

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
CENTRO DE CIÊNCIAS E TECNOLOGIAS PARA A SUSTENTABILIDADE-CCTS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA DOS MATERIAIS

THAIS MOTA DE SOUZA

**OBTENÇÃO DE COMPÓSITOS MoS_2 / MoO_3 APLICADOS NA REMOÇÃO DE
COMPOSTOS CATIÔNICOS VIA ADSORÇÃO**

SOROCABA / SP

2022

THAIS MOTA DE SOUZA

**OBTENÇÃO DE COMPÓSITOS $\text{MoS}_2/\text{MoO}_3$ APLICADOS NA REMOÇÃO DE
COMPOSTOS CATIÔNICOS VIA ADSORÇÃO**

Dissertação apresentada como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Ciência dos Materiais pela Universidade Federal de São Carlos - Campus Sorocaba. Área de concentração Nanociência e Nanotecnologia de Materiais.

Orientador: Prof. Dr. Vagner Romito de Mendonça.

SOROCABA / SP

2022

THAIS MOTA DE SOUZA

**OBTENÇÃO DE COMPÓSITOS MoS₂/ MoO₃ APLICADOS NA REMOÇÃO DE
COMPOSTOS CATIÔNICOS VIA ADSORÇÃO**

A Banca examinadora abaixo-assinada aprova a Dissertação apresentada como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Ciência dos Materiais pela Universidade Federal de São Carlos - Campus Sorocaba. Área de concentração Nanociência e Nanotecnologia de Materiais

Aprovada em: 25/02/2022

Prof. Dr. Aparecido Junior de Menezes

Assinatura:

Universidade Federal de São Carlos - Campus Sorocaba

Engº Dr. Josué Tadeu Leite França

Assinatura:

Companhia de Saneamento Básico do Estado de São Paulo

SOROCABA / SP

2022

Mota de Souza, Thais

Obtenção de compósitos MoS₂ / MoO₃ aplicados na remoção de compostos catiônicos via adsorção / Thais Mota de Souza -- 2022.
65f.

Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal de São Carlos, campus Sorocaba, Sorocaba

Orientador (a): Vagner Romito de Mendonça

Banca Examinadora: Aparecido Junior de Menezes, Josué Tadeu Leite França

Bibliografia

1. Adsorção. 2. Compósito. 3. MoO₂/MoO₃. I. Mota de Souza, Thais. II. Título.

Ficha catalográfica desenvolvida pela Secretaria Geral de Informática (SIn)

DADOS FORNECIDOS PELO AUTOR

Bibliotecário responsável: Maria Aparecida de Lourdes Mariano -
CRB/8 6979



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS

Centro de Ciências e Tecnologias Para a Sustentabilidade
Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais

Folha de Aprovação

Defesa de Dissertação de Mestrado da candidata Thais Mota de Souza, realizada em 25/02/2022

Comissão Julgadora:

Prof. Dr. Vagner Romito, de Mendonça (FSP - Itapetininga)

Prof. Dr. Aparecido Junior de Menezes (UFSCar)

Prof. Dr. Josué Tadeu Leite|França (SABESP)

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus pelo dom da vida e por tudo que nela há.

Aos meus pais pelo amor e carinho, sem eles nada seria possível. Aos meus irmãos por toda a cumplicidade de irmãos e parceria de sempre.

Agradeço ao Prof. Vagner Romito que aceitou ser meu orientador, que além de orientar inspira com um amor pela ciência e não mede esforços para que seus alunos compreendam e evoluam, mais que um orientador ganhei a amizade de uma linda família.

À Jéssica Almeida pela amizade e por todo apoio, pode contar sempre comigo. Ao Douglas que nos auxilia no laboratório e que também se tornou um grande amigo. Ao Paulo Falsetti que me socorreu com seus procedimentos operacionais e a todos os amigos do grupo de pesquisa Nanomateriais e meio ambiente.

À UFSCar campus Sorocaba por toda a vivência e por ter tido professores fantásticos. Ao IFSP Itapetininga/SP pela disponibilização do LaFCaH (Laboratório de Fotocatálise Heterogênea), à EMBRAPA Instrumentação - São Carlos e à UNIFAL - Poços de Caldas que nos auxiliaram com as caracterizações, ao CNPQ e à Sabesp que me permite vivenciar o saneamento de perto.

E, por fim ao meu esposo William por todo amor e companheirismo e por nossa maior alegria, nosso filho Luiz Augusto que de longe é a maior realização da vida.

RESUMO

OBTENÇÃO DE COMPÓSITOS $\text{MoS}_2/\text{MoO}_3$ APLICADOS NA REMOÇÃO DE COMPOSTOS CATIÔNICOS VIA ADSORÇÃO.

Saneamento é uma prática aplicada na sociedade desde a antiguidade com intuito de promover a manutenção da saúde pública além da proteção ao meio ambiente. A purificação da água para abastecimento público é uma das operações dentro do ciclo do saneamento, basicamente composta por etapas físicas e químicas que promovem a remoção de impurezas da água. Neste sentido o tratamento utilizado atualmente demonstra uma deficiência para remoção dos contaminantes ditos emergentes como hormônios, fármacos, metais, dentre outros. Assim neste trabalho foi realizado um estudo sobre a capacidade de adsorção do material compósito $\text{MoS}_2/\text{MoS}_3$ obtido a partir de um tratamento térmico (ustulação) realizado na matriz MoS_2 precursor com a finalidade de remoção de cátions. Amostras do material precursor foram analisadas termicamente por meio das técnicas de TG/DTG e DSC e por meio desses resultados, foi estabelecida a primeira condição de calcinação, em 300 °C por 150 min. Partindo-se deste ponto um planejamento fatorial do tipo 2^k com ponto central foi aplicado. A fase cristalina e as propriedades estruturais das amostras foram caracterizadas por difratometria de raios X (DRX) e espectroscopia Raman, a partir das quais foi verificada a ocorrência de uma mistura entre $2h\text{-MoS}_2$ e $\alpha\text{-MoO}_3$; a espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) indicou a formação superficial das estruturas de MoO_3 em menores temperaturas de tratamento. Pelas micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura com fonte por emissão de campo MEV-FEG foi possível visualizar as alterações morfológicas que ocorreram nas amostras provocadas devido ao tratamento térmico, tratamento este que influenciou diretamente na área superficial específica das amostras, conforme análises de adsorção de N_2 e BET. Foram realizados testes cinéticos de adsorção utilizando o corante Azul de Metileno (MB) que demonstraram uma elevada capacidade de remoção

do corante pelos materiais com mistura de fase. A presença de sítios com enxofre (S) da fase $2h$ - MoS_2 favorece o processo de adsorção e a presença da fase ortorrômbica do MoS_3 permite a dispersão deste material em solução aquosa, possibilitando assim uma maior capacidade adsortiva. Por fim, ensaios de isoterma de adsorção permitiram determinar que a adsorção é favorável, e o modelo de isoterma de adsorção que se ajusta é o de Langmuir, permitindo a obtenção da capacidade máxima de adsorção das amostras, tendo-se a de maior performance uma capacidade de 286,53 mg/g.

Palavras-chave: MoS_2 , MoO_3 ; Ustulação, Compósito; Adsorção

ABSTRACT

OBTAINING MoS_2 / MoO_3 COMPOUNDS APPLIED IN THE REMOVAL OF CATIONIC COMPOUNDS VIA ADSORPTION.

Sanitation is a practice applied in society since antiquity in order to promote the maintenance of public health in addition to protecting the environment. Purification of water for public supply is one of the operations within the sanitation cycle, basically composed of physical and chemical steps that promote the removal of impurities from the water. In this sense, the treatment currently used demonstrates a deficiency in the removal of so-called emerging contaminants such as hormones, drugs, metals, among others. Thus, in this work, a study was carried out on the adsorption capacity of the composite material $\text{MoS}_2/\text{MoS}_3$ obtained from a heat treatment (roasting) performed on the MoS_2 precursor matrix with the purpose of removing cations. Samples of the precursor material were thermally analyzed using TG/DTG and DSC techniques and through these results, the first calcination condition was established, at 300 °C for 150 min. Starting from this point, a 2k factorial design with central point was applied. The crystalline phase and the structural properties of the samples were characterized by X-ray diffractometry (XRD) and Raman spectroscopy, from which the occurrence of a mixture between 2h- MoS_2 and α - MoO_3 was verified; Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) indicated the surface formation of MoO_3 structures at lower treatment temperatures. Through the micrographs obtained by scanning electron microscopy with an MEV-FEG field emission source, it was possible to visualize the morphological changes that occurred in the samples caused by the heat treatment, a treatment that directly influenced the specific surface area of the samples, according to the adsorption analysis of N_2 and BET. Kinetic adsorption tests were performed using the Methylene Blue (MB) dye, which demonstrated a high capacity of dye removal by materials with phase mixture. The presence of sites with sulfur (S) of the 2h- MoS_2 phase favors the adsorption

process and the presence of the orthorhombic phase of MoS₃ allows the dispersion of this material in aqueous solution, thus enabling a greater adsorption capacity. Finally, adsorption isotherm tests allowed us to determine that the adsorption is favorable, and the adsorption isotherm model that fits is the Langmuir model, allowing to obtain the maximum adsorption capacity of the samples, with the one with the highest performance being capacity of 286.53 mg/g.

Keywords: MoS₂, MoO₃; Rosting, Composite; Adsorption

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Imagem representativa das salas egípcias e do poço de aplicação de sulfato de alumínio egípcio.	15
Figura 2. Imagem do aqueduto romano e dos banheiros comunitários.	16
Figura 3. Imagem do primeiro aqueduto no Rio de Janeiro que colocou o Brasil no mapa do saneamento.....	17
Figura 4. Representação do sistema de tratamento de água convencional.....	18
Figura 05. Elementos de um planejamento fatorial do tipo 2^k	26
Figura 6. Esquema de um projeto com ponto central para planejamento 2^k	26
Figura 7. Distribuição gráfica do design fatorial.....	29
Figura 8. Perfil térmico (TG/ DSC) para amostra do MoS_2 sem tratamento térmico. a) análise termogravimétrica (TG/DTG); b) análise de calorimetria exploratória diferencial (DSC).....	35
Figura 9. Difratoograma de raios-X para a amostra tratada em $300\text{ }^\circ\text{C}$ por 150 min.	36
Figura 10. a) Difratoograma de raios-X de todas as amostras em diferentes tempos e temperaturas. b) Difratoograma de raios X das amostras tratadas termicamente em 88, 300 e $512\text{ }^\circ\text{C}$ em 150 min. c) Difratoograma de raios X para amostras calcinadas em 300°C variando o tempo em 23, 150 e 277min.	38
Figura 11. Espectroscopia de espalhamento Raman. a) amostras tratadas em baixa temperatura; b) amostras tratadas em 300°C	41
Figura 12. Caracterização morfológica do MoS_2 precursor e das amostras tratadas termicamente por microscopia eletrônica de varredura - MEV. a) micrografia do MoS_2 precursor, b) micrografia das amostras tratadas termicamente com variação de tempo e temperatura.	42
Figura 13. Imagens de MEV-EDS e os elementos encontrados na amostra 300SO150.	44
Figura 14. a) Espectros de FTIR para amostras de MoS_2 termicamente tratadas em diferentes temperaturas; b) espectros de FTIR para amostras tratadas em $300\text{ }^\circ\text{C}$ com diferentes tempos; c) espectros de FTIR para amostras tratadas em $450\text{ }^\circ\text{C}$ com diferentes tempos;.....	45
Figura 15. Comportamento cinético de todas as amostras do design fatorial.	49
Figura 16. Comportamento cinético para amostras tratadas a $300\text{ }^\circ\text{C}$ em diferentes tempos.....	50
Figura 17. Curva analítica padrão para o azul de metileno.	51
Figura 18. Curvas de adsorção para as amostras tratadas em $300\text{ }^\circ\text{C}$ om variação de tempo. a) $300\text{ }^\circ\text{C}$ a 23 min. b) $300\text{ }^\circ\text{C}$ a 150 min c) $300\text{ }^\circ\text{C}$ a 277 min.	54

