Em relação ao número de lamelas, o valor médio das amostras foi de 14,2. Este valor indica que ocorreu a delaminação destas amostras, conforme verificado por DRX e espectroscopia Raman.

## 5.5 ESPECTROSCOPIA RAMAN

Os resultados de espectroscopia Raman deste trabalho foram analisados utilizando por base a literatura [50]. Para tal foi utilizada a Figura 16, que correlaciona mudanças nos sinais Raman e espessura das lamelas. No polimorfo 2H, átomos de molibdênio estão ligados covalentemente a átomos de enxofre em

uma geometria trigonal prismática regular [6]. Nesta geometria, o MoS<sub>2</sub> exibe modos vibracionais ativos perto de 400 cm<sup>-1</sup>, ou seja, apresenta duas bandas em 384 e 406 cm<sup>-1</sup> nos espectros Raman. A primeira (modo E<sup>1</sup><sub>2g</sub>) é atribuída à vibração Mo-S no plano e a segunda (A<sub>1g</sub>) é atribuída à vibração dos sulfetos para fora do plano [50], de acordo com a Figura 16. Esses modos de vibração, que são mostrados na Figura 17a,b, são inativos para o molibdênio octaédrico, ou seja, estão associados à distorção trigonal do poliedro de coordenação.

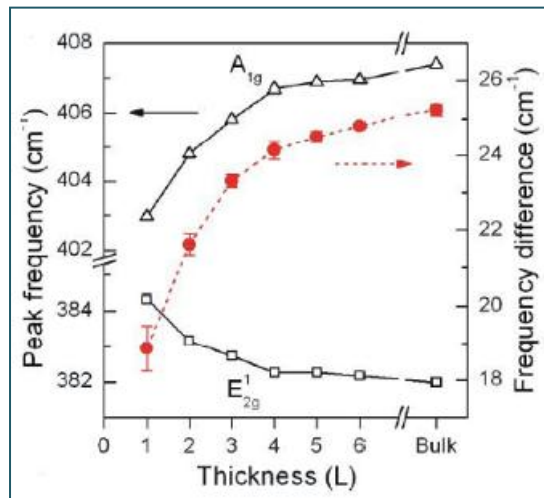


FIGURA 16 – MUDANÇAS DE SINAIS RAMAN E ESPESSURA DAS LAMELAS [50].

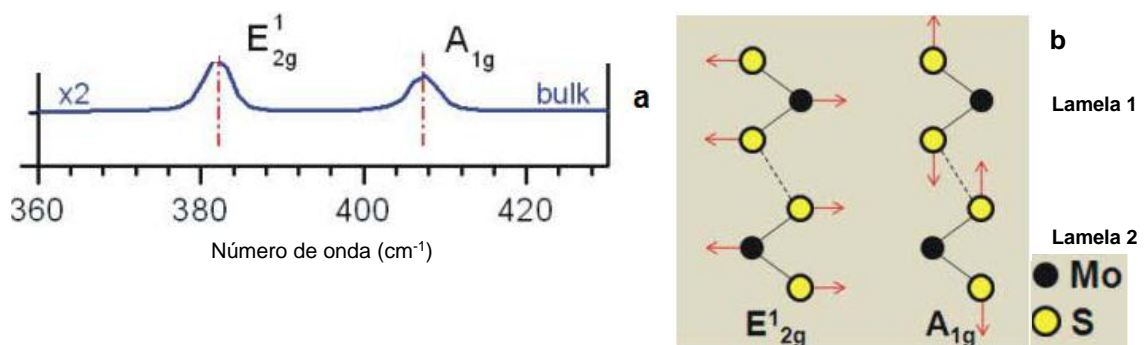


FIGURA 17 – MODOS DE VIBRAÇÃO DO 2H-MoS<sub>2</sub>: a) BANDAS CARACTERÍSTICAS DO ESPECTRO RAMAN; b) MODOS DE VIBRAÇÃO RAMAN. ADAPTADO DE [50].

Na Figura 18, estas duas bandas estão presentes nos espectros Raman dos filmes de nanocompósitos preparados com a suspensão em condições alcalinas. Verificou-se que ocorreu um claro deslocamento das bandas, principalmente a banda em 406 cm<sup>-1</sup>, o que pode ser relacionado com um pequeno número de lamelas empilhadas ao longo da direção basal das lamelas do cristal [50]. Para as

amostras preparadas com pH próximo da neutralidade (Figura 19), um comportamento semelhante foi observado, porém as bandas apresentam menor intensidade e o deslocamento é mais pronunciado para ambas as bandas.

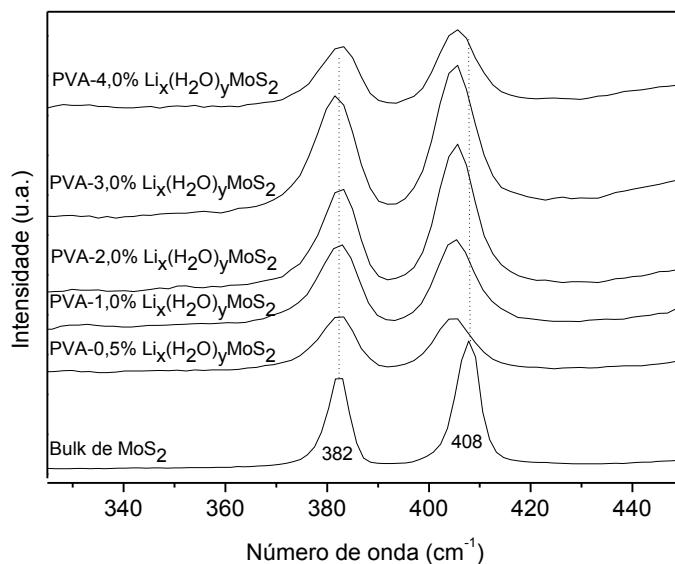


FIGURA 18 – ESPECTROS RAMAN DOS FILMES DE NANOCOMPÓSITOS PREPARADOS COM SUSPENSÃO ALCALINA.

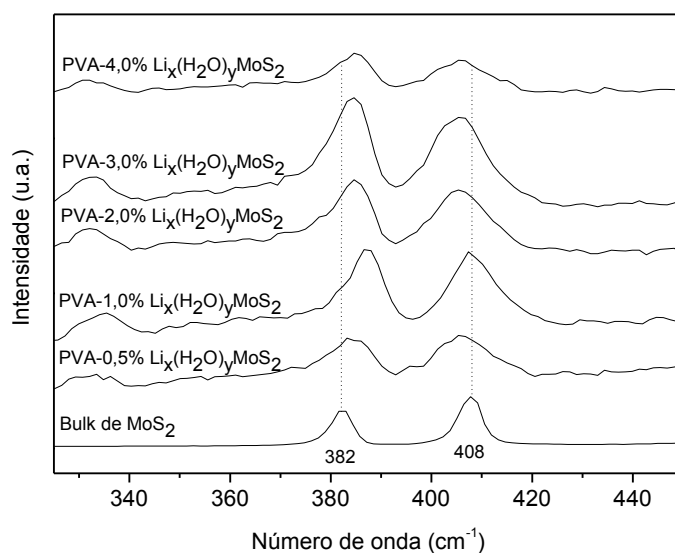


FIGURA 19 – ESPECTROS RAMAN DOS FILMES DE NANOCOMPÓSITOS PREPARADOS COM pH PRÓXIMO DA NEUTRALIDADE.

Para os dois conjuntos de amostras do processo químico, a presença da banda em  $380\text{ cm}^{-1}$  sugere a ausência de centros de Mo octaédrico do tipo formado

durante a intercalação com lítio [50]. A geometria octaédrica do Mo em  $\text{Li}_x\text{MoS}_2$  é metaestável; portanto, o procedimento de secagem empregado para a preparação do filme é aparentemente suficiente para retornar a geometria do centro metálico para trigonal prismática. As diferenças entre as posições das bandas vibracionais nos espectros das Figuras 18 e 19 são de 22,0 a 23,4  $\text{cm}^{-1}$  para as amostras preparadas com a suspensão alcalina e 20,0 a 21,0  $\text{cm}^{-1}$  para as amostras obtidas com a suspensão de pH neutro.

As Figuras 18 e 19 mostram os espectros Raman das amostras preparadas com pH alcalino e pH próximo da neutralidade, respectivamente, comparados com o espectro Raman do “bulk” de  $\text{MoS}_2$ . Segundo a proposta de Ryu e colaboradores [50], que correlaciona mudanças nos sinais de Raman e espessura das lamelas, esses deslocamentos sugerem que, sob condições alcalinas, o empilhamento é de cerca de duas ou três lamelas, enquanto para as amostras preparadas com pH neutro os espectros se correlacionam bem com a presença de lamelas individuais, como confirmado por DRXP.

Na Figura 20 praticamente não ocorreu o deslocamento das duas bandas também aparentes para os filmes preparados pelo processo físico, confirmando que não ocorreu a esfoliação.

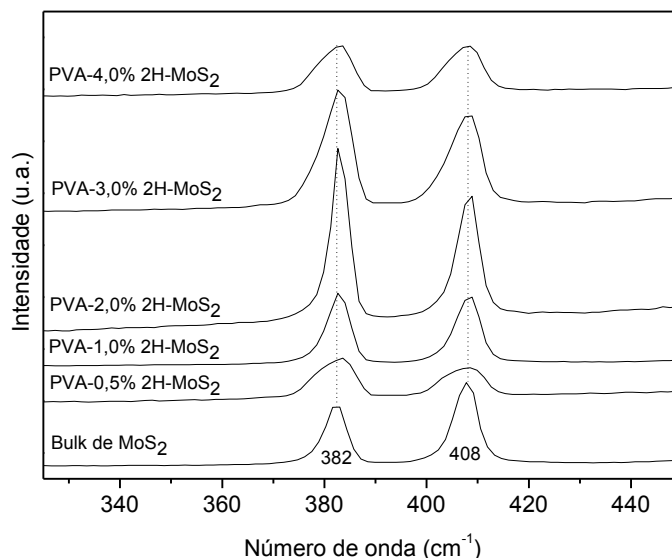


FIGURA 20 – ESPECTROS RAMAN DOS FILMES DE PVA/2H-MoS<sub>2</sub> PREPARADOS PELO MÉTODO FÍSICO.

## 5.6 CALORIMETRIA EXPLORATÓRIA DIFERENCIAL (DSC)

A fim de verificar o comportamento térmico do PVA puro e dos filmes dos compósitos, análises de DSC foram realizadas e as entalpias das mudanças de estado foram medidas após a integração das áreas dos picos de fusão e cristalização. Durante o processo de aquecimento, um pico largo endotérmico por volta de 130°C foi observado para a maioria dos filmes poliméricos, que é atribuído à perda de água fisicamente ou quimicamente associada que não foi removida durante o primeiro aquecimento no equipamento de DSC (amostras mantidas a 120°C durante 2 minutos).

Verifica-se que, para o filme puro de PVA, a fusão ocorre entre 203,5 e 221,8°C, com um pico endotérmico centrado em 217,2°C (Tabela 2) que é atribuído ao ponto de fusão do PVA semicristalino [68]. Na literatura a fusão ocorre entre 216 e 222°C [69,70].