Figura 19. Isoterma de Langmuir para a amostras tratadas em 300 °C om variação de tempo. a) 300 °C a 23 min. b) 300 °C a 150 min c) 300 °C a 277min..... 56

LISTA DE QUADROS

Quadro 1. Valores de R_L para isotermas de Langmuir	21
Quadro 2. Níveis para temperatura e tempo de acordo com planejamento fatorial 2^2 com PCC.....	28
Quadro 3. Combinações de eventos por meio do design fatorial	28
Quadro 4. Dados da área superficial por BET para amostras de MoS_2 termicamente tratadas.....	47
Quadro 5. Dados para a construção da isoterma de adsorção das amostras tratadas em $300\text{ }^\circ\text{C}$ em diferentes tempos.	52
Quadro 6. Equações de reta do modelo de Langmuir para as amostras tratadas a $300\text{ }^\circ\text{C}$ em diferentes tempos.	58
Quadro 7. Valores da capacidade adsortiva máxima ($q_{m\acute{a}x}$) e da constante de Langmuir (K_L) para cada uma das amostras com base na linearização da equação de Langmuir ..	59
Quadro 8. Valores de R_L para as amostras tratadas a $300\text{ }^\circ\text{C}$ em diferentes tempos.	60

SUMÁRIO

1.	INTRODUÇÃO	15
1.1	Compostos de molibdênio	22
1.2.	Compósitos	24
1.3.	Planejamento Fatorial	25
2.	OBJETIVOS	27
3.	METODOLOGIA EXPERIMENTAL	27
3.1.	Síntese dos materiais	27
3.2	Análise Térmica (TG /DSC)	29
3.2.1.	Espectroscopia na região do infravermelho por transformada de Fourier (FTIR).....	30
3.2.2.	Espectroscopia Raman	30
3.2.3.	Microscopia eletrônica de varredura.....	31
3.2.4.	Medidas da área superficial (BET) por adsorção de N ₂	31
3.2.5.	Difratometria de Raios-X.....	32
3.3.	Estudos sobre a capacidade adsortiva dos materiais.....	33
3.3.1.	Testes cinéticos	33
3.4.	Isotermas de adsorção	33
4.	RESULTADOS E DISCUSSÕES	34
4.1	Técnica de caracterizações	34
4.2	Estudo cinético e de isotermas de adsorção.....	48
5.	CONCLUSÃO	60
6.	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	61
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	62

1. INTRODUÇÃO

Saneamento básico é definido como um conjunto de serviços envolvendo tratamento e abastecimento de água, esgotamento sanitário, gerenciamento de resíduos, além de limpeza e drenagem urbana com a finalidade de promover a saúde, prevenção de doenças, preservação das condições ambientais e melhoria na qualidade de vida e econômica da população. Está diretamente relacionado ao meio ambiente e à saúde humana em contrapartida atualmente ainda é negligenciado em muitas regiões (NUNES; DIAZ, 2020).

Embora seja uma prática antiga a evolução do desenvolvimento do saneamento ocorreu de maneira lenta. Existem provas arqueológicas que os babilônicos utilizavam redes coletoras de esgoto por volta de 3750 a.C. Os egípcios em 2750 a.C., além de possuírem tubulações de cobre ligadas ao palácio dos faraós há registros que mostram a utilização de sulfato de alumínio para a purificação da água, como ilustrado na Fig 1. (REZENDE; HELLER, 2002, ABES, 2017).

Figura 1. Imagem representativa das salas egípcias e do poço de aplicação de sulfato de alumínio egípcio.



Fonte: (História do Saneamento - Conselho AR-ITU, 2016)

O império Romano foi uma das civilizações que revolucionou a prática do saneamento, além da construção de quilômetros de aquedutos sendo o principal “*Aqua Apia*” com cerca de 17km de extensão. Por volta de 400 a.C. os romanos construíram banheiros comunitários chamados de parlatórios, como mostrado na Fig.2. Segundo Rezende e Heller (2002) os romanos executaram grandes sistemas de esgotamento sanitário e banhos revelando a grande preocupação do Estado com as demandas coletivas o que permitiu uma abrangência desses serviços, tanto que Sextus Julius Frontana foi nomeado como superintendente de Águas de Roma. (REZENDE; HELLER, 2002, ABES, 2017)

Figura 2. Imagem do aqueduto romano e dos banheiros comunitários.



Fonte: (História do Saneamento - Conselho AR-ITU, 2016)

O Brasil entrou para o mapa do saneamento em 1620 com a construção do aqueduto no Rio de Janeiro, apresentado na Fig. 3 (AEGEA, 2019). No Brasil o saneamento básico é um direito assegurado pela Lei nº. 11.445/2007. No entanto segundo o Sistema de Informação sobre o Saneamento (SNIS) de 2018 somente 44,9% da população urbana do país possui acesso aos serviços de água universalizados (SNIS, 2018), dado alarmante, uma vez que segundo a OMS as metas do desenvolvimento

sustentável desafiam todos os países a garantirem a universalização do saneamento até 2030 (Lei nº 11.445, 2007 , OMS, 2018).

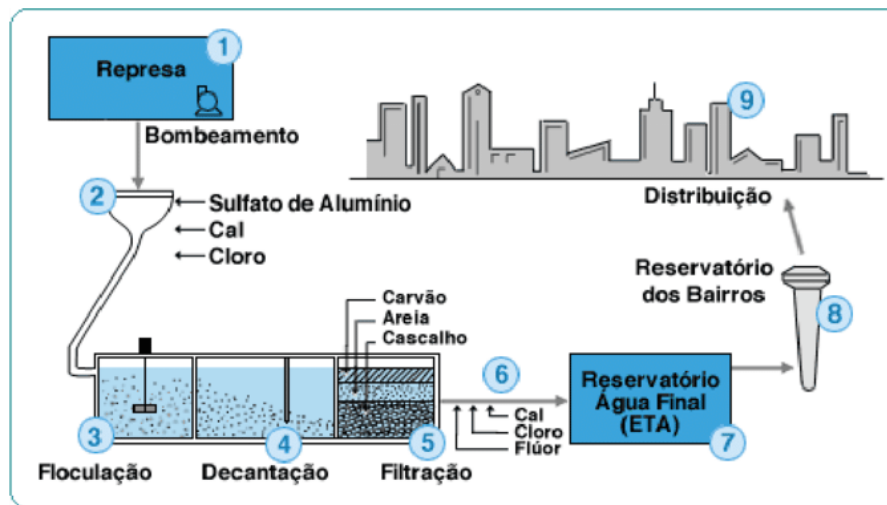
Figura 3. Imagem do primeiro aqueduto no Rio de Janeiro que colocou o Brasil no mapa do saneamento.



Fonte: (História do Saneamento - Conselho AR-ITU, 2016)

Desde então o sistema de tratamento de água para abastecimento público implantado no Brasil ainda é o mesmo, o chamado “tratamento convencional”. Esse processo é regido por etapas químicas e físicas, constituído basicamente pelas operações unitárias: captação, adução, adição de produto químico, coagulação, floculação, decantação, filtração, fluoretação, cloração a água tratada segue para reservação e distribuição. O tratamento convencional tem por finalidade adequar as características físico-química e biológicas da água bruta para que seja própria para consumo humano. A Fig. 4 apresenta um esquemático das etapas do tratamento de água e distribuição (SABESP, DI BERNARDO, 2003).

Figura 4. Representação do sistema de tratamento de água convencional



Fonte: (SABESP)

A filtração é um processo estritamente físico, no tratamento convencional os filtros são compostos por camadas chamadas leitos filtrantes constituídos de carvão antracito, areias e camada suporte. Os filtros de areia são capazes de remover sedimentos de 25 microns e são responsáveis pela remoção de alguns microorganismos e de partículas que causam cor e turbidez (SABESP, DI BERNARDO, 2003). Este é justamente o ponto principal que motiva esta pesquisa, a sociedade atual apresenta um comportamento diferente da sociedade de 1620, o aumento de substâncias insalubres nas águas brasileiras está desenfreado e ascendente como observado por Rodrigues e colaboradores (2018) que reuniram 1781 artigos tratando do tema na plataforma *Web of Science* sobre a presença de fármacos e hormônios em efluentes de ETE e mananciais de abastecimento no período de 1998 a 2016 e concluíram que a partir de 2009 foi crescente o número de detecção dessas substâncias nas águas urbanas (RODRIGUES et, al., 2018). Assim, é urgente e necessário um sistema de tratamento de água que consiga reter e/ou eliminar tais substâncias, como: metais pesados e os chamados poluentes emergentes, tais quais reguladores endócrinos, fármacos, agrotóxicos, pesticidas,

hormônios, dentre outros que já estão presentes na água de consumo humano e o sistema convencional não consegue eliminá-los.

A adsorção é uma técnica popular, e vem ganhando destaque para aplicação em purificação de água e efluentes. Zhou e colaboradores (ZHOU et.al., 2022) em estudos envolvendo o dissulfeto de molibdênio para remoção de metais pesados via adsorção, comprovaram a eficiência da técnica além de seu baixo custo. Basicamente, esta técnica consiste num processo de transferência de massa, no qual a separação de substâncias em meio aquoso depende da habilidade de retenção dos sólidos de acordo com sua área superficial. Frequentemente os sólidos adsorventes possuem estrutura porosa de modo que o componente em uma fase líquida ou gasosa é transferido para a área superficial deste sólido. Portanto quanto maior for a área superficial do adsorvente maior será a eficiência no processo de adsorção. (HELFFERICH, 1985; NASCIMENTO et, al., 2014)

Para que ocorra a transferência do adsorvato para a superfície do adsorvente mecanismos físicos e químicos ocorrem de maneira simultânea. Forças de dispersão do tipo van der Waals, interações dipolo-dipolo e ligações de hidrogênio fazem com que o adsorvato permaneça na superfície do material. Adsorvatos interagindo fracamente na interface do adsorvente por meio de interações intermoleculares do tipo van der Waals são atribuídas a adsorção física ou fisissorção. Na adsorção química ou quimissorção ocorre uma troca ou compartilhamento de elétrons das moléculas de adsorvato com a área superficial do adsorvente, resultando em uma ligação química, sendo essa bem mais forte comparada com a fisissorção. Para que ocorra a quimissorção é necessário que o tipo de material adsorvente seja capaz de adsorver quimicamente o adsorvato o que vai exigir uma alta especificidade do material diferente da adsorção física que é inespecífica. (NASCIMENTO et, al., 2014). Alguns fatores contribuem para a

intensidade de interação entre as moléculas de interesse e a superfície do adsorvente, tais como: temperatura do sistema, tensão superficial das soluções, concentração do adsorvato, agregação do sólido adsorvente e pH. (ROCHA, 2014)

Termodinamicamente a quimissorção equivale a um calor de adsorção acima de 20 kcal/mol enquanto a fisissorção abaixo de 10 kcal/mol. Na maioria dos casos a adsorção química é exotérmica e reversível. (ARVELOS, 2019; NASCIMENTO et. al., 2014; ROCHA, 2014)

Experimentalmente, acompanha-se este processo por meio de estudos cinéticos e dos gráficos de isotermas de adsorção que fornecem a quantidade adsorvida da espécie de interesse por massa do adsorvente, em função da concentração de equilíbrio. O estudo por meio das isotermas de adsorção permite avaliar o potencial de adsorção de diversos materiais, inclusive combinações de materiais. A obtenção dos gráficos é realizada por meio da aplicação de modelos de isotermas, que podem fornecer propriedades físico-químicas do fenômeno. Os modelos mais conhecidos são o de Langmuir e Freundlich. O primeiro descreve que a adsorção ocorre em sítios específicos e homogêneos na superfície do adsorvente e que cada sítio é responsável pela adsorção de apenas uma molécula de interesse, não podendo ocorrer nenhuma adsorção adicional (ARVELOS, 2019). O modelo de Langmuir é descrito pela seguinte equação:

$$q_e = \frac{q_m \cdot k_L \cdot C_e}{1 + k_L \cdot C_e} \quad (01)$$

Onde q_m é a capacidade máxima de adsorção na monocamada (mg/g) e k_L é a constante de Langmuir. Uma das maneiras de representação do gráfico de Langmuir é C_e/q_e versus C_e . É obtido, dessa forma, um gráfico linear, sendo que valores de q_{max} e k_L podem ser determinados pelo intercepto e pela inclinação da curva do gráfico. A isoterma de Langmuir pode ser descrita de acordo com o fator de separação R_L ,

calculado de acordo com a equação 2, que corresponde ao grau de desenvolvimento do processo de adsorção, ou seja, é possível determinar se o processo é favorável ou desfavorável (ARVELOS, 2019; NASCIMENTO et. al., 2014) (SOUZA, 2013) conforme o quadro 1.

$$R_L = \frac{1}{1 + k_L \cdot C_0} \quad (02)$$

Quadro 1. Valores de R_L para isotermas de Langmuir

Condição R_L	Tipo de processo
$R_L > 1$	Desfavorável
$R_L = 1$	Linear
$0 < R_L < 1$	Favorável
$R_L = 0$	Irreversível

Fonte: (NASCIMENTO et, al., 2014)

Outro modelo de isoterma de adsorção é o de Freundlich, um dos primeiros modelos propostos, que ao aplicado a sistemas não ideais, hipotetiza adsorção em superfícies heterogêneas e adsorção em multicamada. A equação 03 apresenta este modelo.

$$q_e = k_F \cdot C_e^{1/n} \quad (03)$$

Onde k_F é a constante de Freundlich $((mg/g).(L/mg)^{1/n})$ e n é o fator de homogeneidade.

As isotermas de adsorção físicas apresentam comportamentos que não são possíveis de se explicar utilizando os modelos de Langmuir. Brunauer, Emmett e Teller (BET), em 1938, analisaram várias isotermas de adsorção física e propuseram um modelo para adsorção em multicamadas. O método BET pode ser considerado,

essencialmente, como um meio matemático para analisar a isoterma de adsorção, para a monocamada e, em seguida, para a área superficial. (NASCIMENTO et. al., 2014; ROCHA, 2014).

Nesse contexto, a busca por materiais que apresentam propriedades adsorptivas como uma alternativa aos materiais tradicionais utilizados nos filtros das estações de tratamento de água se faz necessária. Um grupo de materiais promissores para aplicação em processos de adsorção são os calcogenetos de Molibdênio - óxidos e sulfetos - objetos de estudo deste trabalho.

1.1 Compostos de molibdênio

Dissulfeto de molibdênio (MoS_2) é encontrado na natureza, como mineral chamado de molibdenita. No entanto, somente 0,04 % do MoS_2 bruto é retirado do solo, de forma que a maior parte do MoS_2 disponível para comercialização é obtida artificialmente (CONSONI et, al., 2008; WYPYCH, 2014).

O MoS_2 ocorre em três variações polimórficas, 1T (trigonal), 2H (hexagonal) e 3R (romboédrica), estas apresentam estrutura cristalina lamelar com átomos de molibdênio e enxofre conectados por ligações covalentes, além de apresentar propriedades anisotrópicas (WYPYCH, 2014, (CHANG; CHEN, 2011). Segundo Atkins anisotropia é uma característica que algumas substâncias apresentam de que suas propriedades físicas variam de acordo com a direção cristalográfica (morfologias irregulares). A forma encontrada na molibdenita é a 2H (CONSONI, 2008. ATKINS, 2008). As estruturas 2H e 3R formam uma geometria trigonal prismática regular. Esses prismas estão ligados entre si pelas arestas, formando unidades bidimensionais, chamadas de lamelas. As lamelas conectam-se por interações intermoleculares do tipo

van der Waals. Sua estrutura espacial consiste em duas camadas S–Mo–S, forte ligação covalente que permite a formação da camada 2D. Na fase 1T a coordenação do molibdênio é octaédrica com distorção do centro metálico (RODRIGUEZ, 2020; WYPYCH, 2014).

Dependendo das condições as três fases podem se transformar uma na outra (FILHO; OLIVEIRA, 2021). Segundo Atkins (2008) o politipismo pode ocorrer, uma vez que as camadas podem se empilhar numa repetição complexa das camadas ou mesmo em uma sequência aleatória.

O dissulfeto de molibdênio é empregado em processos de remoção de contaminantes por possuir uma alta capacidade adsorptiva devido à grande afinidade entre íons de metais pesados e enxofre através de interações eletrostáticas. A presença dos sítios ativos oriundos do enxofre na molécula do MoS₂ favorece tais interações (FILHO; OLIVEIRA, 2021). Luo e colaboradores em seus estudos utilizando somente o dissulfeto de molibdênio comprovaram uma eficiência de remoção de 93% de contaminantes como Pb (II)/ Cu (II). Pesquisas envolvendo a formação de compósitos contendo grupos sulfonados têm sido explorados e demonstraram grande potencial para remover íons de metais pesados (CAI et al., 2020; LUO et al., 2019).

O MoS₂ é termicamente estável em ambientes inertes, porém em presença de oxigênio ou em altas temperaturas começa a oxidar a trióxido de molibdênio - MoO₃ (EPSHTEYN; RISDON, 2010).

Os óxidos de molibdênio mais estáveis são o trióxido MoO₃ e o dióxido MoO₂. O trióxido de molibdênio - MoO₃ é um óxido ácido, insolúvel em água e de coloração branca, apresenta vários polimorfos, divididos em cinco fases: uma fase ortorrômbica α -MoO₃ termodinamicamente estável, sendo três monoclinicas β -MoO₃, MoO₃ -II e MoO₃ -III, e uma hexagonal h-MoO₃, além das fases de MoO₃ hidratadas, com fórmula geral

$\text{MoO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (HU et, al., 2015; RAKASS et, al., 2018; SILVA et, al., 2018). A fase ortorrômbica $\alpha\text{-MoO}_3$ é uma estrutura formada em camadas altamente anisotrópica na direção (010), que é formada justamente por empilhamento de lamelas de octaedros de MoO_6 interagindo por forças de Van der Waals. (HU et, al., 2015; SOUZA, Ana Carolina De; DE ANDRADE LIMA, 2016)

A versatilidade na utilização dos óxidos de molibdênio é devido às suas características físicas e químicas que permitem emprego em sistemas ópticos, eletrônicos, catalíticos, energéticos, dentre outros. (SILVA et, al., 2018). Estes materiais também estão sendo estudados na adsorção de contaminantes em água Zhang e colaboradores (ZHANG; PARK, 2019) sintetizaram membranas com nanofios de MoO_3 que apresentaram excelente (até 521 mg/g) adsorção seletiva para remoção de corantes catiônicos. Rakass e colaboradores (RAKASS et, al., 2018) desenvolveram um nano material à base de MoO_3 e aplicaram para remoção do corante azul de metileno em solução aquosa com eficiência de 99% em $\text{pH} = 11$ e comprovaram a capacidade de regeneração do MoO_3 . González e colaboradores (PÉREZ-GONZÁLEZ et, al., 2021) demonstraram que filmes finos de MoO_3 depositados por pulverização catódica exibiram uma alta adsorção do corante azul de metileno devido à alta dependência química e rugosidade da superfície do material.

1.2. Compósitos

Materiais compósitos são basicamente multifásicos, formados pela combinação de dois ou mais materiais, no qual um atua como matriz e outro como fase dispersa. As propriedades individuais de cada material são potencializadas devido à essa combinação, gerando uma propriedade particular para o compósito. Portanto as

propriedades do compósito dependem das quantidades, do formato, tamanho e distribuição da fase dispersa, que normalmente é a responsável pelas alterações nas propriedades (KERSTING et, al., 2016).

Cui e Sun (CUI; SUN, 2017) estudaram as propriedades adsorptivas de compósitos formados entre o MoS_2 e o MoO_3 e os resultados revelaram que o material apresenta melhores capacidades de adsorção conforme há um aumento nas quantidades de MoO_3 . Outro estudo envolvendo compósitos e compostos de molibdênio foi realizado por Rodriguez (RODRIGUEZ, 2020) que evidencia a obtenção de compósitos de compostos de Molibdênio por meio de diferentes técnicas.

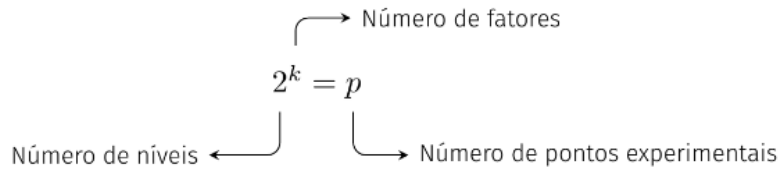
Uma possibilidade para se obter o compósito formado entre o MoS_2 e o MoO_3 é pela oxidação térmica do primeiro. Como o processo é de difícil controle, uma vez que depende de fatores como pressão parcial de O_2 na atmosfera, temperatura e tempo de tratamento térmico, é necessário um estudo para inferir sobre a evolução de fase do material. Uma ferramenta importante que permite estudar mais de uma variável concomitantemente é o Planejamento Fatorial.

1.3. Planejamento Fatorial

Planejamento fatorial é uma ferramenta analítica que permite reordenar as combinações de um determinado evento analítico, ou seja, quando se pretende estudar a influência de mais de uma variável garantindo que todas as combinações sejam investigadas (CUNICO et. al., 2008). A base de organização para o planejamento fatorial é representada por b^k , sendo k o número de fatores e b o número de níveis escolhidos. O caso mais simples de um planejamento fatorial é aquele cujo fator k está presente em dois níveis, ou seja, 2^k . A Fig. 05 identifica os elementos de um

planejamento fatorial deste tipo. Nesse caso o planejamento pode estudar k fatores e cada um deles com dois níveis de maneira totalmente cruzada, percorrendo p pontos experimentais. (ZEVIANI, 2018).

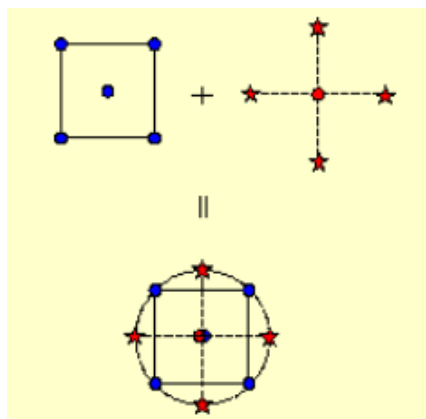
Figura 05. Elementos de um planejamento fatorial do tipo 2^k



Fonte: (ZEVIANI, 2018)

Uma técnica comumente empregada ao planejamento fatorial do tipo 2^k é delimitar um ponto central em que é empregado o valor médio dos níveis de todas as variáveis, esse é denominado Planejamento com ponto central – PCC. Esta delimitação minimiza os riscos de se perder a relação não linear entre as combinações de eventos além de reduzir o número de repetições (TEÓFILO; FERREIRA, 2006). A Fig. 06 exhibe o esquema de construção das combinações previstas para um design fatorial com ponto central.

Figura 6. Esquema de um projeto com ponto central para planejamento 2^k



Fonte: (Projetos Compostos Centrais (CCD), p. 3)

As vantagens de se aplicar um planejamento PCC é de que os pontos centrais podem ser definidos e delimitados em todo o planejamento obtendo um planejamento ortogonal, aumentando a precisão das combinações, ou seja, a variação de resposta desde a primeira combinação é mantida durante todo o evento analítico. Além de permitirem uma interpretação direta dos resultados. (COSTA et. al., 2015)

2. OBJETIVOS

Este trabalho teve como objetivo o estudo sobre a capacidade adsortiva de compósitos formados por MoS₂ e MoO₃ obtidos via tratamento térmico do MoS₂ em atmosfera oxidante.

Para se atingir tal objetivo, teve-se como objetivos específicos:

- Estudo da evolução de fases do MoS₂ - MoO₃ aplicando um planejamento fatorial do tipo 2^k com ponto central;
- Estudo da capacidade adsortiva dos materiais frente a adsorção do corante catiônico Azul de Metileno;
- Correlação entre Estrutura vs Propriedades apresentada pelos materiais

3. METODOLOGIA EXPERIMENTAL

3.1. Síntese dos materiais

O material precursor utilizado foi o dissulfeto de molibdênio MoS₂ obtido comercialmente *Metalite Moly Power* - pó microfino com 99,6% de pureza, CAS – 1317-33-5. Para obtenção dos compósitos, este material precursor foi tratado termicamente (calcinado). Em um procedimento típico de síntese, uma amostra de 10 g desse material foi dividida em cinco cadinhos de porcelana e calcinada em mufla *SP Labor modelo SP-1200* à temperaturas e tempo previamente definidos com uma rampa

de aquecimento de 10 °C/min em atmosfera oxidante e resfriamento natural até temperatura ambiente.