TABELA 2 – TEMPERATURAS DE FUSÃO, CRISTALIZAÇÃO E RESPECTIVAS VARIAÇÕES DE ENTALPIA DETERMINADAS PARA OS NANOCOMPÓSITOS PREPARADOS COM SUSPENSÃO ALCALINA

Nanocompósitos PVA/Li <sub>x</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>y</sub> MoS <sub>2</sub>	Temperatura de fusão (°C)	ΔH <sub>fusão</sub> (J g <sup>-1</sup> )	Temperatura de cristalização (°C)	ΔH <sub>cristalização</sub> (J g <sup>-1</sup> )
Filme de PVA puro	217,2	-37,9124	185,2	39,4233
PVA/0,5% Li <sub>x</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>y</sub> MoS <sub>2</sub>	219,0	-15,9757	191,4	13,2870
PVA/1% Li <sub>x</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>y</sub> MoS <sub>2</sub>	218,2	-42,0880	189,9	35,0415
PVA/2% Li <sub>x</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>y</sub> MoS <sub>2</sub>	217,8	-42,1371	184,2	37,0472
PVA/3% Li <sub>x</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>y</sub> MoS <sub>2</sub>	213,2	-22,1347	171,3	21,4589
PVA/4% Li <sub>x</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>y</sub> MoS <sub>2</sub>	196,3	-10,1422	-	-

Nos compósitos preparados com a suspensão alcalina de MoS<sub>2</sub> (Figura 21a,b), observa-se que, com o aumento do teor de carga, ocorre uma diminuição gradativa na intensidade do pico de fusão e de cristalização, o que é compatível com uma diminuição na cristalinidade do polímero causada pela adição do sulfeto (exceção para os teores de 1% e 2%). Esse efeito é facilmente visualizado na observação das entalpias dos picos de fusão, apresentadas na Tabela 2. No composto com 4% de carga, o polímero é praticamente amorfo. O máximo do pico



de fusão é deslocado para temperaturas maiores com pequenos teores de carga e para temperaturas menores com o aumento do teor de carga.

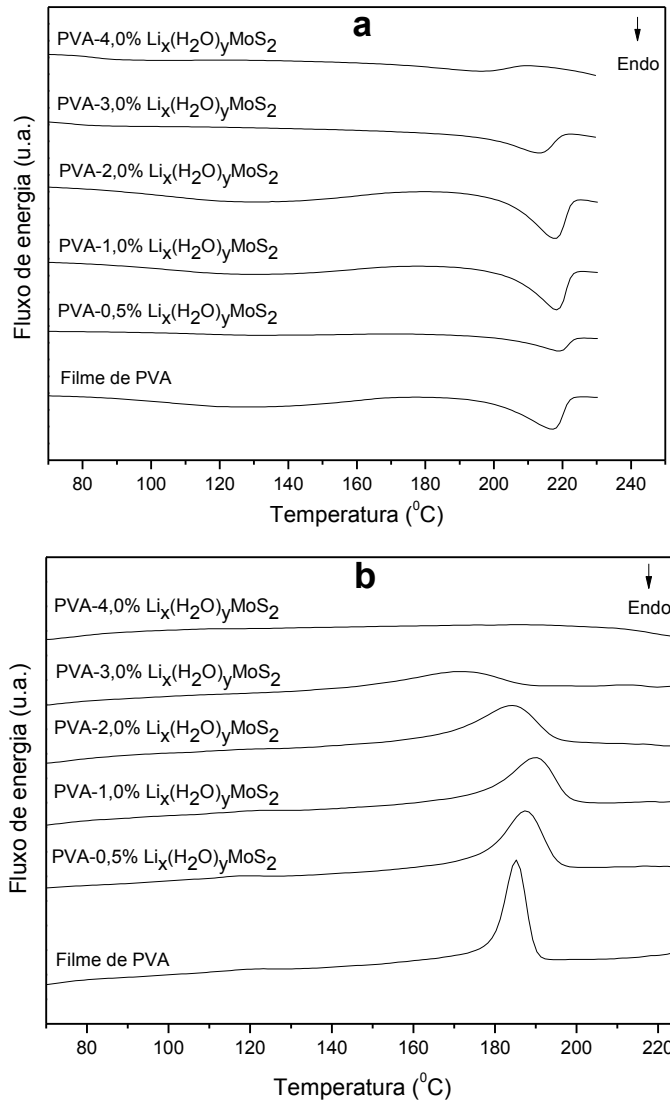


FIGURA 21 – CURVAS DE DSC DO PVA PURO E DOS NANOCOMPÓSITOS PREPARADOS COM SUSPENSÃO ALCALINA: a) AQUECIMENTO; b) RESFRIAMENTO.

Observa-se também que, para as amostras preparadas com a suspensão da carga com pH próximo da neutralidade (Figura 22a,b), o efeito é muito distinto do que quando uma suspensão alcalina é utilizada. Com o aumento do teor de carga de 0,5 para 4% existe uma gradativa diminuição do índice de cristalinidade do PVA, porém, mesmo com 4%, o polímero ainda é relativamente cristalino (Tabela 3). Verifica-se que a adição de MoS<sub>2</sub> não afetou a cristalinidade do PVA da mesma

forma que nas amostras preparadas em pH alcalino. Este efeito pode ser atribuído à remoção dos resíduos de hidróxido de lítio com a centrifugação da suspensão. Após o processo de fusão do polímero, as nanocargas não permitem que as cadeias poliméricas se reagrupem, tornando o polímero praticamente amorfo, da mesma forma como no uso de suspensões alcalinas de  $\text{MoS}_2$ .

Devido às dimensões microscópicas da carga e conseqüente baixa interação com o polímero, não existe uma alteração significativa na posição do pico de cristalização do PVA nas amostras preparadas com o  $2\text{H-MoS}_2$  disperso por meio físico (Figura 23b, Tabela 4).

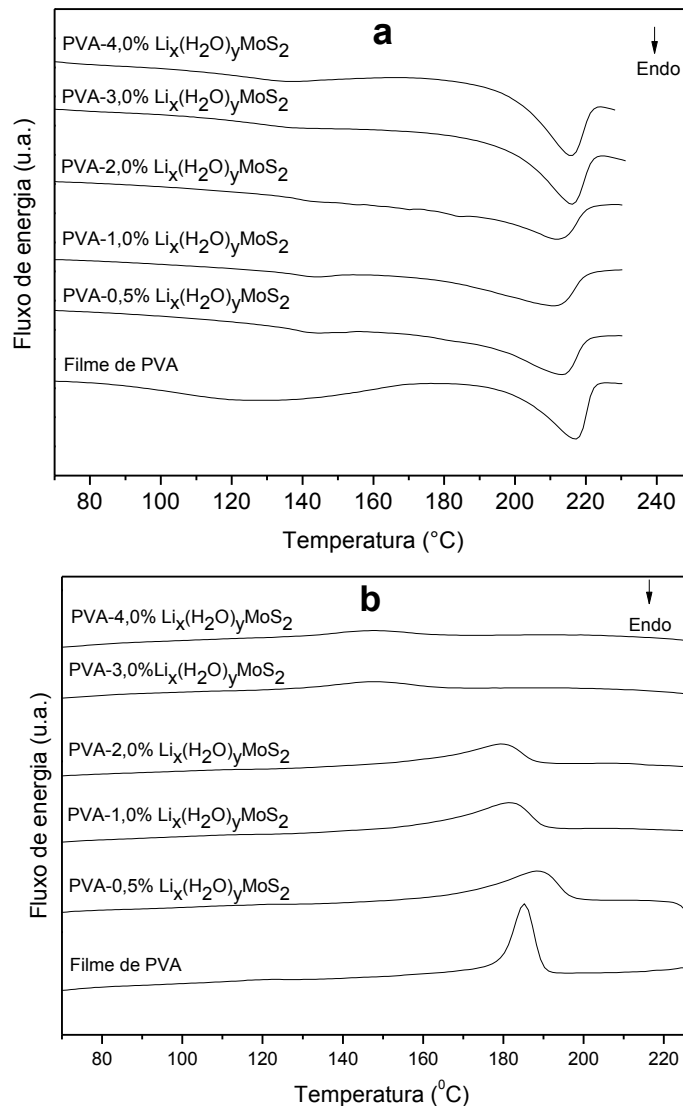


FIGURA 22 – CURVAS DE DSC DO PVA PURO E NANOCOMPÓSITOS PREPARADAS COM pH PRÓXIMO DA NEUTRALIDADE: a) AQUECIMENTO; b) RESFRIAMENTO.

TABELA 3 – TEMPERATURAS DE FUSÃO, CRISTALIZAÇÃO E RESPECTIVAS VARIAÇÕES DE ENTALPIA DOS NANOCOMPÓSITOS PREPARADOS COM pH PRÓXIMO DA NEUTRALIDADE

Nanocompósitos PVA/Li <sub>x</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>y</sub> MoS <sub>2</sub>	Temperatura de fusão (°C)	ΔH <sub>fusão</sub> (J g <sup>-1</sup> )	Temperatura de cristalização (°C)	ΔH <sub>cristalização</sub> (J g <sup>-1</sup> )
Filme de PVA puro	217,2	-37,9124	185,2	39,4233
PVA/0,5% Li <sub>x</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>y</sub> MoS <sub>2</sub>	198,4	-27,948	188,7	44,0522
PVA/1% Li <sub>x</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>y</sub> MoS <sub>2</sub>	200,6	-33,5423	181,6	37,3054
PVA/2% Li <sub>x</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>y</sub> MoS <sub>2</sub>	199,5	-24,9542	179,7	26,7012
PVA/3% Li <sub>x</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>y</sub> MoS <sub>2</sub>	215,9	-36,7635	147,6	13,9598
PVA/4% Li <sub>x</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>y</sub> MoS <sub>2</sub>	215,7	-33,4339	147,6	8,9970

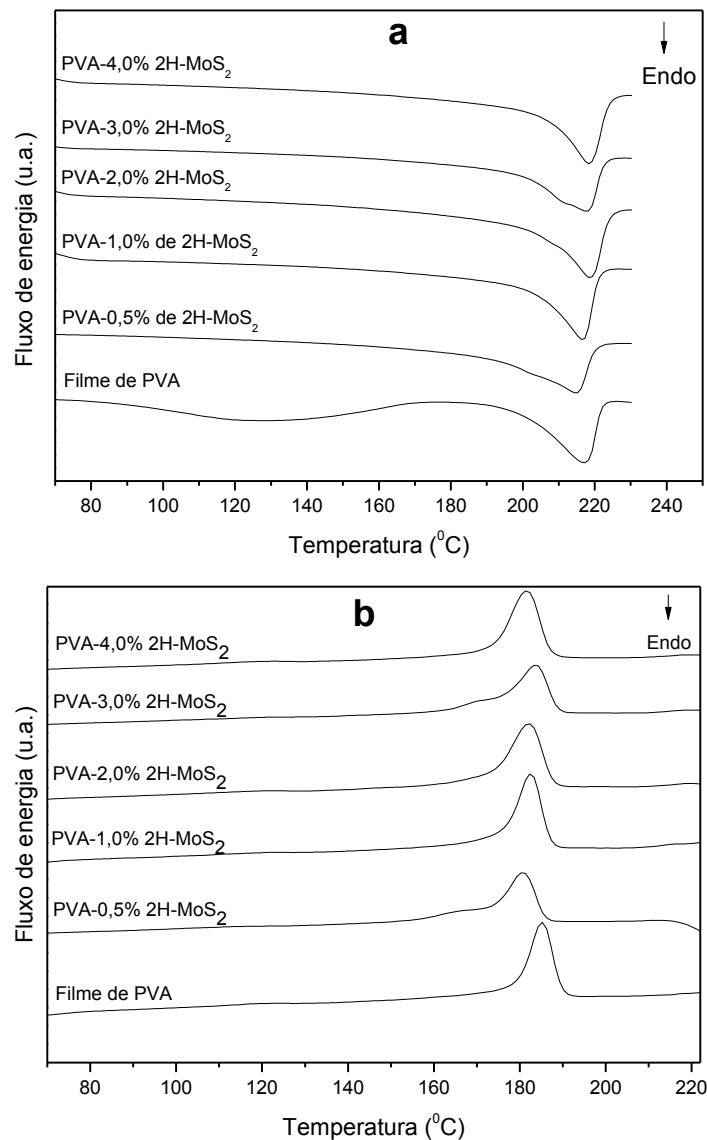


FIGURA 23 – CURVAS DE DSC DO PVA PURO E FILMES PREPARADOS POR MÉTODO FÍSICO: a) AQUECIMENTO; b) RESFRIAMENTO.