A fim de estudar o efeito das variáveis tempo e temperatura de calcinação um planejamento fatorial do tipo 2^k com ponto central foi desenvolvido. O design fatorial está descrito no quadro 02 com a definição dos pontos axiais.

Quadro 2. Níveis para temperatura e tempo de acordo com planejamento fatorial 2^2 com PCC

Fator	$-\sqrt{2}$	-1	0	+1	$+\sqrt{2}$
Temperatura (°C)	88	150	300	450	512
Tempo (min)	23	60	150	240	277

Fonte: Elaborado pela autora

Após foram definidos os valores de cada um dos níveis para cada um dos fatores e obteve-se as combinações para a realização dos experimentos, descritos no quadro 03. Esta tabela contém nomenclatura para identificação das amostras. Os valores à esquerda representam temperatura, as letras ao centro representam a ocorrência de sulfeto (S) ou óxido (O), e os valores à direita representam o tempo de tratamento térmico

Quadro 3. Combinações de eventos por meio do design fatorial

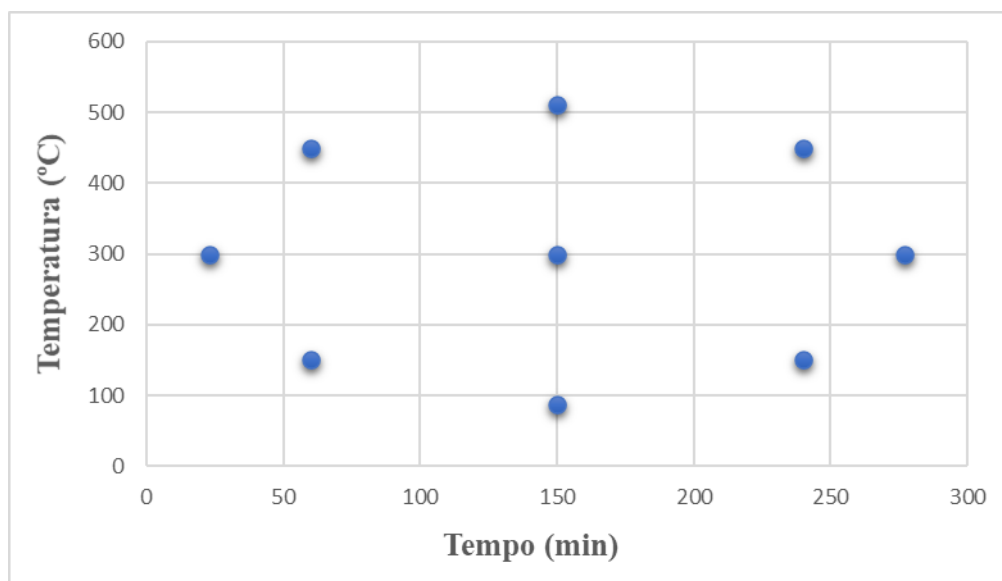
2² Design Fatorial		
Temperatura	Tempo	Nomenclatura para identificação das amostras
-1 (150)	-1 (60)	150S60
+1 (450)	-1 (60)	450O60
-1 (150)	+1 (240)	150S240
+1 (450)	+1 (240)	450O240
0 (300)	0 (150)	300SO150 - Ponto Central
		Pontos Axiais

$-\alpha$ (88)	0 (150)	88S150
$+\alpha$ (512)	0 (150)	512O150
0 (300)	$-\alpha$ (23)	300SO23
0 (300)	$+\alpha$ (277)	300SO277

Fonte: Elaborado pela autora

A Fig. 07 representa graficamente, em termos de temperatura e tempo de tratamento térmico, o design fatorial elaborado.

Figura 7. Distribuição gráfica do design fatorial



Fonte: Elaborado pela autora

As condições previstas pelo design fatorial foram aplicadas e as amostras obtidas seguiram para caracterização.

3.2 Análise Térmica (TG /DSC)

A análise termogravimétrica (TG) foi aplicada para acompanhar a variação de massa da amostra em função da temperatura, além de verificar a estabilidade térmica do material, a fim de se inferir sobre a aplicabilidade da proposta de síntese. A derivada da variação de massa em relação ao tempo é aplicada aos dados de TG obtendo a curva de

DTG em função da temperatura (DENARI et, al.,2012). Adicionalmente medidas de calorimetria exploratória diferencial (DSC), técnica que consiste em monitorar as variações de entalpia da amostra em relação a um material de referência termicamente inerte, foram também efetuadas. As medidas foram realizadas em equipamento da Jupiter® modelo STA 449 F3, na UNIFAL-MG campus Poços de Caldas, utilizando-se uma faixa de temperatura de 20° a 800 °C e uma taxa de aquecimento padrão de 10 °C/min. A amostra foi colocada em cadinho de alumina e o gás de purga utilizado foi o ar sintético, com fluxo padrão de 100 mL/min.

3.2.1. Espectroscopia na região do infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)

Considerando o fato de a maioria das moléculas absorvem luz na região IR do espectro eletromagnético e transformam em vibrações moleculares na superfície do material a técnica de Espectroscopia na região do infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) foi aplicada com o objetivo de identificar a mudança de fase que ocorreu no processo do tratamento térmico e estudar a superfície dos materiais. As análises de FTIR foram realizadas em equipamento da Agilent® modelo Cary 630 FTIR Spectrometer, na UNIFAL-MG campus Poços de Caldas, em modo de reflectância total atenuada (ATR) com varreduras entre 4000 a 650 cm^{-1} e resolução de 4 cm^{-1} .

3.2.2. Espectroscopia Raman

Devido à sua alta sensibilidade a técnica de espectroscopia de Raman foi aplicada neste trabalho com a finalidade de identificação das fases do material. Esta

técnica permite obter informações do material com base no espalhamento da radiação eletromagnética principalmente pelo espalhamento inelástico conhecido como espalhamento Raman, no qual a radiação interage com a nuvem eletrônica do material excitando os níveis vibracionais que migram de um estado fundamental para um estado virtual, neste processo quando a molécula retorna ao seu estado fundamental, a energia emitida é diferente da energia recebida e essa diferença permite detectar a vibração dos átomos e assim identificar como estão ligados (KERESZTURY, 2006). A Espectroscopia Raman foi realizada em um Espectrômetro FT-Raman (Bruker RAM II com um detector Ge), equipado com um laser Nd:YAG com comprimento de onda centrado em 1064 nm gerando uma potência de 150 mW na resolução 4 cm⁻¹ (disponível nos laboratórios da Embrapa Instrumentação São Carlos).

3.2.3. Microscopia eletrônica de varredura

A morfologia e a composição elementar foram analisadas nos laboratórios da Embrapa Instrumentação São Carlos por microscopia eletrônica de varredura (*MEV JEOL JEM 2010*), com auxílio do dispositivo *Thermo Noran* para medições de EDS. Antes de serem colocadas no equipamento, as amostras foram recobertas com tinta carbono, para assim terem condutividade.

3.2.4. Medidas da área superficial (BET) por adsorção de N₂

A determinação da extensão da área superficial específica para materiais sólidos empregados em adsorção é necessária para avaliar quantitativamente o processo. Neste trabalho foi aplicado o método BET que utiliza análises de adsorção de N₂ com o objetivo de obter a área superficial específica das amostras termicamente tratadas. Este

processo se baseia na adsorção e dessorção de N₂ na superfície do material quando, aplicado em sua temperatura de evaporação (77K) agindo como adsorvato na superfície do material. O equipamento da Micromeritics® modelo Gemini VII Surface Area and Porosity foi utilizado, situado na UNIFAL-MG campus Poços de Caldas. As amostras foram submetidas a uma pré-secagem em estufa por 24 horas em uma temperatura de 105 °C e logo após submetidas por 3 horas a uma temperatura de 105 °C à vácuo em equipamento da Micromeritics® modelo Vap Prep 061 (Sample Degas Dystem), também na UNIFAL-MG campus Poços de Caldas.

3.2.5. Difratometria de Raios-X

A técnica por Difratometria de raios X foi utilizada neste trabalho com o intuito de se determinar a fase cristalina das amostras partindo do princípio de que cada material cristalino possui um padrão difratométrico único. O material precursor e as amostras tratadas termicamente foram analisadas. Para isto, foi utilizado o difratômetro de raios X *Dmax 2500PC (Rigaku)* disponível na EMBRAPA Instrumentação - São Carlos - SP. Para a emissão dos raios X foi utilizado um anodo de cobre com uma corrente elétrica de 30 mA sendo acelerada por uma ddp de 40 kV. A radiação emitida foi monocromatizada utilizando filtro de níquel resultando numa radiação de comprimento de onda de 0,154 nm, referente à Cu K α . As condições utilizadas nas análises foram: varredura cobrindo a faixa de 2θ entre 10° e 70°.

3.3. Estudos sobre a capacidade adsortiva dos materiais

3.3.1. Testes cinéticos

O teste cinético consiste em medir o decaimento da concentração do adsorvato, que neste caso é o corante, em função do tempo. Para realização do teste cinético foi preparada uma solução de azul de metileno (MB) em uma concentração de 10 mg.L^{-1} , essa solução foi fracionada em béqueres com um volume de 40 mL e cada béquer foi identificado para receber sua respectiva amostra. Em seguida foram medidos 6 mg de cada amostra e estas foram adicionadas cada uma em seu respectivo béquer e contabilizado tempo de contato a partir desta adição. Para proteção contra a luz, os béqueres contendo solução e amostra foram envoltos por papel alumínio e armazenados em caixa fechada com controle de temperatura. Análises de absorvância foram realizadas em intervalos de tempo definidos utilizando o equipamento espectrofotômetro *FEMTO 600S* em comprimento de onda de 664 nm, correspondente ao máximo de adsorção do corante azul de metileno.

3.4. Isotermas de adsorção

O teste de isoterma de adsorção consiste em medir a capacidade máxima de adsorção de uma amostra através do teste no escuro por 24 h com agitação em diferentes concentrações iniciais de corante, tempo após o qual espera-se que o sistema corante-amostra esteja em equilíbrio. Para a realização do teste foram preparadas soluções de azul de metileno em diferentes concentrações e adicionados 25 mL de cada uma das soluções em seu respectivo béquer. Após cada béquer recebeu 10 mg da amostra a ser analisada. Esse sistema foi vedado com papel filme e envolto por papel

alumínio e mantido sob agitação por 24 h. Este procedimento foi repetido para todas as condições de amostras.

Dada as 24 h, as misturas, corante-amostra, foram centrifugadas em centrífuga de bancada *modelo K14-4000* - com rotores intercambiáveis de ângulo fixo - por 15 min a 4000 rpm. Em seguida foram realizadas as medidas de absorvância para cada condição. O método utilizado para caracterização do potencial de adsorção das amostras foi a espectrometria por UV-vís nas condições descritas anteriormente.