TABELA 4 – TEMPERATURAS DE FUSÃO, CRISTALIZAÇÃO E RESPECTIVAS VARIAÇÕES DE ENTALPIA DOS COMPÓSITOS PREPARADOS PELO MÉTODO FÍSICO

Nanocompósitos PVA/2H-MoS <sub>2</sub>	Temperatura de fusão (°C)	$\Delta H_{\text{fusão}}$ (J g <sup>-1</sup> )	Temperatura de cristalização (°C)	$\Delta H_{\text{cristalização}}$ (J g <sup>-1</sup> )
Filme de PVA puro	217,2	-37,9124	185,2	39,4233
PVA/0,5% 2H-MoS <sub>2</sub>	214,9	-31,6967	180,7	42,4228
PVA/1% 2H-MoS <sub>2</sub>	216,8	-34,3994	182,5	48,1152
PVA/2% 2H-MoS <sub>2</sub>	218,9	-31,9123	182	49,1415
PVA/3% 2H-MoS <sub>2</sub>	217,9	-33,8036	183,7	36,7202
PVA/4% 2H-MoS <sub>2</sub>	218,5	-33,0596	181,6	46,0387

### 5.7 ENSAIO DE RESISTÊNCIA À TRAÇÃO

Neste trabalho, o equipamento utilizado para ensaios de resistência a tração forneceu curvas de tensão-deformação. Por meio dos dados da curva foi possível obter valores como de tensão máxima, módulo de Young ou elasticidade e alongamento. Com auxílio de um software gráfico para análise e tratamento estatístico de dados (Origin), a tensão máxima foi calculada pela razão entre a força máxima aplicada e a seção transversal do corpo de prova. O alongamento foi considerado até ruptura total do corpo de prova. O módulo de Young ou elasticidade foi calculado pela inclinação da curva na seção linear a baixas deformações.

A Figura 24 mostra um exemplo de curva típica fornecida pelo ensaio de tração.

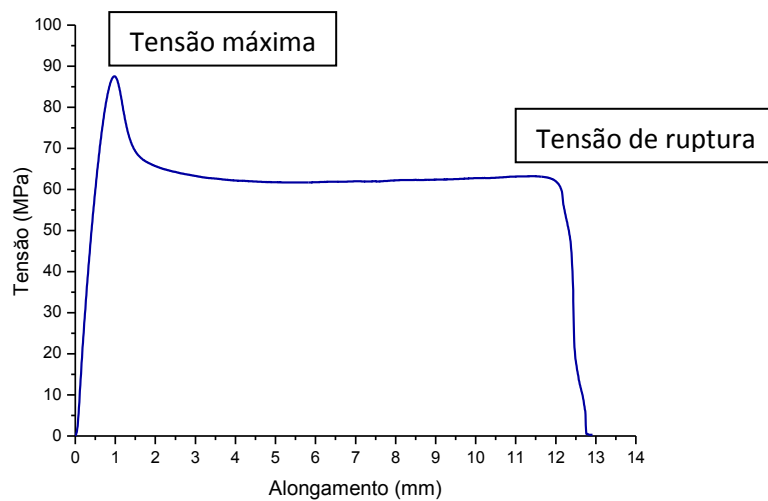


FIGURA 24 – CURVA TÍPICA DO ENSAIO DE RESISTÊNCIA À TRAÇÃO DO COMPÓSITO PVA/2H-MoS<sub>2</sub> (PROCESSO FÍSICO).

A Tabela 5 apresenta os resultados das medidas de tensão máxima, módulo de Young e alongamento, resultantes da curva de tensão *versus* deformação obtida através do ensaio de resistência à tração.

TABELA 5 – PROPRIEDADES MECÂNICAS DOS FILMES DE PVA CONTENDO MoS<sub>2</sub>

Filmes PVA contendo MoS <sub>2</sub>	Tensão Máxima (MPa)	Módulo de Young (GPa)	Alongamento (%)
PVA puro	86,523 (± 6,029)	1,621 (± 0,106)	133,561 (± 47,585)
<b>pH alcalino</b>			
PVA/0,5% Li <sub>x</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>y</sub> MoS <sub>2</sub>	78,046 (± 6,675)	1,850 (± 0,159)	54,649 (± 6,811)
PVA/1,0% Li <sub>x</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>y</sub> MoS <sub>2</sub>	57,945 (± 5,429)	1,487 (± 0,098)	49,884 (± 18,758)
PVA/2,0% Li <sub>x</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>y</sub> MoS <sub>2</sub>	62,334 (± 9,509)	1,601 (± 0,239)	75,582 (± 20,694)
PVA/3,0% Li <sub>x</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>y</sub> MoS <sub>2</sub>	56,290 (± 6,553)	1,404 (± 0,207)	165,898 (± 41,862)
PVA/4,0% Li <sub>x</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>y</sub> MoS <sub>2</sub>	52,724 (± 4,864)	1,319 (± 0,160)	183,337 (± 68,038)
<b>pH neutro</b>			
PVA/0,5% Li <sub>x</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>y</sub> MoS <sub>2</sub>	87,221 (± 12,085)	1,910 (± 0,508)	95,770 (± 49,723)
PVA/1,0% Li <sub>x</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>y</sub> MoS <sub>2</sub>	94,241 (± 1,830)	2,551 (± 0,279)	34,887 (± 9,139)
PVA/2,0% Li <sub>x</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>y</sub> MoS <sub>2</sub>	79,563 (± 9,779)	1,920 (± 0,326)	44,961 (± 17,591)
PVA/3,0% Li <sub>x</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>y</sub> MoS <sub>2</sub>	85,836 (± 5,000)	2,112 (± 0,283)	28,871 (± 5,562)
PVA/4,0% Li <sub>x</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>y</sub> MoS <sub>2</sub>	84,999 (± 6,696)	2,050 (± 0,100)	53,184 (± 9,186)
<b>Processo físico</b>			
PVA/0,5% 2H-MoS <sub>2</sub>	83,525 (± 7,953)	1,506 (± 0,146)	118,843 (± 40,644)
PVA/1,0% 2H-MoS <sub>2</sub>	97,688 (± 3,019)	1,827 (± 0,029)	94,808 (± 14,134)
PVA/2,0% 2H-MoS <sub>2</sub>	88,445 (± 6,758)	1,635 (± 0,123)	54,120 (± 9,300)
PVA/3,0% 2H-MoS <sub>2</sub>	99,578 (± 2,788)	1,788 (± 0,101)	117,739 (± 22,908)
PVA/4,0% 2H-MoS <sub>2</sub>	89,727 (± 12,621)	1,549 (± 0,165)	99,201 (± 19,695)

Diante dos resultados de tensão máxima (Figura 25a), observa-se que para as amostras preparadas com pH alcalino ocorreu decréscimo desta propriedade, mais relevante a partir de 1% de sulfeto de molibdênio. Entretanto, para as amostras preparadas com a suspensão próxima da neutralidade os valores se mantiveram sem variação significativa. Tal fato pode ser positivo, pois com a adição da carga ocorre a manutenção desta propriedade do PVA e é possível que outras

propriedades interessantes sejam conferidas ao compósito. Sugere-se que este resultado possa ser atribuído à retirada dos resíduos contendo hidróxido de lítio da suspensão de sulfeto de molibdênio através da centrifugação. Valores de tensão máxima referentes ao processo físico não revelaram, de maneira geral, nenhuma mudança significativa em relação às amostras centrifugadas. Este resultado não era esperado, porém parece positivo, uma vez que misturando o 2H-MoS<sub>2</sub> ao polímero apenas por meio de uma mistura física já se obtém resultados mecanicamente interessantes. Este resultado pode ser atribuído a não amorfização do PVA, contribuindo para a manutenção da propriedade analisada do polímero, já que materiais mais cristalinos são mais rígidos e menos dúcteis. Além disso, deve-se considerar o efeito da adição do surfactante (SDS), que é um tensoativo potencialmente capaz de alterar as propriedades interfaciais das duas fases líquidas colocadas para interagir (a suspensão das partículas de 2H-MoS<sub>2</sub> e a suspensão do polímero). Este efeito sobre as propriedades do microcompósito ainda precisa ser estudado em maior profundidade, com a utilização de outras proporções do surfactante.

Diante dos resultados de módulo de Young (Figura 25b) para as amostras preparadas com a suspensão alcalina, constata-se um decréscimo desta propriedade, porém pouco significativo. Observa-se que a diminuição da cristalinidade, vista nos resultados de DSC (Figura 21a,b), acarreta um módulo de Young menor e uma maior mobilidade das cadeias. Para as amostras preparadas com pH próximo da neutralidade ocorreu um incremento da rigidez em relação ao PVA puro. Um decréscimo desta propriedade também foi observado para as amostras do processo físico.

Para as amostras preparadas com a solução alcalina com 3 e 4% de MoS<sub>2</sub> (Figura 25c), ocorreu o aumento da capacidade de alongamento da amostra em relação ao polímero puro. Sugere-se que tal fato esteja relacionado à diminuição da cristalinidade destes materiais, que foi observado nas análises por DSC. Já o aumento para as amostras preparadas com a suspensão alcalina é provavelmente devido à menor interação do MoS<sub>2</sub> com o PVA em função dos resíduos contendo lítio e também do efeito de plastificação da suspensão alcalina [42].

Houve um decréscimo desta propriedade (alongamento) para todas as concentrações de MoS<sub>2</sub> nas amostras preparadas com pH próximo da neutralidade. Tal resultado era esperado devido aos valores encontrados para as outras propriedades. Este comportamento é muito semelhante ao de filmes de PVA reforçado com grafeno [71]. No processo físico, foi observado também incremento desta propriedade nas concentrações de 3 e 4% de 2H-MoS<sub>2</sub> comparadas com as outras concentrações de MoS<sub>2</sub>; no entanto, comparando com o PVA puro não houve variação significativa.

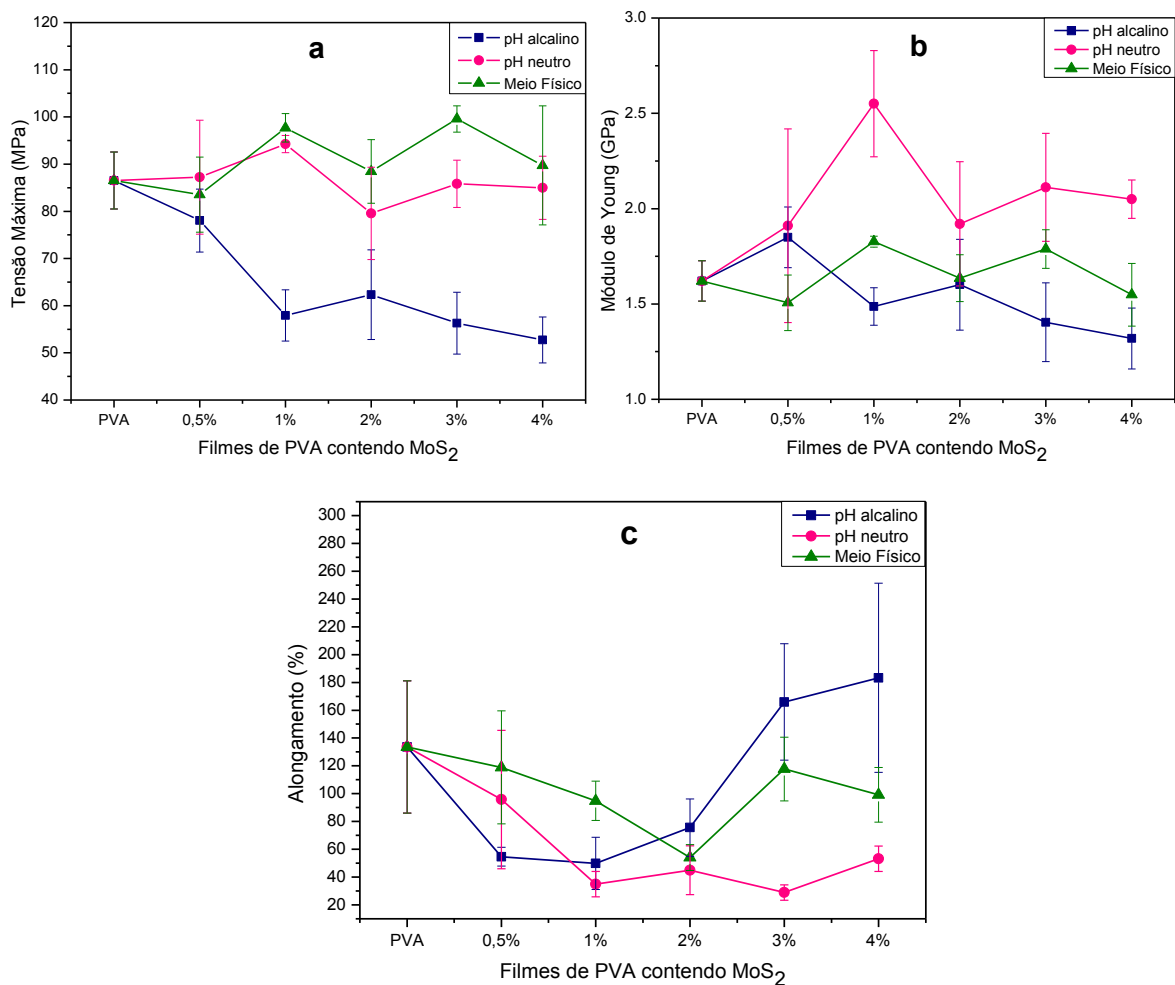


FIGURA 25 – ENSAIO DE RESISTÊNCIA À TRAÇÃO DOS FILMES DE PVA CONTENDO MoS<sub>2</sub>: a) TENSÃO MÁXIMA; b) MÓDULO DE YOUNG; c) ALONGAMENTO.

Comparando-se todos os filmes preparados a partir da mistura de PVA contendo MoS<sub>2</sub>, os resultados mostraram que os filmes do processo químico

preparadas com a suspensão com o pH próximo da neutralidade e do processo físico tendem aos melhores valores de tensão, quando comparados ao PVA puro. No que se refere ao módulo, as amostras com o pH próximo da neutralidade também tenderam aos maiores valores de módulo de Young diante todos os filmes analisados. Houve diminuição do alongamento de maneira geral, exceto para filmes de 3 e 4% de sulfeto de molibdênio para amostras preparadas com a solução alcalina.

## 5.8 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)

As fraturas do PVA e dos compósitos foram avaliadas por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) para permitir uma melhor compreensão das propriedades mecânicas destes materiais.

Só foi possível fazer imagens das amostras com aumento de até 10.000 vezes devido à deterioração das amostras pelo feixe de elétrons. Entretanto, durante a realização do ensaio, observou-se que as amostras com maiores concentrações de sulfeto de molibdênio apresentaram-se mais adequadas à obtenção de imagens com ampliações maiores. Este efeito pode estar relacionado à maior estabilidade térmica dessas amostras em função da maior concentração do  $\text{MoS}_2$ .

Verifica-se, diante das micrografias da superfície de fratura do PVA (Figura 26), que o polímero apresenta uma fratura homogênea com estruturas globulares em uma superfície relativamente lisa e compacta. Estas estruturas globulares podem ser atribuídas às regiões cristalinas do polímero.

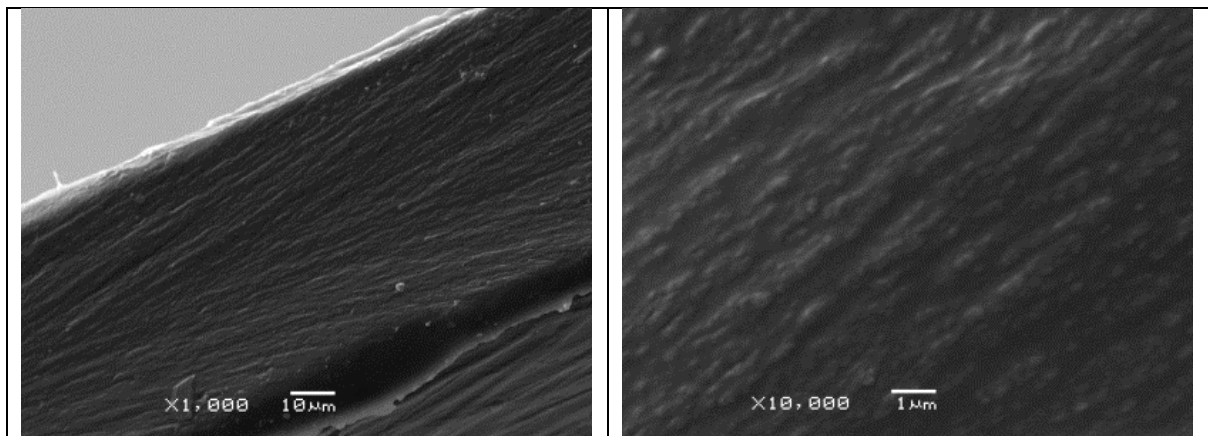


FIGURA 26 – IMAGENS DE MEV DO PVA PURO.



Comparando as amostras contendo sulfeto de molibdênio preparadas em suspensão alcalina (Figuras 27 e 28) ao PVA puro (Figura 26), observou-se uma superfície mais rugosa devido à cristalinidade reduzida do polímero quando adicionado o  $\text{MoS}_2$ , como visto no DSC.

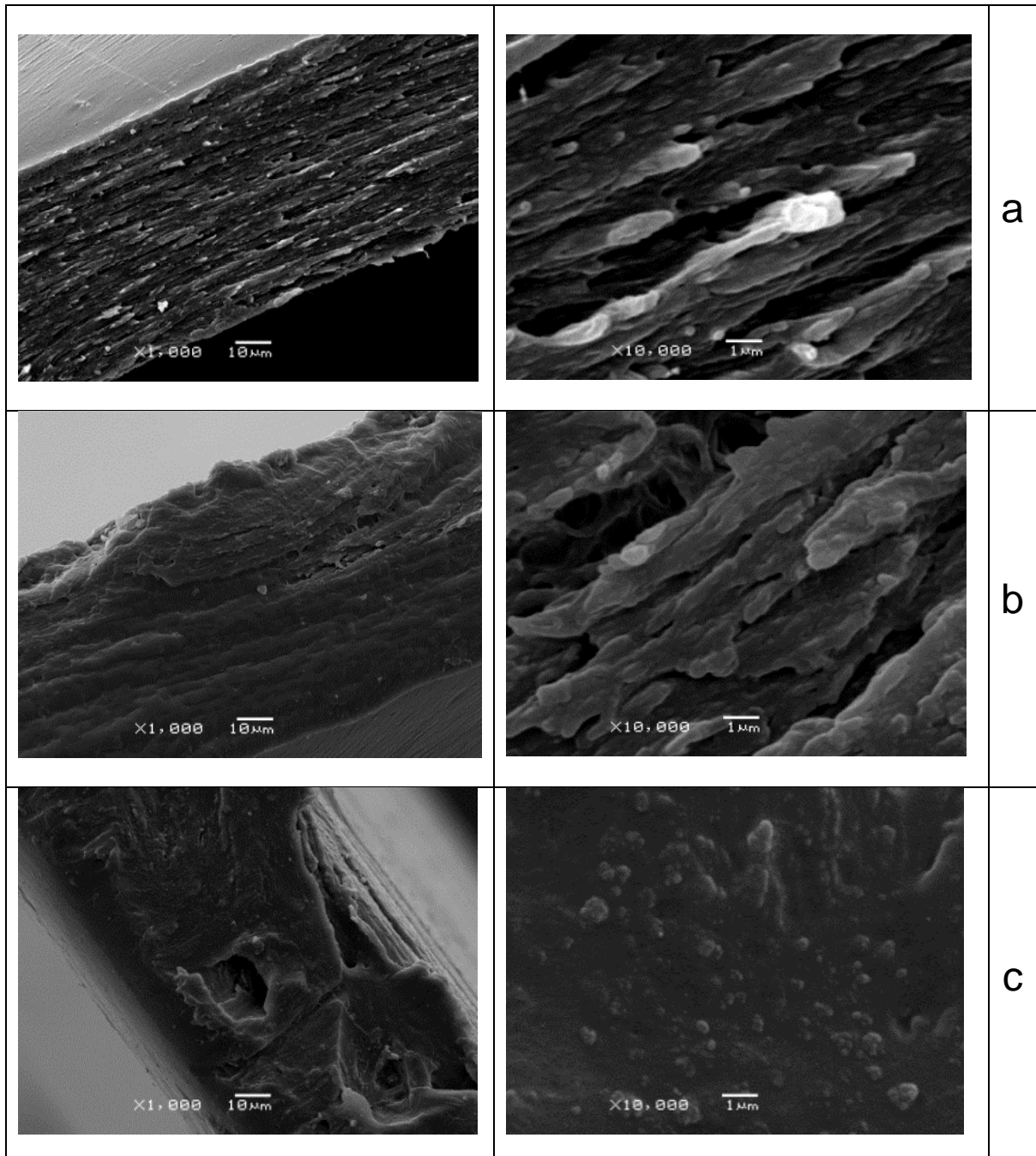


FIGURA 27 – IMAGENS DE MEV DAS FRATURAS APÓS ENSAIOS DE TRAÇÃO DOS NANOCOMPÓSITOS PREPARADOS COM A SUSPENSÃO ALCALINA: a) 0,5%  $\text{Li}_x(\text{H}_2\text{O})_y\text{MoS}_2$ ; b) 1,0%  $\text{Li}_x(\text{H}_2\text{O})_y\text{MoS}_2$ ; c) 2,0%  $\text{Li}_x(\text{H}_2\text{O})_y\text{MoS}_2$ .