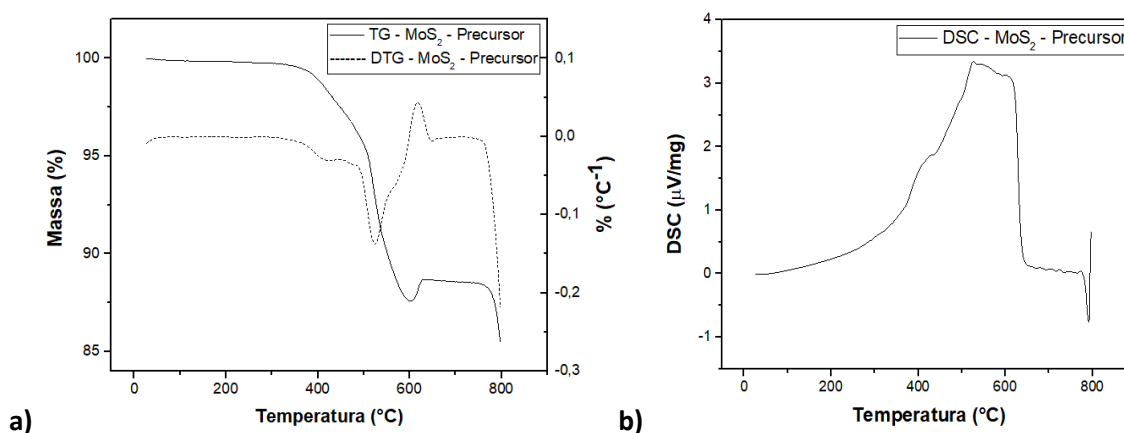
4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 Técnica de caracterizações

Como o intuito do trabalho é a obtenção de compósito contendo MoS_2 e MoO_3 obtido pela oxidação térmica do primeiro, fez-se primeiramente a análise térmica do material precursor, a fim de se verificar a aplicabilidade do método de síntese.

O perfil Termogravimétrico de perda de massa em função da temperatura para o MoS_2 precursor associada à curva de análise térmica diferencial é apresentado na Figura 08a, e análise calorimétrica do mesmo é apresentada na Figura 08b.

Figura 8. Perfil térmico (TG/ DSC) para amostra do MoS₂ sem tratamento térmico. a) análise termogravimétrica (TG/DTG); b) análise de calorimetria exploratória diferencial (DSC).



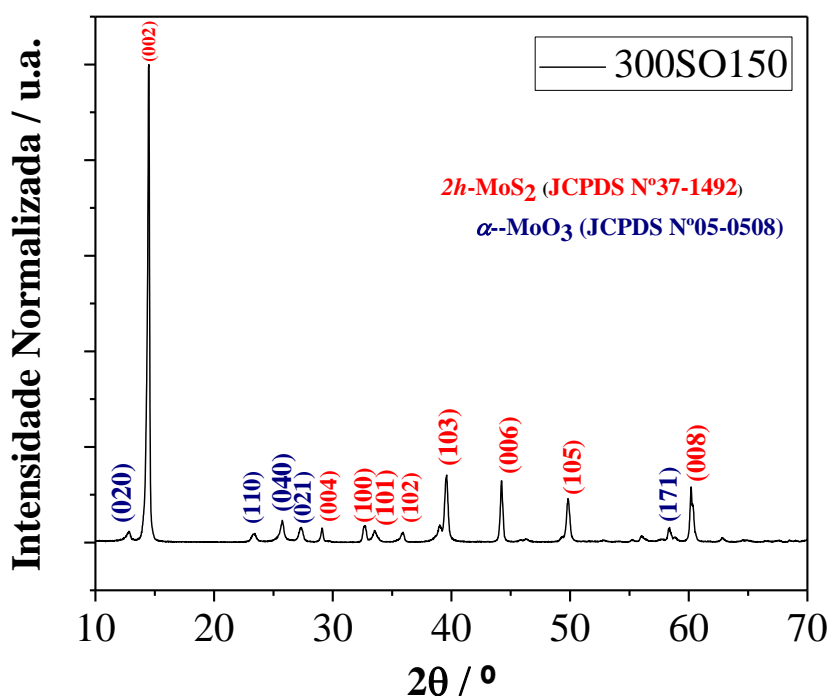
Fonte: Elaborado pela autora

A reação de decomposição térmica do MoS₂ ocorreu em uma etapa na qual em 350 °C inicia-se o processo de perda de massa que apresenta maior inclinação em 500 °C apontado pelo DTG. Essa temperatura coincide com o evento térmico exotérmico em 500 °C no gráfico de DSC. A massa molar do MoS₂ é 160,07 g.mol⁻¹ e do MoO₃ é 144 g.mol⁻¹, portanto durante o evento térmico um perfil de perda de massa em torno de 10% é observado indicando a substituição do enxofre pelo oxigênio, ou seja, ocorre a mudança de MoS₂ para MoO₃. As reações - 04, 05 e 06- mostram as etapas envolvidas nesse processo de oxidação (SOUZA, Ana Carolina De; DE ANDRADE LIMA, 2016). Outro fato observado é o ganho de massa em 650 °C que pode ser atribuído ao intermediário de reação MoO₂ (128 g.mol⁻¹) que posteriormente é transformado em MoO₃ (Eq. 06)



Assim, de acordo com as análises apresentadas na Fig. 08, é possível obter uma mistura do sulfeto com o óxido em algum ponto do tratamento térmico. Portanto após inferir sobre a aplicabilidade do procedimento para obtenção de materiais contendo ambas as espécies de interesse, fez-se inicialmente o tratamento térmico à 300 °C por 150 min e o difratograma da amostra é apresentado na Fig. 09.

Figura 9. Difratograma de raios-X para a amostra tratada em 300 °C por 150 min.

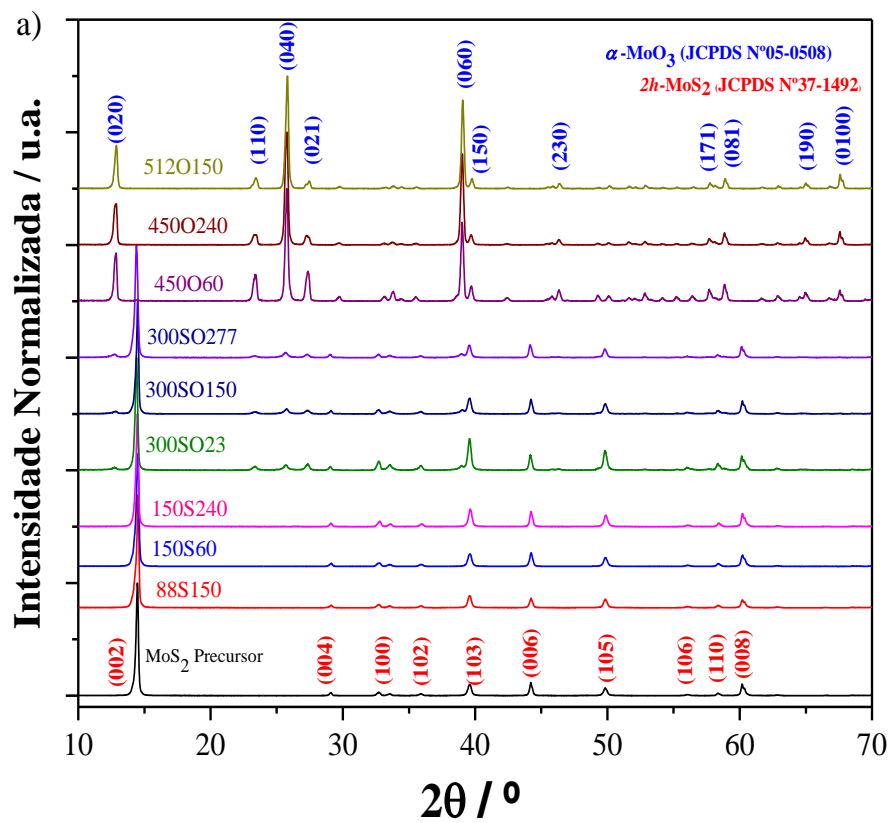


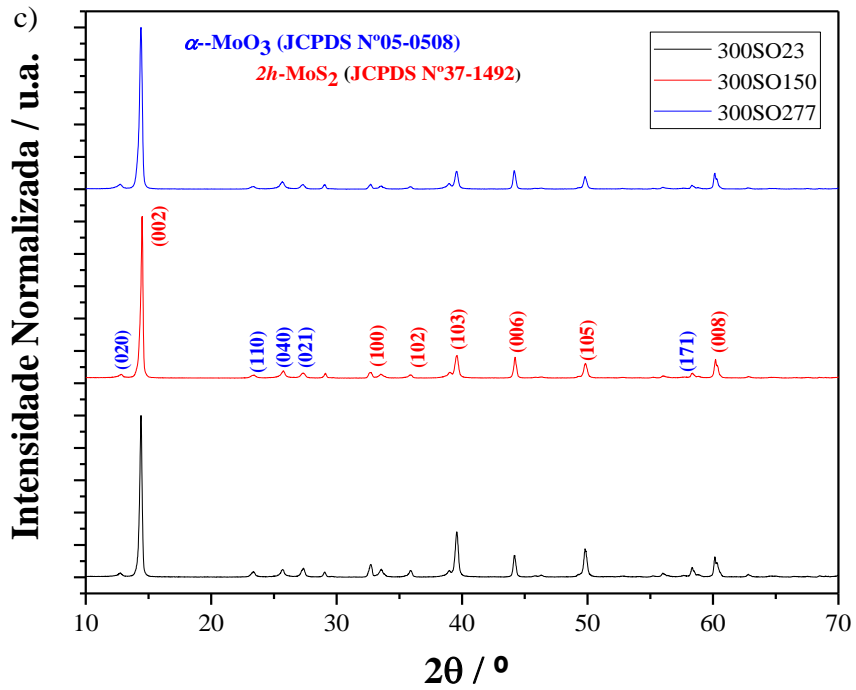
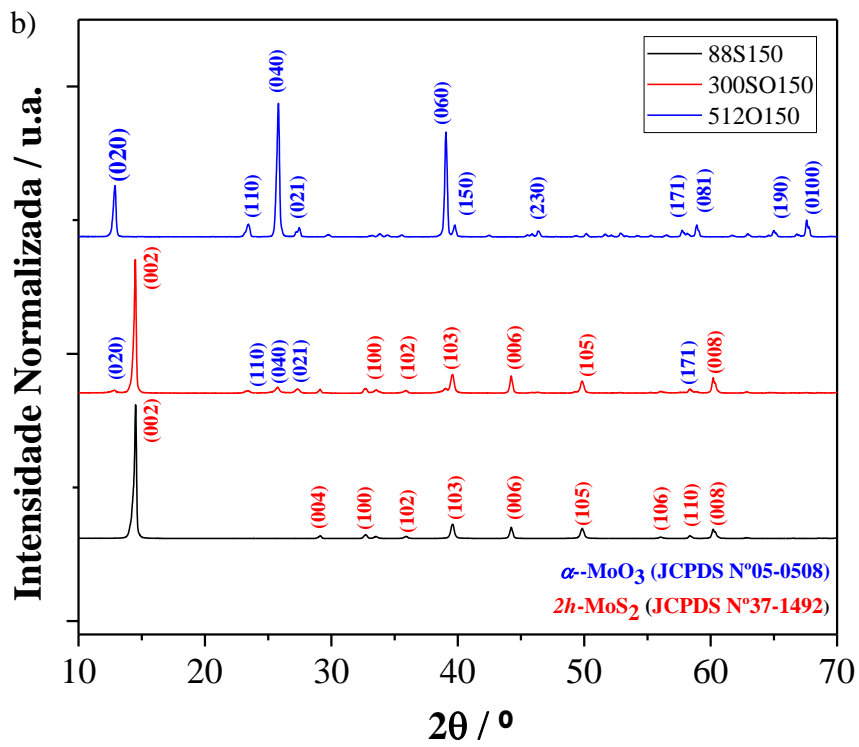
Fonte: Elaborado pela autora

O difratograma apresentado na Fig. 09, corrobora para a hipótese levantada por meio das análises térmicas, evidencia a mistura de fases das estruturas 2h-MoO₂ e α-MoO₃ (fase ortorrômbica) na temperatura de 300 °C. Desta forma, a partir desta condição foi construído o planejamento fatorial, tratando-a como ponto central para se verificar o processo de oxidação.

As estruturas de MoS₂ precursor e as obtidas após tratamento térmico foram caracterizadas por Difractometria de raios X. Os picos foram identificados com base nas fichas cristalográficas oriundas do banco de dados ICSD (*Inorganic Crystal Structure Database*). Os difratogramas de todas as amostras estão apresentados na Figura 10a. Por meio deste comparativo observa-se a evolução de fases em torno do aumento de temperatura e, principalmente, o momento em que ambas as fases aparecem concomitantemente. A fim de verificar mais facilmente o efeito de cada uma das variáveis do processo - tempo e temperatura - os difratogramas são apresentados separadamente. A Figura 10b apresenta o comparativo entre as amostras calcinadas em diferentes temperaturas (88, 300 e 512 °C) mantendo o tempo de 150 minutos para cada uma delas. A Figura 10c compila os difratogramas obtidos das amostras tratadas em uma temperatura constante de 300 °C variando o tempo de calcinação (23, 150 e 277 min).

Figura 10. a) Difratoograma de raios-X de todas as amostras em diferentes tempos e temperaturas. b) Difratoograma de raios X das amostras tratadas termicamente em 88, 300 e 512 °C em 150 min. c) Difratoograma de raios X para amostras calcinadas em 300°C variando o tempo em 23, 150 e 277min.





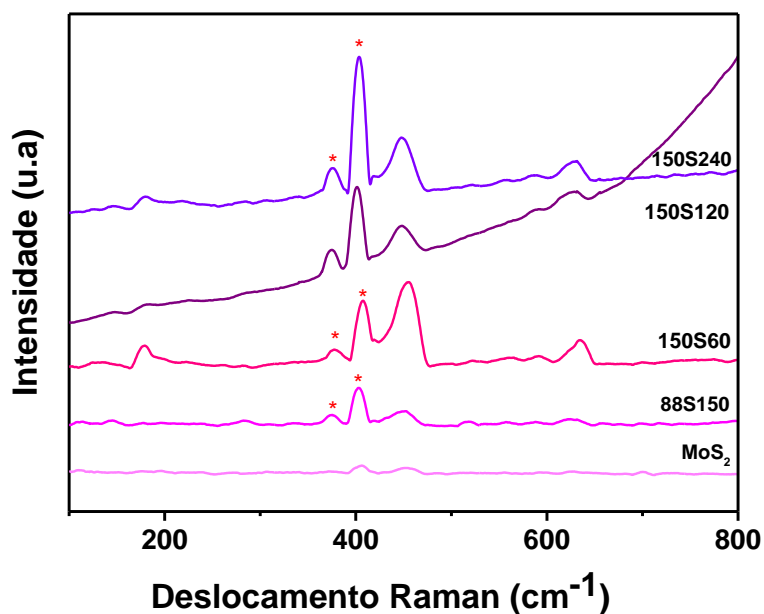
Fonte: Elaborado pela autora

De acordo com o resultado obtido da amostra de dissulfeto de molibdênio precursor, a estrutura é do polítipo $2h$ -MoS₂ (JCPDS: 37-1492) com picos característicos em $2\theta = 14,37^\circ, 29,01^\circ, 39,52^\circ, 44,13^\circ$. É possível observar que em condições de baixa temperatura, neste caso 88 °C e 150 °C, independentemente do tempo de calcinação, não houve mudança de fase, ou seja, permaneceram os picos com planos em $2\theta = 14,37^\circ, 29,01^\circ, 39,52^\circ, 44,13^\circ$ referente ao $2h$ -MoS₂. Em 300 °C é observada uma mudança nos picos de difração indicando uma mistura de fases entre $2h$ -MoS₂ e α -MoO₃.

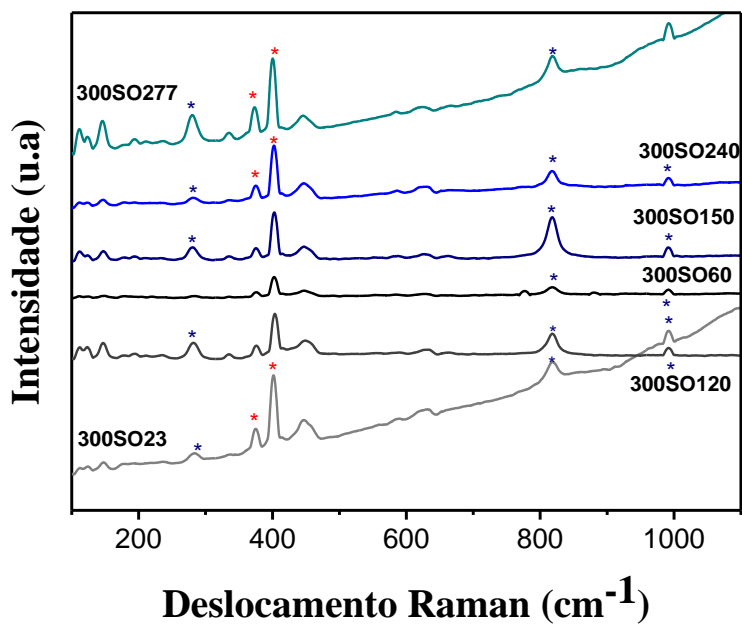
Conforme há um aumento de temperatura, em torno de 450 °C, ocorre a formação do óxido α -MoO₃ (JCPDS: 05-0508) ortorrômbico, com picos em $2\theta = 12,75^\circ, 23,31^\circ, 25,69^\circ, 27,32^\circ, 38,96^\circ$. É possível observar nesta condição a presença de picos de difração bem definidos e intensos, indicando a total cristalização do material. (HU et al., 2015)

Observando o espectro de deslocamento Raman observa-se nas amostras tratadas em 88 °C e 150 °C (Fig 11a) espalhamento característico do MoS₂ com pico de referência em 375 e 403 cm⁻¹, nas amostras tratadas a 300 °C os picos característicos do MoS₂ continuam e surgem três picos característicos da estrutura ortorrômbica do MoO₃ em 283, 818 e 990 cm⁻¹ (Fig 11b) esses dados corroboram com os dados obtidos pelos difratogramas que evidenciam que o tratamento térmico em 300 °C favorece a formação bifásica entre MoS₂ / MoO₃ (CONSONI et. al., 2008).

Figura 11. Espectroscopia de espalhamento Raman. a) amostras tratadas em baixa temperatura; b) amostras tratadas em 300°C.



a)



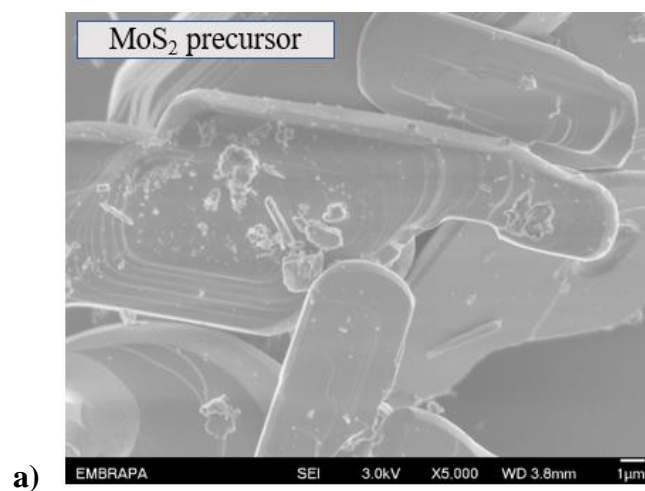
b)

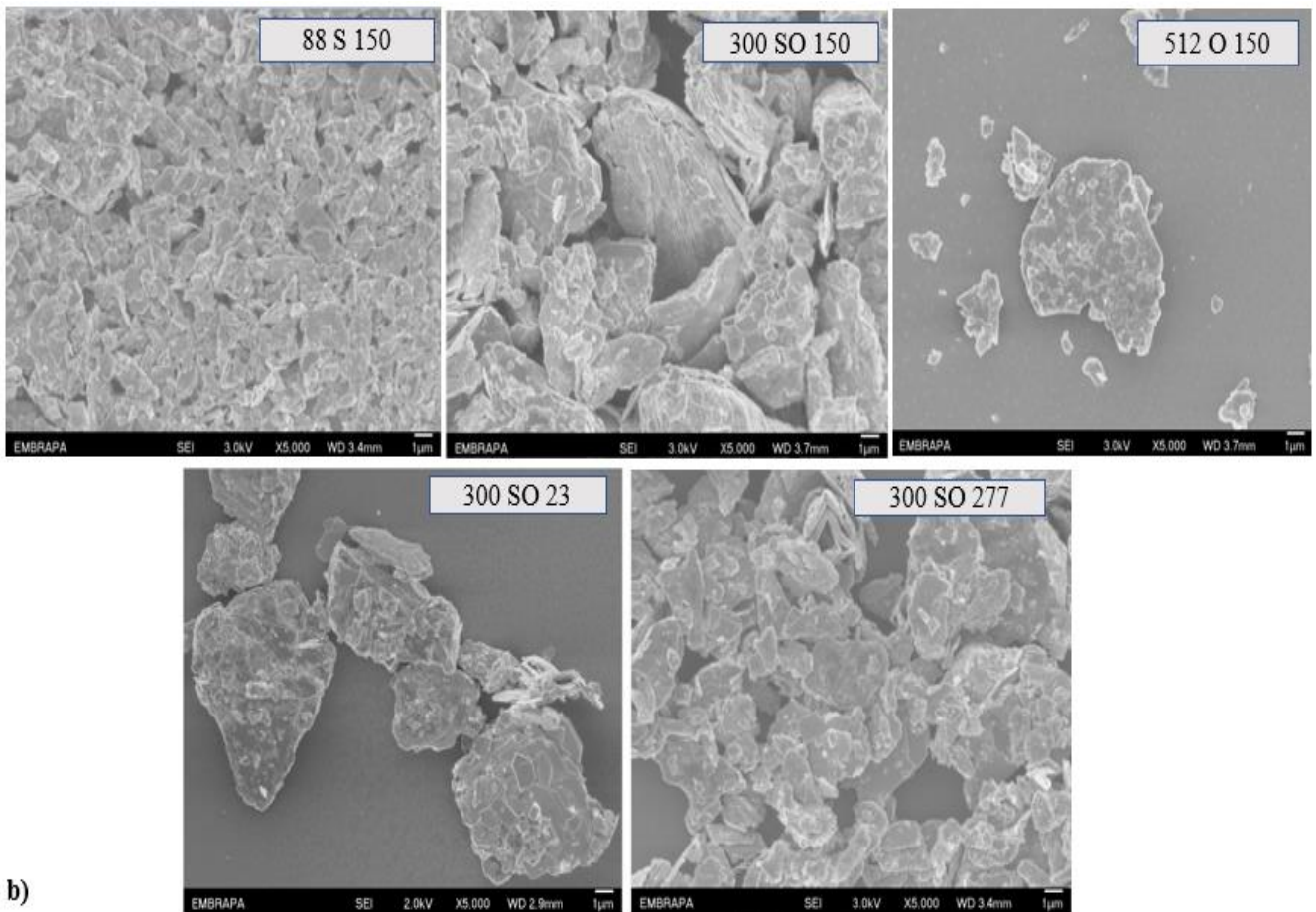
Fonte: Elaborado pela autora

A fim de investigar a morfologia do material, foram realizadas micrografias do MoS₂ precursor e das amostras tratadas termicamente, as imagens foram obtidas por microscopia eletrônica de varredura (MEV) técnica que permite obter imagens

morfológicas de alta resolução da superfície do material estudado. O mapeamento da composição química foi obtido empregando-se recurso de microanálises por EDS (*Energy Dispersive Spectroscopy*) e estão apresentadas nas imagens da Fig. 12a e 12b.

Figura 12. Caracterização morfológica do MoS₂ precursor e das amostras tratadas termicamente por microscopia eletrônica de varredura - MEV. a) micrografia do MoS₂ precursor, b) micrografia das amostras tratadas termicamente com variação de tempo e temperatura.