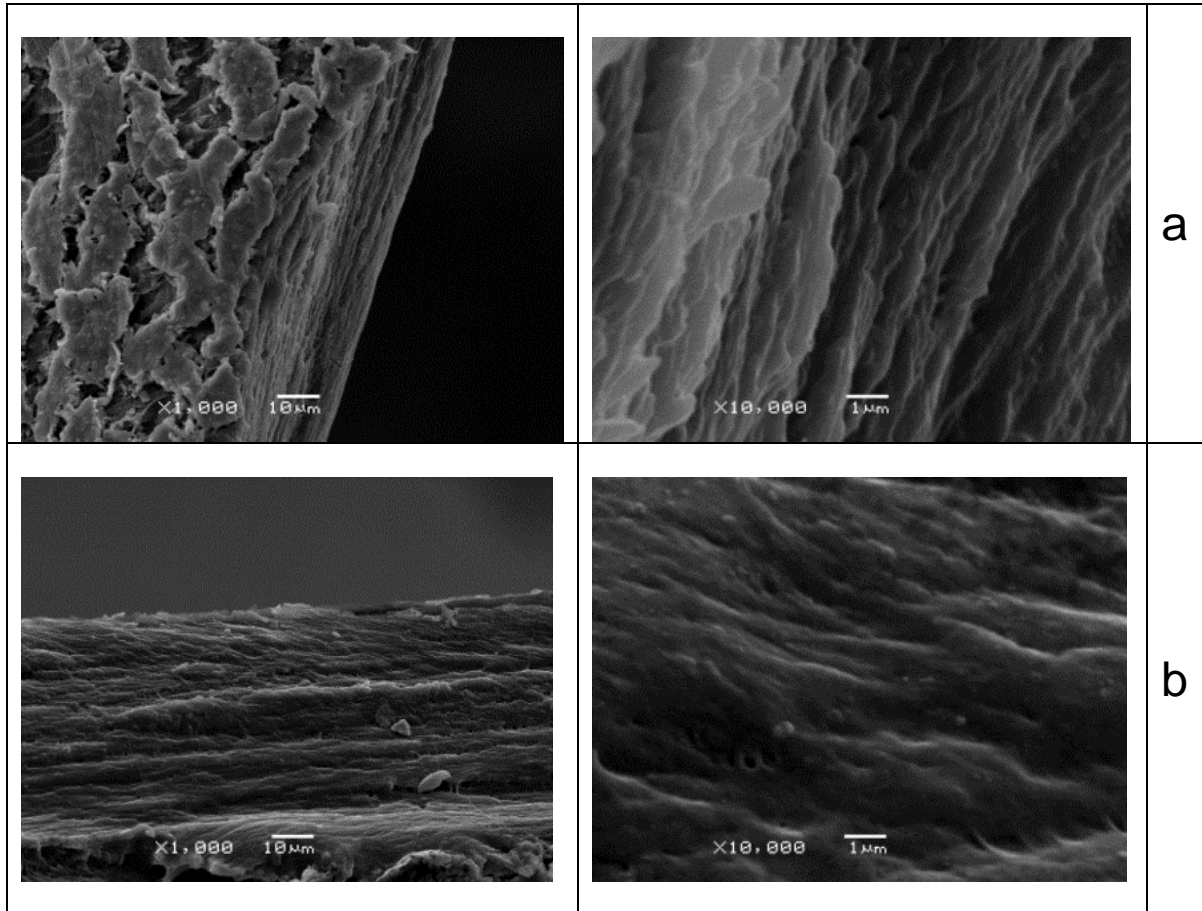


FIGURA 28 – IMAGENS DE MEV DAS FRATURAS APÓS ENSAIOS DE TRAÇÃO DOS NANOCOMPÓSITOS PREPARADOS COM A SUSPENSÃO ALCALINA: a) 3,0%  $\text{Li}_x(\text{H}_2\text{O})_y\text{MoS}_2$ ; b) 4,0%  $\text{Li}_x(\text{H}_2\text{O})_y\text{MoS}_2$ .

A mudança na morfologia dos nanocompósitos após ensaio mecânico em relação ao PVA puro se torna mais pronunciada com maiores concentrações do sulfeto. Isto é observado especialmente na Figura 29, nas amostras preparadas com pH próximo da neutralidade. Constatou-se que as fraturas são homogêneas em forma e tamanho e que se mantiveram em uma única direção (Figura 30), confirmando a dissipação homogênea da tensão aplicada durante o teste de tração. As imagens de MEV dos nanocompósitos com  $\text{MoS}_2$  se assemelham a resultados de estudos com combinações PVA/montmorilonita [72].

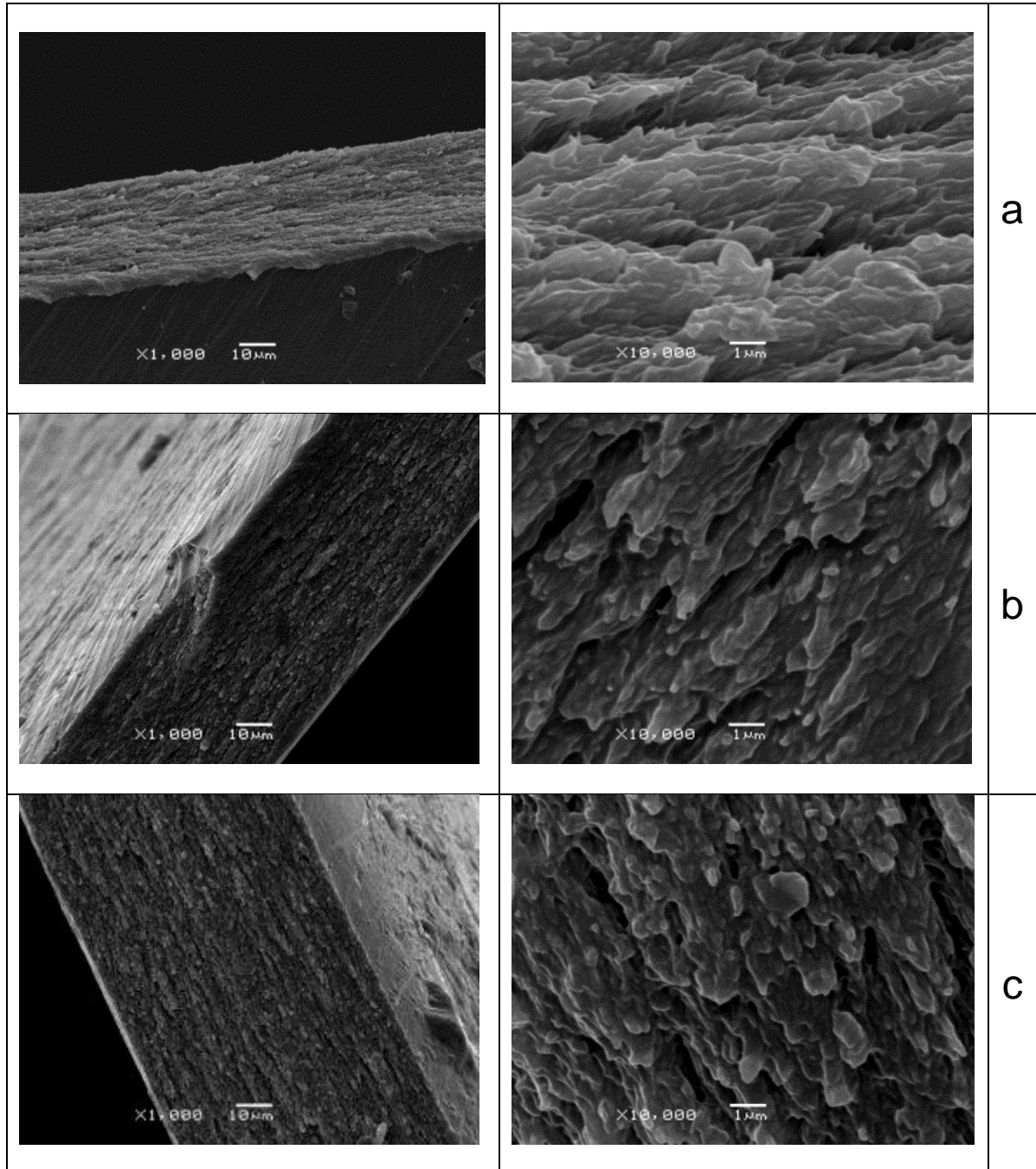


FIGURA 29 – IMAGENS DE MEV DAS FRATURAS APÓS ENSAIOS DE TRAÇÃO DOS NANOCOMPÓSITOS PREPARADOS COM A SUSPENSÃO COM pH NEUTRO: a) 0,5%  $\text{Li}_x(\text{H}_2\text{O})_y\text{MoS}_2$ ; b) 1,0%  $\text{Li}_x(\text{H}_2\text{O})_y\text{MoS}_2$ ; c) 2,0%  $\text{Li}_x(\text{H}_2\text{O})_y\text{MoS}_2$ .

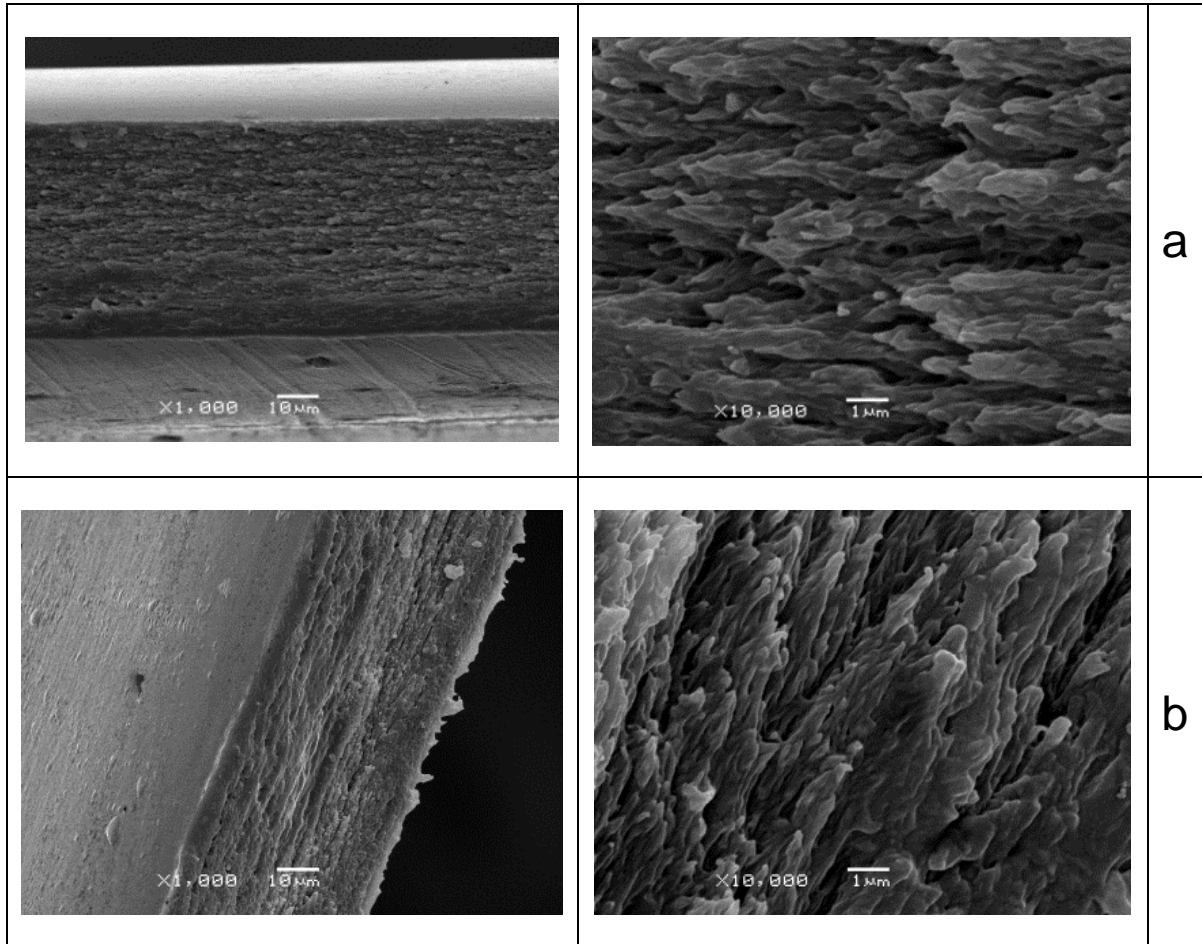


FIGURA 30 – IMAGENS DE MEV DAS FRATURAS APÓS ENSAIOS DE TRAÇÃO DOS NANOCOMPÓSITOS PREPARADOS COM A SUSPENSÃO COM pH NEUTRO: a) 3,0%  $\text{Li}_x(\text{H}_2\text{O})_y\text{MoS}_2$ ; b) 4,0%  $\text{Li}_x(\text{H}_2\text{O})_y\text{MoS}_2$ .