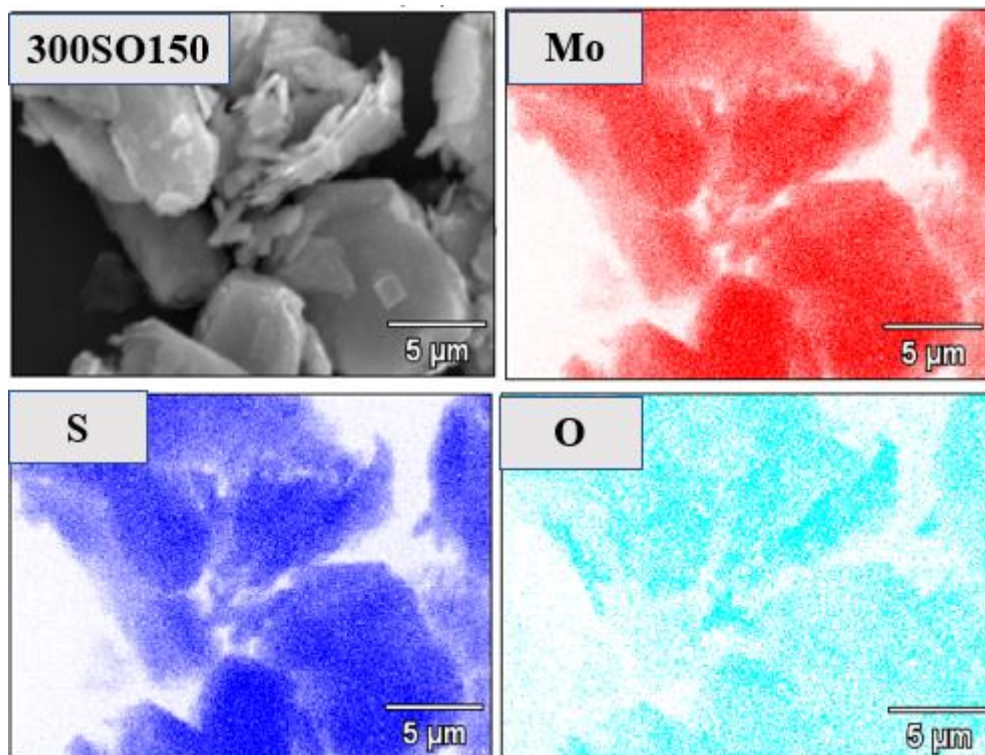
b)

Fonte: Elaborado pela autora

Na Fig. 12a é possível observar que o material precursor apresenta uma estrutura em cristal alongado bem definida. Conforme há elevação de temperatura devido ao tratamento térmico é possível observar na Fig. 12b uma ruptura dessa estrutura, a amostra tratada com 88 °C apresenta uma estrutura fragmentada, as amostras tratadas em 300 °C apresentam uma estrutura com extremidades pontiagudas e heterogênea. Portanto analisando a morfologia, o tratamento térmico alterou a superfície do material.

A caracterização utilizada para identificar os elementos presentes na amostra foi MEV-EDS. Esta análise permite confirmar a formação do compósito conhecendo sua composição química e a distribuição dos elementos no material como apresentado na Fig. 13.

Figura 13. Imagens de MEV-EDS e os elementos encontrados na amostra 300SO150.

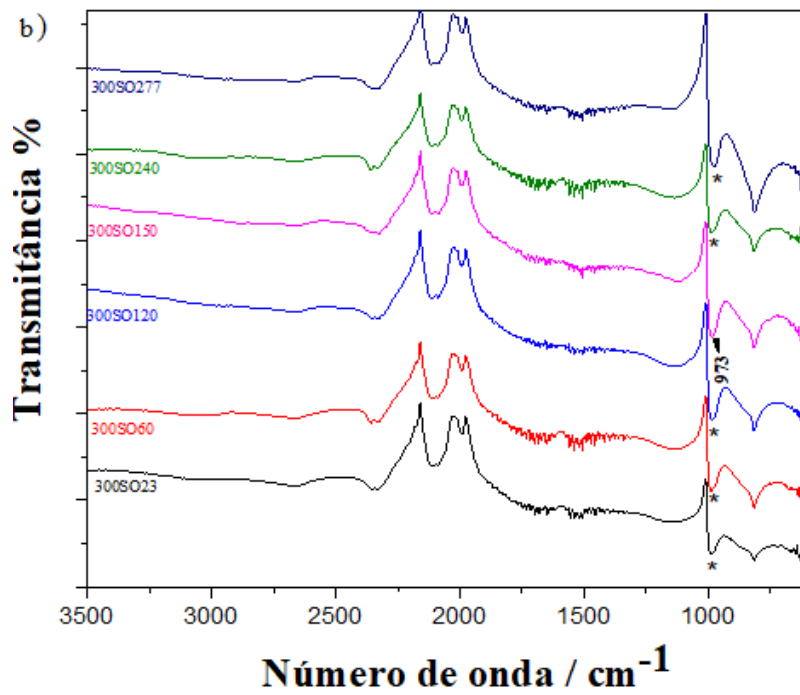
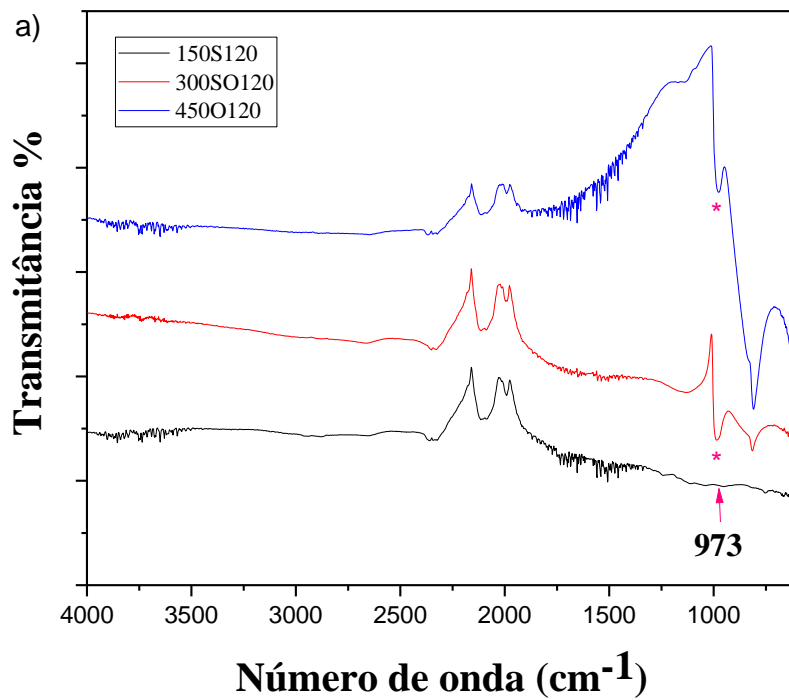


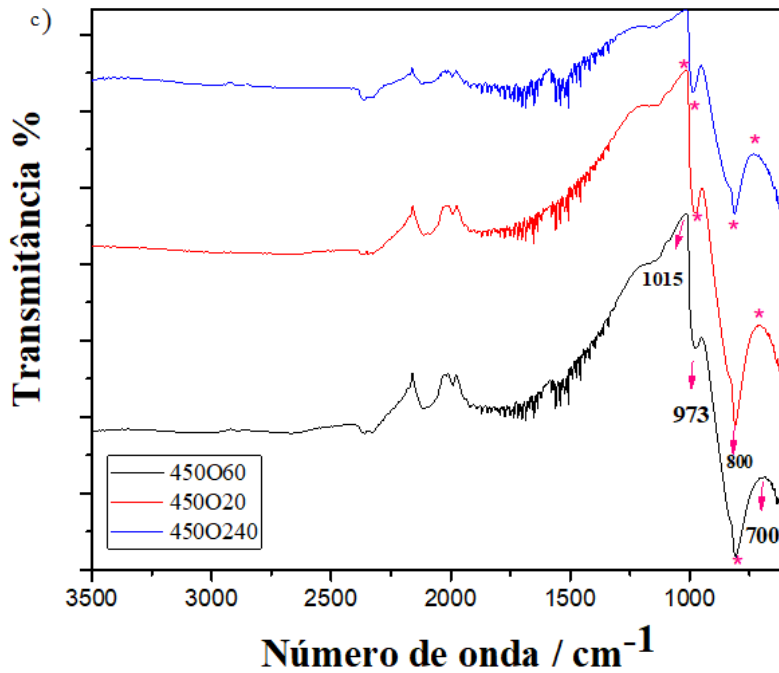
Fonte: Elaborado pela autora

As imagens da Fig. 13 mostram nitidamente a detecção do Molibdênio, Enxofre e o aparecimento de Oxigênio de maneira homogênea recobrendo toda a estrutura, ou seja, a ocorrência dos calcogênios é espacialmente semelhante indicando que a oxidação se dá uniformemente por toda a superfície exposta.

Como adsorção é um fenômeno essencialmente superficial, análises de FTIR foram efetuadas e os resultados são mostrados na Fig.14.

Figura 14. a) Espectros de FTIR para amostras de MoS₂ termicamente tratadas em diferentes temperaturas; b) espectros de FTIR para amostras tratadas em 300 °C com diferentes tempos; c) espectros de FTIR para amostras tratadas em 450 °C com diferentes tempos;





Fonte: Elaborado pela autora

Na literatura de acordo com Li et, al., (2018), as bandas vibracionais características que podem ser atribuídos à ligação Mo-S estão em 920, 1180 e 1316 cm^{-1} . As bandas em 973 e 700 cm^{-1} estão descritas como alongamento da ligação dupla Mo=O, sendo a primeira devido ao Mo=O terminal, originada pelas vibrações internas dos octaedros e a segunda ocorre uma banda referente ao modo de flexão da ligação Mo-O-Mo e na região de 800 cm^{-1} é considerada uma absorção relativa ao MoO₃ hidratado. As bandas em torno de 1000 cm^{-1} são atribuídas a fase ortorrômbica do MoO₃ e que aparecem para temperaturas mais elevadas indicando a oxidação do material, no caso das amostras tratadas acima de 450 °C ; (HU et, al., 2015) (ALVES SILVA LUCENA DE MEDEIROS, 2021). As bandas em 973 cm^{-1} foram encontradas em todas as amostras de acordo com a Fig. 14a. A amostra tratada em 150 °C por 120 min apresentou pico característico da ligação Mo=O comparando com os difratogramas de raio X, para essa condição não aparecem picos indicando a presença de MoO₃. Entretanto, sabendo que FTIR capta vibrações moleculares de superfície, é possível

inferir que em 150 °C já começam a se formar as estruturas de MoO₃ superficialmente. De fato, o processo de calcinação em atmosfera oxidante, situação na qual as amostras foram submetidas, a oxidação deve começar pela superfície e posteriormente caminhar para as partes mais internas do material, o que comprova os picos para MoO₃ aparecem no FTIR e não no DRX para amostras tratadas em menores temperaturas.

Considerando ainda que adsorção é um fenômeno de superfície, análises da área superficial específica das amostras foram realizadas por meio da técnica de BET. O quadro 04 apresenta os valores encontrados para a área superficial.

Quadro 4. Dados da área superficial por BET para amostras de MoS₂ termicamente tratadas

Amostra	Área BET (m²/g)
88S150	4,681
150S60	5,343
150S120	5,111
150S240	5,288
300SO23	4,450
300SO60	4,131
300SO120	4,078
300SO150	4,250
300SO240	4,131
300SO277	4,044
450SO60	1,135
450SO120	1,184
450SO240	1,059
512SO150	0,461

Fonte: Elaborado pela autora

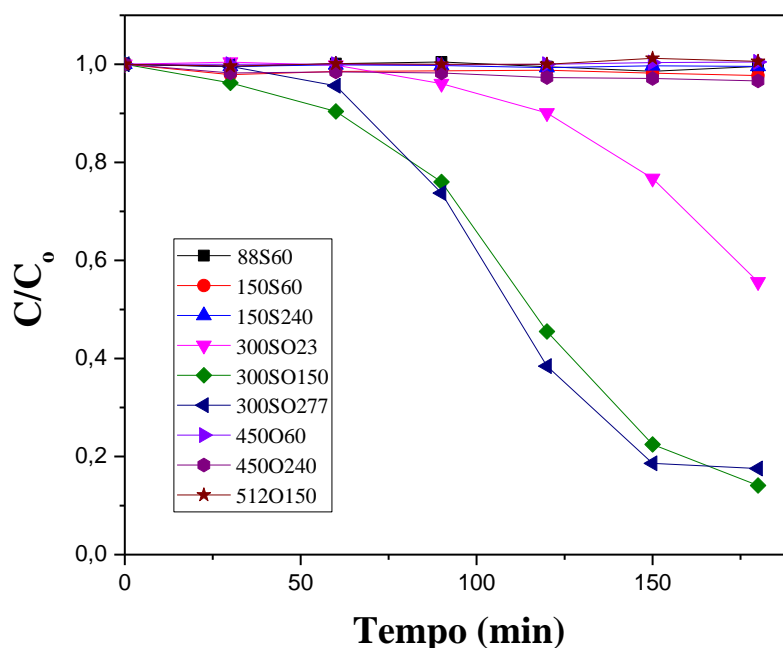
Por meio destes dados, observa-se uma diminuição da área superficial específica à medida que se aumenta a temperatura de tratamento das amostras, o que pode ser explicado por meio da teoria de difusão atômica, que diz que a ligação forte partícula-partícula que ocorre na queima faz com que a interface seja reduzida, pois o material difundido é depositado na região entre elas promovendo a formação de pescoços.