Imagens de MEV dos filmes fraturados preparados pelo método físico não se apresentaram como as imagens das Figuras 26-30.

Na Figura 31, foram identificadas fraturas que não se mantiveram em uma única direção, o que pode ser associado a uma distribuição menos homogênea da carga. Verificou-se que o filme com 4% de  $\text{MoS}_2$  preparado pelo processo físico apresentou “*pullout*”, ou seja, espaços vazios deixados pela carga que se destacou da matriz polimérica. A Figura 32b se assemelha a estudos de MEV de PVA/montmorilonita organofílica que apresentaram vazios provavelmente pela aglomeração de partículas do argilomineral [33].

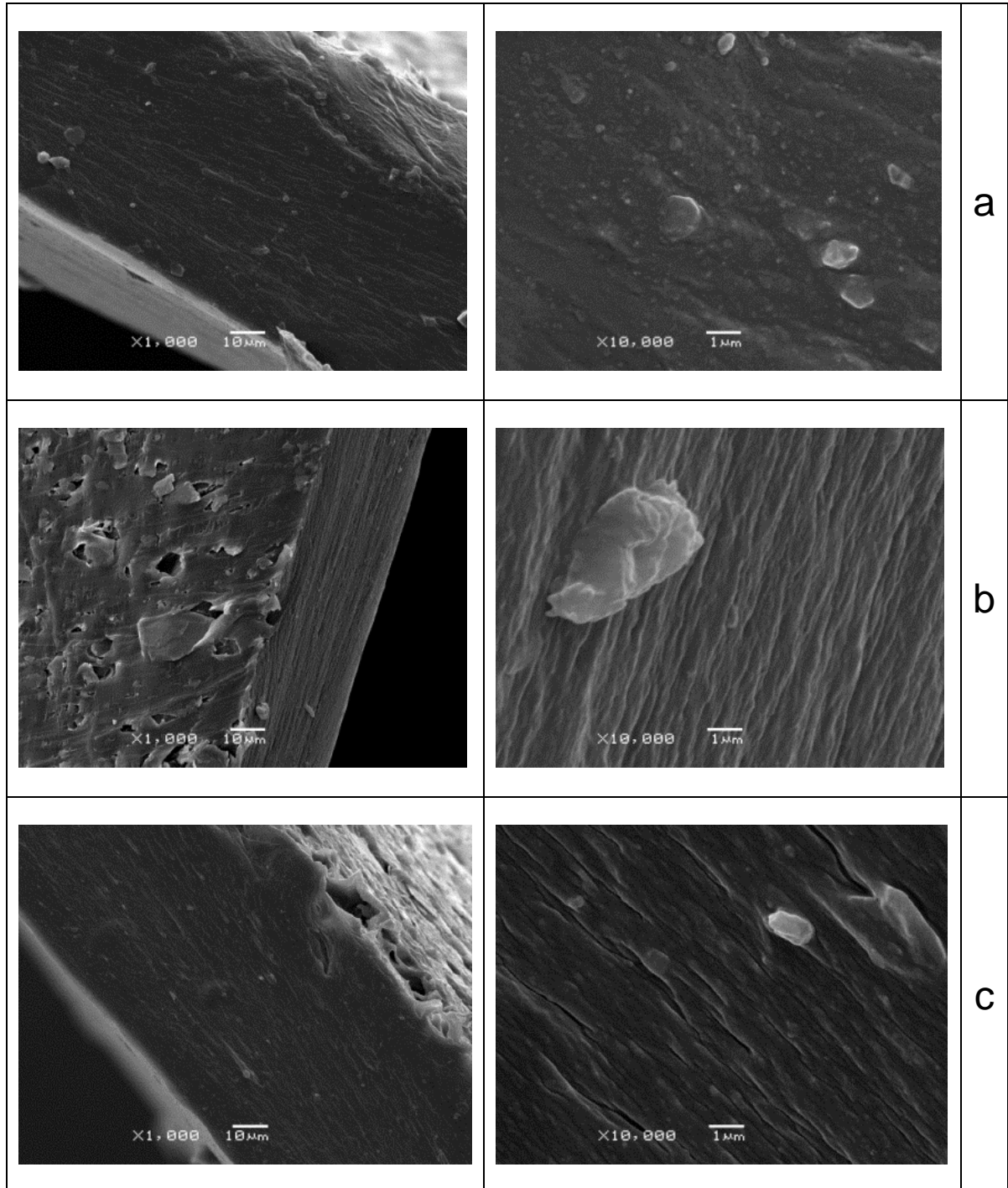


FIGURA 31 – IMAGENS DE MEV DAS FRATURAS APÓS ENSAIOS DE TRAÇÃO DOS FILMES PREPARADOS PELO PROCESSO FÍSICO: a) 0,5% 2H-MoS<sub>2</sub>; b) 1,0% 2H-MoS<sub>2</sub>; c) 2,0% 2H-MoS<sub>2</sub>.

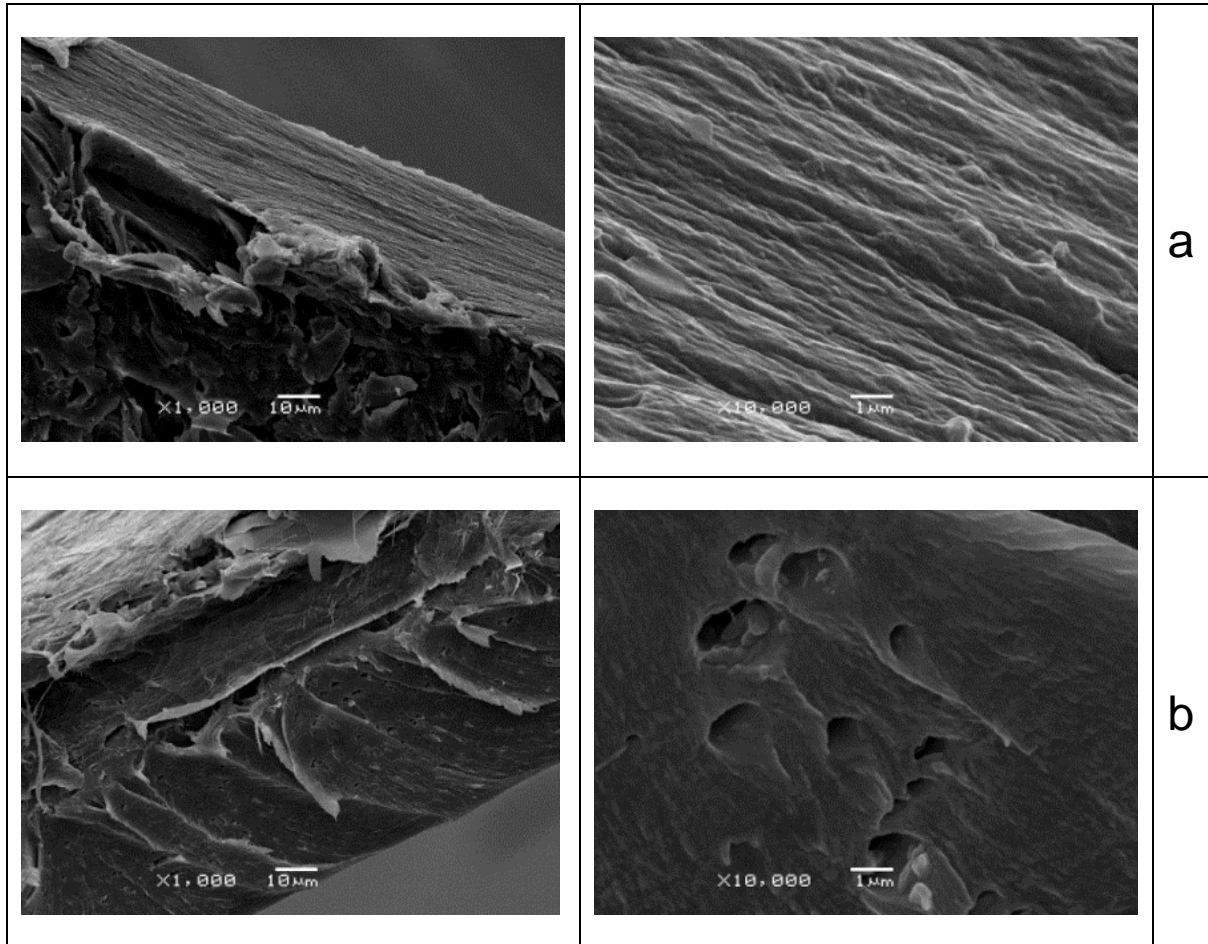


FIGURA 32 – IMAGENS DE MEV DAS FRATURAS APÓS ENSAIOS DE TRAÇÃO DOS FILMES PREPARADOS PELO PROCESSO FÍSICO: a) 3,0% 2H-MoS<sub>2</sub>; b) 4,0% 2H-MoS<sub>2</sub>.

## 6 CONCLUSÕES

Diante dos resultados obtidos por meio dos experimentos e análises realizados neste trabalho, foi possível obter a intercalação de cátions de lítio entre as lamelas de 2H-MoS<sub>2</sub> pelo uso do método de intercalação com n-butil-lítio. Em seguida, por meio de esfoliação em água e posterior centrifugação da suspensão foi possível obter a esfoliação do 2H-MoS<sub>2</sub>.

Através do método de obtenção de filmes por evaporação de solvente, “*casting*” úmido, foram obtidos filmes poliméricos, destacando-se que para o método químico de preparação da suspensão foi possível obter filmes mais homogêneos.

Para as amostras de sulfeto preparadas com suspensão próxima da neutralidade não ocorreu o empilhamento do 2H-MoS<sub>2</sub>, nem mesmo após a secagem dos filmes. As medidas dos espectros Raman também confirmaram a esfoliação das amostras preparadas com pH neutro.

As propriedades de tensão máxima de tração e do módulo de Young foram melhoradas nestas amostras, enquanto ocorreu a diminuição do alongamento em comparação com os valores do PVA puro. Isso provavelmente se deve à boa interação sulfeto/polímero, o que impede o reordenamento das lamelas individuais.

Os picos basais observados nas análises por DRXP em 7,9° (11,2 Å) para o sulfeto em condições alcalinas podem ser atribuídos à intercalação de lítio hidratado devido ao número de lamelas empilhadas ser muito pequeno, como observado por microscopia Raman. As propriedades mecânicas apresentadas por estes filmes foram inferiores às do filme de PVA puro; sugere-se assim uma interação fraca sulfeto/PVA e um efeito de plastificação da solução alcalina.

O método físico com o uso de um surfactante, por sua vez, não foi suficiente para promover a esfoliação, somente uma delaminação parcial, gerando cristais menores, porém com a mesma estrutura do composto original.

## 7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Caracterizar os filmes por métodos elétricos, eletroquímicos e magnéticos.

Verificar uma metodologia que possibilite a utilização de maiores proporções do agente de carga, como por exemplo, o processamento de materiais por injeção.

Trocar o íon lítio intercalado por cátions orgânicos derivados de aminas e utilizar os materiais hidrofóbicos assim obtidos como carga em polímeros hidrofóbicos.

Aplicar a metodologia descrita no presente trabalho a outros nanocompósitos de polímero/compostos lamelares.



## REFERÊNCIAS

- [1] ESTEVES, A. C. C.; BARROS-TIMMONS, A.; TRINDADE, T. Nanocompósitos de matriz polimérica: estratégias de síntese de materiais híbridos. **Química Nova**, v. 27, p. 798-806, 2004.
- [2] BOGUE, R. Nanocomposites: a review of technology and applications. **Assembly Automation**, v. 31, n. 2, p. 106-112, 2011.
- [3] WYPYCH, F.; SEEFELD, N. Preparação de nanocompósitos através do encapsulamento de polímeros condutores em 2H-MoS<sub>2</sub> e 1T-TiS<sub>2</sub>. **Química Nova**, v. 20, n. 4, p. 356-360, 1997.
- [4] REMMERT, P.; FISCHER, E.; HUMMEL, H. Investigations on phases in the systems 2Ha-TaS<sub>2</sub>-2HC-MoS<sub>2</sub>. **Zeitschrift für Naturforschung**, v. 49, n. 9, p. 1175-1178, 1994.
- [5] WYPYCH, F.; SCHÖLLHORN, R. 1T-MoS<sub>2</sub>, a new metallic modification of molybdenum disulfide. **Journal of the Chemical Society, Chemical Communications**, v. 1, p. 1386-1388, 1992.
- [6] WYPYCH, F. Dissulfeto de molibdênio, um material multifuncional e surpreendente. **Química Nova**, v. 25, n. 1, p. 83-88, 2002.
- [7] ZAINA, N. A. M.; SUHAIMIB, M. S.; IDRIS A. Hydrolysis of liquid pineapple waste by invertase immobilized in PVA-alginate matrix. **Biochemical Engineering Journal**, v. 50, p. 83-89, 2010.
- [8] MATSUMURA, S.; TOMIZAWA, N.; TOKI, A.; NISHIKAWA, K.; TOSHIMA, K. Novel Poly(vinyl alcohol)-Degrading Enzyme and the Degradation Mechanism. **Macromolecules**, v. 32, p. 7753-7761, 1999.
- [9] MARIA, T. M. C.; DE CARVALHO, R. A.; SOBRAL, P. J. A.; HABITANTE, A. M. B. Q.; SOLORZA-FERIA, J. The effect of the degree of hydrolysis of the PVA and the plasticizer concentration on the color, opacity, and thermal and mechanical properties of films based on PVA and gelatin blends. **Journal of Food Engineering**, v. 87, p. 191-199, 2008.
- [10] MATTHEWS, F. L. RAWLINGS, L. D. **Composite Materials: Engineering and Science**: Woodhead Publishing and CRC Press LLC, 1999.
- [11] ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE MATERIAIS COMPÓSITOS (ABMACO). **Compósitos 2 Tecnologia de processos**: ABMACO, 2009.
- [12] CALLISTER WILLIAM D. Jr. **Ciência e Engenharia dos Materiais: Uma Introdução**: 5ª edição. Rio de Janeiro, LTC, 2008.

- [13] DE PAOLI, M-A. **Degradação e Estabilização de Polímeros**: ChemKeys, 2ª versão on-line, 2008.
- [14] SEVER, K.; SARIKANATB, M.; SEKIC, Y.; ERKAND, G.; ERDOGAND, U. H.; SECKIN, E. Surface treatments of jute fabric: The influence of surface characteristics on jute fabrics and mechanical properties of jute/polyester composites. **Industrial Crops and Products**, v. 35, p. 22–30, 2012.
- [15] BATISTA, K. C.; SILVA D. A. K.; COELHO, L. A. F.; PEZZIN, S. H.; PEZZIN A. P. T. Soil Biodegradation of PHBV/Peach Palm Particles Biocomposites. **Journal Polymer Environmental**, v. 18, n. 3, p. 155-450, 2010.
- [16] CALLISTER WILLIAM D. Jr. **Ciência e Engenharia de Materiais: Uma Introdução**: 5ª edição, Rio de Janeiro, LTC, 2002.
- [17] CAMARGO, P. H. C.; SATYANARAYANA, K. G.; WYPYCH, F. Nanocomposites: Synthesis, Structure, Properties and New Application Opportunities. **Materials Research**, v. 12, n. 1, p. 1-39, 2009.
- [18] ROY, R.; ROY R. A.; ROY D. M. Alternative perspectives on “quasi-crystallinity”: non-uniformity and nanocomposites. **Materials Letters**, v. 4, n. 8-9, p. 323-328, 1986.
- [19] KUMAR, A. P.; DEPAN, D.; TOMER, N. S.; SINGH, R. P. Nanoscale particles for polymer degradation and stabilization—Trends and future perspectives. **Progress in Polymer Science**, vol. 34, p. 479–515, 2009.
- [20] WAGNER, D.; VAIA, R. Nanocomposites: issues at the interface. **Materials Today**, 2004.
- [21] THE ROYAL SOCIETY & THE ROYAL ACADEMY OF ENGINEERING. **Nanoscience and nanotechnologies: opportunities and uncertainties**, Londres, p. 7, 2004.
- [22] CARVALHO, HUDSON WALLACE PEREIRA DE. **O papel da argila na estabilização térmica de nanocompósitos: um estudo da ordem local e a média distância**. Tese de Doutorado. Araraquara: Universidade Estadual Paulista, 2012.
- [23] SMITH, A. M.; NIE, S. Semiconductor Nanocrystals: Structure, Properties, and Band Gap Engineering. **Accounts of chemical research**, v. 43, n 2, p. 190-200, 2010.
- [24] ALIVISATOS, A. P. Semiconductor Clusters, Nanocrystals, and Quantum Dots. **Science, New Series**, v. 271, n. 5251, p. 933-937, 1996.
- [25] YU, P. Y.; CARDONA, M. **Fundamentals of Semiconductors Physics and Materials Properties**: 4ª edição. Springer Heidelberg Dordrecht London New York, 2010.

- [26] SCHMID, G. Large Clusters and Colloids. Metals In the Embryonic State. **Chemical Reviews**, v. 92, n. 8, p. 1709-1727, 1992.
- [27] WYPYCH, F.; SATYANARAYANA, K. G. Functionalization of single layers and nanofibers: a new strategy to produce polymer nanocomposites with optimized properties. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 285, p. 532–543, 2005.
- [28] ALEXANDRE, M.; DUBOIS, P. Polymer-layered silicate nanocomposites: preparation, properties and uses of a new class of materials. **Materials Science and Engineering**, v. 28, p. 1-63, 2000.
- [29] ARANHA, I. B.; LUCAS E.F. Poli(Álcool Vinílico) modificado com cadeias hidrocarbônicas: avaliação do balanço hidrófilo/lipófilo. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 11, p. 174-181, 2001.
- [30] MARTEN, F. L. “**Vinyl alcohol polymers**”: Encyclopedia of Polymer Science and Engineering, v. 17, H. F. Mark, N. M. Bikales, C. G. Overberger & G. Menges (eds.), John-Wiley, New York, 1985.
- [31] CHIELLINI, E.; CORTI, A.; D’ANTONE, S.; SOLARO, R. Biodegradation of poly (vinyl alcohol) based materials. **Prog. Polymer Science**, v. 28, p. 963–1014, 2003.
- [32] WANG, T.; MAHIR, T.; SUNDARAM, G. Selected properties of pH-sensitive, biodegradable chitosan-poly(vinylalcohol) hydrogel. **Polymer Internacional**, v. 53, p. 911-918, 2004.
- [33] CHANG, J.-H.; JANG, T.-G.; IHN, K. J.; LEE, W.-K.; SUR, G. S. Poly(vinyl alcohol) nanocomposites with different clays: Pristine clays and organoclays. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 90, p. 3208-3214, 2003.
- [34] GUERRINI, M. L.; BRANCIFORTI, M. C.; BRETAS, R. E. S.; OLIVEIRA, M. P. Eletrofiação do poli(álcool vinílico) via solução aquosa. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 16, p. 286-293, 2006.
- [35] MARANGONI, R. **Materiais multifuncionais obtidos a partir da intercalação de corantes aniônicos em hidróxidos duplos e hidroxissais lamelares e dispersos em polímeros**. Tese de doutorado. Curitiba: Universidade Federal do Paraná, 2009.
- [36] TAKASU, A.; AOI, K.; TSUCHIYA, M.; OKADA, M. New Chitin-Based Polymer Hybrids, 4: Soil Burial Degradation Behavior of Poly(vinyl alcohol)/Chitin Derivative Miscible Blends. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 73, p. 1171–1179, 1999.
- [37] ROSA, D.S.; CHUI, Q.S.H.; FILHO, R.P.; AGNELLI, J.A.M. Avaliação da biodegradação de poli( $\beta$ -hidroxibutirato), poli( $\beta$ -hidroxibutirato-co-valerato) e poli( $\epsilon$ -caprolactona) em solo compostado. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 12, p. 311-317, 2002.

- [38] VOGELSANGER JR, N.; FURLAN, S.A; SCHNEIDER, A.L.S.; PIRES, A.T.N.; PEZZIN, S.H.; PEZZIN, A.P.T. Filmes de P(3HB) e PCL: acompanhamento da biodegradação em solo por propriedades térmicas e morfológicas. **Revista Matéria**, v. 9, p. 370-377, 2004.
- [39] GARCIA, M.C.F. **Proposta de um processo de extração de poli(3-hidroxi-butirato) produzido por *Cupriavidus necator* e seu efeito sobre as características do polímero**. Dissertação de Mestrado. Florianópolis: Universidade Federal de Santa, 2006.
- [40] NORD, F. F. Dehydrogenation activity of *Fusarium lini* B. **Naturwissenschaften**, v. 24, p. 763, 1936.
- [41] SANTOS, J. C. da C. **“Síntese e Caracterização de Nanocompósitos PVA/Nanotubos de Carbono para Potencial Aplicação Biomédica”**. Dissertação de Mestrado. Belo Horizonte: Escola de Engenharia da UFMG: Metalúrgica e Materiais da Universidade Federal de Minas Gerais, 2011.
- [42] DA SILVA, M. L. N.; MARANGONI, R.; CURSINO, A. C. T.; SCHREINER, W. H.; WYPYCH, F. Colorful and transparent poly(vinyl alcohol) composite films filled with layered zinc hydroxide salts, intercalated with anionic orange azo dyes (methyl orange and orange II). **Materials Chemistry and Physics**, v. 134, n. 1, p. 392-398, 2012.
- [43] GUIMARÃES, J. L.; MARANGONI R., RAMOS, L. P.; WYPYCH, F. Covalent Grafting of ethylene glycol into the Zn-Al-CO<sub>3</sub> layered double hydroxide. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 227, n. 2, p. 445-451, 2000.
- [44] WYPYCH, F.; BUBNIAK, G. A., HALMA, M., NAKAGAKI, S. Exfoliation and immobilization of anionic iron porphyrin in layered double hydroxides. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 264, n. 1, p. 203-207, 2003.
- [45] COLEMAN, J. N.; LOTYA, M.; O'NEILL, A.; BERGIN S. D.; KING, P. J.; KHAN, U.; YOUNG, K.; GAUCHER, A.; DE, S.; SMITH, R. J.; SHVETS, I. V.; ARORA, S. K.; STANTON, G.; KIM, H.; LEE, K.; KIM, G. T.; DUESBERG, G. S.; HALLAM, T.; BOLAND, J. J.; WANG, J. J.; DONEGAN, J. F.; GRUNLAN, J. C.; MORIARTY, G.; SHMELIOV, A.; NICHOLLS, R. J.; PERKINS, J. M.; GRIEVESON, E. M.; THEUWISSEN, K.; MCCOMB, D. W.; NELLIST, P. D.; NICOLOSI, V. Two-Dimensional Nanosheets Produced by Liquid Exfoliation of Layered Materials. **Science**, v. 331, n. 6017, p. 568-571, 2011.
- [46] MIHARU E.; MARK, S. A.; HEMANT P. Y.; THOMAS E. M. Anisotropic Alignment of Lamellar Potassium Hexaniobate Microcrystals and Nanoscrolls em um campo magnéticoestático in a Static Magnetic Field. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 112, p. 11280–11285, 2008.

- [47] CHRISAFIS, K.; ZAMANI, M.; KAMBAS, K.; STOEMENOS, J.; ECONOMOU, N. A.; SAMARAS, I.; JULIEN, C. Structural studies of MoS<sub>2</sub> intercalated by lithium. **Materials Science and Engineering: B**, v. 3, p. 145-151, 1989.
- [48] DICKINSON, R. G.; PAULING, L. The Crystal Structure of Molybdenite. **Journal of the American Chemical Society**, v. 45, n. 6, p. 1466-1471 1923.
- [49] RAMANA, C. V.; BECKER, U.; SHUTTHANANDAN, V.; JULIEN, C. M. Oxidation and metal-insertion in molybdenite surfaces: evaluation of charge-transfer mechanisms and dynamics. **Geochemical Transactions**, v. 9, p. 1-8, 2008.
- [50] LEE, C.; YAN, H.; BRUS, L. E.; HEINZ, T. F.; HONE, J.; RYU, S. Anomalous Lattice Vibrations of Single and Few-Layer MoS<sub>2</sub>. **ACS Nano**, v. 4, n. 5, p. 2695-2700, 2010.
- [51] YANG, J.; PARAKASH, B.; HARDELL, J.; FANG, Q. Tribological properties of transition metal di-chalcogenide based lubricant coatings. **Frontiers Materials Science**, v. 6, n. 2, p. 116–127, 2012.
- [52] JOENSEN, P.; FRINDT, R. F.; MORRISON, S. R. Single-layer MoS<sub>2</sub>. **Materials Research Bulletin**, v. 21, p. 457-461, 1986.
- [53] JOENSEN, P.; CROZIER, E. D.; ALBERDING, N.; FRINDT, R.F. A study of single-layer and restacked MoS<sub>2</sub> by X-ray diffraction and X-ray absorption spectroscopy. **Journal of Physics C: Solid State Physics**, v. 20, p. 4043, 1987.
- [54] WANG, T.; LIU, W.; TIAN, J. Preparation and characterization of gold/poly(vinylalcohol)/MoS<sub>2</sub> intercalation nanocomposite. **Journal of Materials Science Materials Electronics**, v.15, p. 435-438, 2004.
- [55] XIAO, J.; CHOI, D.; COSIMBESCU, L.; KOECH, P.; LIU, J.; LEMMON, J. P. Exfoliated MoS<sub>2</sub> Nanocomposite as an Anode Material for Lithium Ion Batteries. **Chemistry of Materials**, v. 22, p. 4522–4524, 2010.
- [56] KIRMAYER, S.; AHARON, E.; DOVGOLEVSKY, E.; KALINA, M.; FREY, G. L. Self-assembled lamellar MoS<sub>2</sub>, SnS<sub>2</sub> and SiO<sub>2</sub> semiconducting polymer nanocomposites. **Philosophical Transactions of the Royal Society A**, v. 365, p. 1489–1508, 2007.
- [57] SANTA ANA, M. A.; BENAVENTE, M.; PÁEZA, J.; GONZÁLEZA, G. Intercalation of Lithium and Donor Species in Layered Transition Metal Oxides and Sulfides. Environment Effects on Lithium Diffusivity. **Boletim da Sociedade Chilena de Química**, v. 45, n. 3, p. 491-498, 2000.
- [58] BENAVENTE, E.; GONTILEZ, G. Microwave activated lithium intercalation in transition metal sulfides. **Materials Research Bulletin**, v. 32, n. 6, p. 709-717, 1997.

- [59] WANG, J.; HU, K. H.; XU, Y. F.; HU, X. G. Structural, Thermal, and Tribological Properties of Intercalated Polyoxymethylene/Molybdenum Disulfide Nanocomposites. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 110, p. 91–96, 2008.
- [60] NAFFAKH, M.; MARCO, C.; GÓMEZ-FATOU, M. A. Isothermal Crystallization Kinetics of Novel Isotactic Polypropylene/MoS<sub>2</sub> Inorganic Nanotube Nanocomposites. **Journal Physical Chemistry B**, v. 115, p. 2248–2255, 2011.
- [61] SMITH, R. J.; KING, P. J.; LOTYA, M.; WIRTZ, C.; KHAN, U.; DE, S.; O'NEILL, A.; DUESBERG, G. S.; GRUNLAN, J. C.; MORIARTY, G.; CHEN, J.; WANG, J.; MINETT A. I.; NICOLOSI, V.; COLEMAN, J. N. Large-Scale Exfoliation of Inorganic Layered Compounds in Aqueous Surfactant Solutions. **Advanced Materials**, v. 23, p. 3944–3948, 2011.
- [62] MELO JR., M. A.; SANTOS, L. S. S.; GONÇALVES, M. NOGUEIRA A. Preparação de nanopartículas de prata e ouro: um método simples para a introdução da nanociência em laboratório de ensino. **Química Nova**, v. 35, n. 9, p. 1872-1878, 2012.
- [63] KUMAR, M.; VARSHNEY, L.; FRANCIS, S. Radiolytic formation of Ag clusters in aqueous polyvinylalcohol solution and hydrogel matrix. **Radiation Physics and Chemistry**, v. 73, p. 21–27, 2005.
- [64] RICCIARDI, R.; AURIEMMA, F.; ROSA, C.; LAUPRÊTRE, F. X-ray diffraction analysis of poly(vinyl alcohol) hydrogels, obtained by freezing and thawing techniques. **Macromolecules**, v. 37, n. 5, p. 1921-1927, 2004.
- [65] RAY, S. S.; OKAMOTO, M. Polymer/layered silicate nanocomposites: a review from preparation to processing. **Progress in Polymer Science**, v. 28, p. 1539–1641, 2003.
- [66] CULLITY, B. D. **Elements of X-Ray Diffraction**: Addison-Wesley Publishing Company, 1978.
- [67] RAY, S. S.; YAMADAB, K.; OKAMOTO, M.; UEDA, K. New polylactide-layered silicate nanocomposites. 2 Concurrent improvements of materials properties, biodegradability and melt rheology. **Polymer**, v. 44, p. 857-866, 2003.
- [68] Holland, B. J.; Hay, J. N. The thermal degradation of poly(vinyl alcohol). **Polymer**, v. 42, p. 6775-6783, 2001.
- [69] EL-HEFIAN, E. A.; NASEF, M. M; YAHAYA, A. H. Preparation and Characterization of Chitosan/Poly(Vinyl Alcohol) Blended Films: Mechanical, Thermal and Surface Investigations. **E-Journal of Chemistry**, v. 8, p. 91-96, 2011.
- [70] L AGRAWAL, S.; AWADHIA, S. DSC and conductivity studies on PVA based proton conducting gel electrolytes. **Bulletin of Materials Science**, v. 27, n. 6, p. 523–527, 2004.

[71] YANG, X.; LI, L.; SHANG, S.; TAO, X. Synthesis and characterization of layer-aligned poly(vinyl alcohol)/graphene nanocomposites. **Polymer**, v. 51, p. 3431-3435, 2010.

[72] PODSIADLO, P.; KAUSHIK, A. K.; ARRUDA, E. M.; WAAS, A. M.; SHIM, B. S.; XU, J.; NANDIVADA, H.; PUMPLIN, B. G.; LAHANN, J.; RAMAMOORTHY, A.; KOTOV, N.A. Ultrastrong and Stiff Layered Polymer Nanocomposites. **Science**, v. 318, p. 80-83, 2007.

## ANEXO

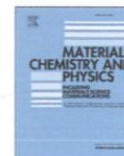
Produção Científica – Artigo publicado.

Materials Chemistry and Physics 137 (2013) 764–771



Contents lists available at SciVerse ScienceDirect

Materials Chemistry and Physics

journal homepage: [www.elsevier.com/locate/matchemphys](http://www.elsevier.com/locate/matchemphys)

## Poly(vinyl alcohol) nanocomposite films containing chemically exfoliated molybdenum disulfide

Ketlin Cristine Batista Mancinelli<sup>a</sup>, Fabio da Silva Lisboa<sup>a</sup>, Jaisa Fernandes Soares<sup>b</sup>,  
Sonia Faria Zawadzki<sup>c</sup>, Fernando Wypych<sup>a,\*</sup>

<sup>a</sup>Centro de Pesquisa em Química Aplicada – CEPESQ, Laboratório de Química de Materiais Avançados, Universidade Federal do Paraná, Departamento de Química, Caixa Postal 19081, 81531-980 Curitiba, PR, Brazil

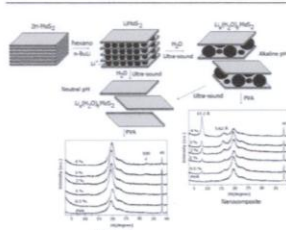
<sup>b</sup>Laboratório de Química Biotinorgânica, Universidade Federal do Paraná, Departamento de Química, Caixa Postal 19081, 81531-980 Curitiba, PR, Brazil

<sup>c</sup>Laboratório de Polímeros Sintéticos, Universidade Federal do Paraná, Departamento de Química, Caixa Postal 19081, 81531-980 Curitiba, PR, Brazil

### HIGHLIGHTS

- Molybdenum disulfide (2H-MoS<sub>2</sub>) was chemically exfoliated in water.
- MoS<sub>2</sub> single-layer suspension was used as filler for poly(vinyl alcohol) films.
- Increased MoS<sub>2</sub> content diminished the crystallinity of the polymer.
- Enhanced mechanical properties were obtained with intermediate filler content.

### GRAPHICAL ABSTRACT



### ARTICLE INFO

#### Article history:

Received 3 July 2012  
Received in revised form  
28 August 2012  
Accepted 22 September 2012

#### Keywords:

Composite materials  
Chalcogenides  
Electron microscopy (SEM)  
Thermal properties  
Mechanical properties

### ABSTRACT

Molybdenum disulfide (2H-MoS<sub>2</sub>) was exfoliated in water after reaction with *n*-butyl-lithium. Using either alkaline or neutral conditions, different amounts of the resulting single-layer suspension were employed as filler for the production of poly(vinyl alcohol) films containing distinct disulfide contents. These nanocomposite films were obtained by wet casting and were further characterized by powder X-ray diffraction (XRD), differential scanning calorimetry (DSC), and Fourier transform infrared (FTIR) and Raman spectroscopies. The mechanical properties of the films were also evaluated. Characterization studies revealed the attainment of homogeneous nanocomposite films in both alkaline and neutral conditions, indicating good distribution and interaction of the hydrophilic filler with the poly-hydroxylated polymer. Improved Young's (tensile) modulus (+57%) and tensile strength (+9%) as well as reduced elongation (−78%) were achieved only when the neutral suspension of single layers was utilized. Increased MoS<sub>2</sub> content diminished the crystallinity of the polymer, while enhanced mechanical properties were obtained in the presence of intermediate filler content (around 1 wt%).

© 2012 Elsevier B.V. All rights reserved.

### 1. Introduction

Polymer matrix nanocomposites are a recently developed class of materials with potential application in high-performance

devices. These nanocomposites have been traditionally produced using nanometric 2:1 clay minerals as fillers [1]. Compared to the pure polymer, these materials have been shown to display several enhanced properties in the presence of low nanoparticle content (normally less than 5% by weight).

Crystalline MoS<sub>2</sub> occurs in three polytypic modifications, namely 1T, 2H, and 3R, where the number indicates the number of layers per unit cell and the letters correspond to the crystal system

\* Corresponding author. Tel.: +55 41 3361 3473; fax: +55 41 3361 3186.  
E-mail address: [wypych@ufpr.br](mailto:wypych@ufpr.br) (F. Wypych).