(RODRIGUES e LEIVA, 2020). Sendo assim, as partículas perdem suas características individuais de forma e tamanho e passam a ser chamados de grãos ligados entre si, processo este conhecido como sinterização. Esta informação relaciona-se com as imagens observadas nas micrografias da Fig.12, nas quais observa-se uma alteração na estrutura do material conforme o aumento da temperatura de tratamento das amostras (VERCELINO, 2020). Segundo Zhou e colaboradores (ZHOU et, al., 2022), o fato da área superficial específica do MoS_2 ser maior do que a do MoO_3 é devido a presença de um grande número de mesoporos nos nanoarranjos de MoS_2 .

4.2 Estudo cinético e de isotermas de adsorção

As amostras previamente sintetizadas foram estudadas quanto a capacidade de remoção do corante catiônico MB em água. Inicialmente, testes cinéticos foram efetuados a fim de identificar o comportamento cinético em cada condição e encontrar a melhor resposta em termos de adsorção. A Fig. 15 apresenta os resultados dos testes de cinética.

Figura 15. Comportamento cinético de todas as amostras do design fatorial.

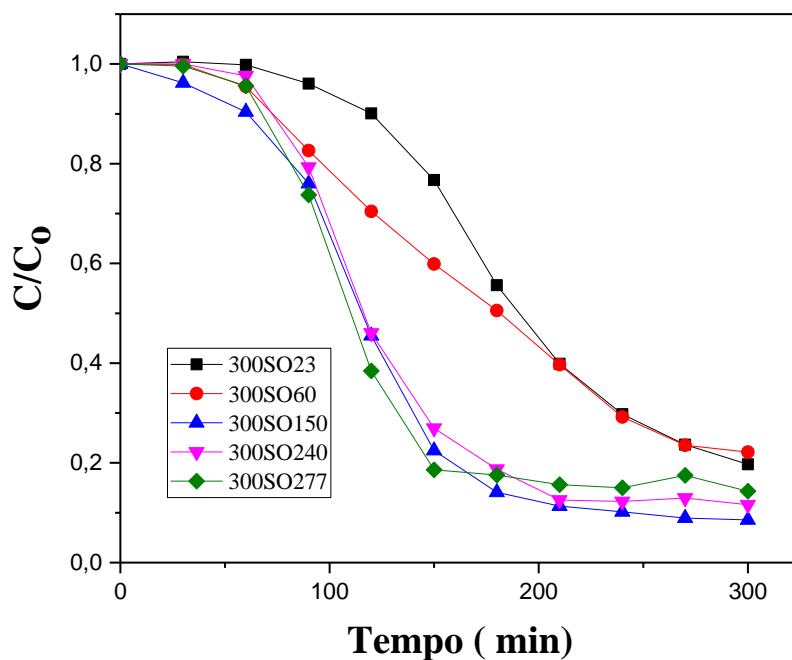


Fonte: Elaborado pela autora

Durante a preparação do ensaio observou-se que tanto o material precursor quanto as amostras tratadas em temperaturas menores (88S150, 150S60, 150S240) apresentaram um caráter hidrofóbico. As amostras tratadas em 300, 450 e 512 °C independente do tempo de calcinação, apresentaram um caráter hidrofílico com maior dispersão, ou seja, a presença da fase $\alpha\text{-MoO}_3$ mudou a característica do material em relação à hidrofiliabilidade. Em relação à cinética, por meio da Fig. 15, é possível observar que as amostras tratadas em 300 °C apresentaram uma maior capacidade de remoção do corante, comparada às demais amostras que não adsorveram. No entanto, a amostra 300SO23 apresentou um comportamento lento de remoção, comparada às tratadas em maior tempo em mesma temperatura. Com base nessa observação, um arranjo delimitando as amostras em 300 °C e variando o tempo para 60 e 240 min foi preparado

e o comportamento cinético dessas novas amostras foi avaliado. A Fig. 16 apresenta os resultados obtidos para este novo arranjo, incluindo todas as amostras em 300 °C.

Figura 16. Comportamento cinético para amostras tratadas a 300 °C em diferentes tempos.



Fonte: Elaborado pela autora

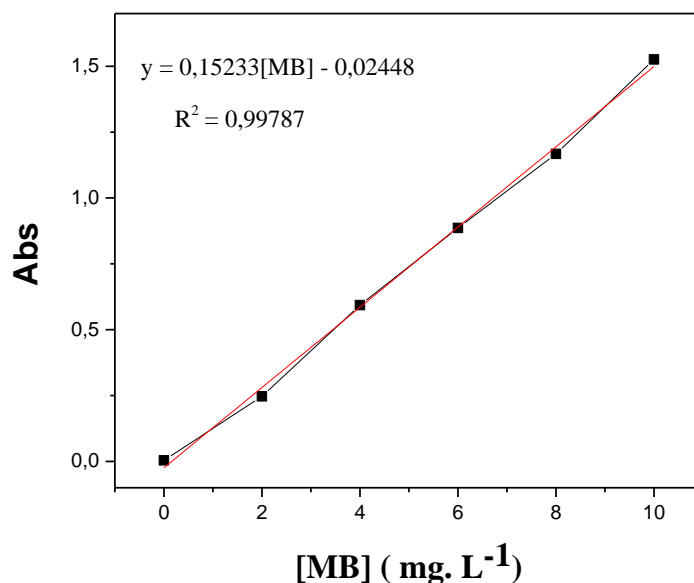
Por meio destes dados, é possível observar que mesmo tratadas em 300 °C as amostras em 23 e 60 min apresentaram uma lenta remoção de corante enquanto as amostras tratadas em 150, 240 e 277 min apresentaram uma inércia inicial, porém com o passar do tempo houve um decréscimo da concentração de MB até atingir o equilíbrio. Sendo assim o fato da amostra em 300 °C apresentar uma mistura de fases favorece o processo de adsorção, visto que a presença de sítios com enxofre (S) da fase $2h\text{-MoS}_2$ de acordo com (ZHOU et, al., 2022) favorece o processo de adsorção e a presença da fase ortorrômbica do MoS_3 favorece a dispersão deste material em solução aquosa, possibilitando assim uma maior capacidade adsortiva. No caso das amostras 300SO23 e

300SO60, o baixo tempo de calcinação faz com que a quantidade oxidada de $2h\text{-MoS}_2$ para $\alpha\text{-MoO}_3$ seja menor, influenciando na proporção de fases que impacta na cinética de adsorção deste material.

Posteriormente, foi avaliada a capacidade adsortiva do material por meio das isotermas de adsorção. Nessa etapa foram realizadas as isotermas das amostras tratadas em $300\text{ }^\circ\text{C}$ com os tempos de calcinação em 23 min, 150 min e 277 min. Para isto foi realizada uma curva de calibração padrão para o MB - Fig. 17 - que basicamente é a relação entre a absorvância e a quantidade de analito em solução. Essa curva analítica padrão foi utilizada para se obter a concentração de MB em solução durante os ensaios de adsorção.

As curvas de isotermas de adsorção permitem identificar a real capacidade adsorvente do material em relação ao adsorvato, além de indicar se o mecanismo de adsorção é favorável ou não.

Figura 17. Curva analítica padrão para o azul de metileno.



Fonte: Elaborado pela autora

O quadro 5, apresenta os dados de concentração inicial das soluções de corante, a absorbância do sistema corante-amostra pós 24 h de contato sem luz, a concentração no equilíbrio, a massa de corante adsorvida e a capacidade adsortiva no equilíbrio.

Quadro 5. Dados para a construção da isoterma de adsorção das amostras tratadas em 300 °C em diferentes tempos.

Amostra 300SO23				
[MB] inicial (mg/L)	Abs. pós contato com amostra	Concentração no equilíbrio (mg/L)	Massa adsorvida (mg)	q equilíbrio (mg/g)
29,9	0,171	1,28	0,72	71,55
57,4	1,056	7,09	0,82	82,28
86,4	1,526	10,17	1,91	190,58
100	0,873	58,90	1,03	102,75
118,7	1,301	87,00	0,79	79,25

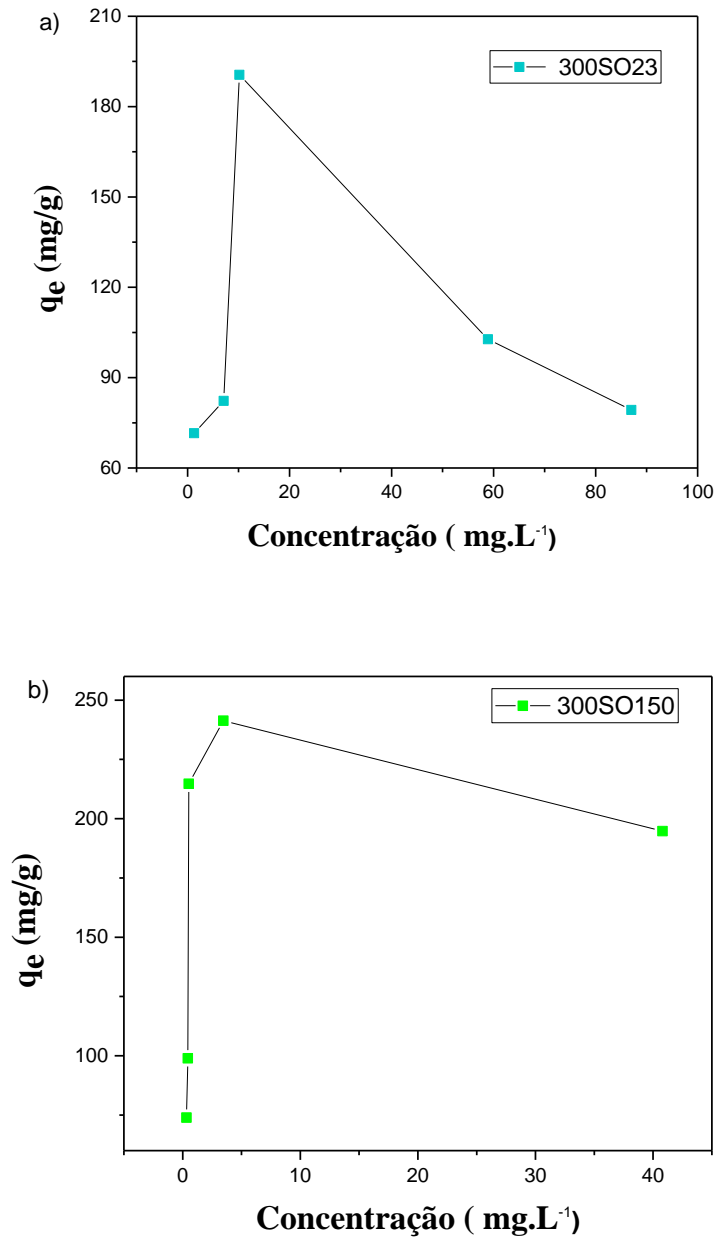
Amostra 300SO150				
[MB] inicial (mg/L)	Abs. pós contato com amostra	Concentração no equilíbrio (mg/L)	Massa adsorvida (mg)	q equilíbrio (mg/g)
29,9	0,0250	0,32	0,74	73,95
57,4	0,0350	0,44	0,99	98,91
86,4	0,0550	0,52	2,15	214,70
100	0,5040	3,46	2,41	241,35
118,7	0,5970	40,80	1,95	194,75

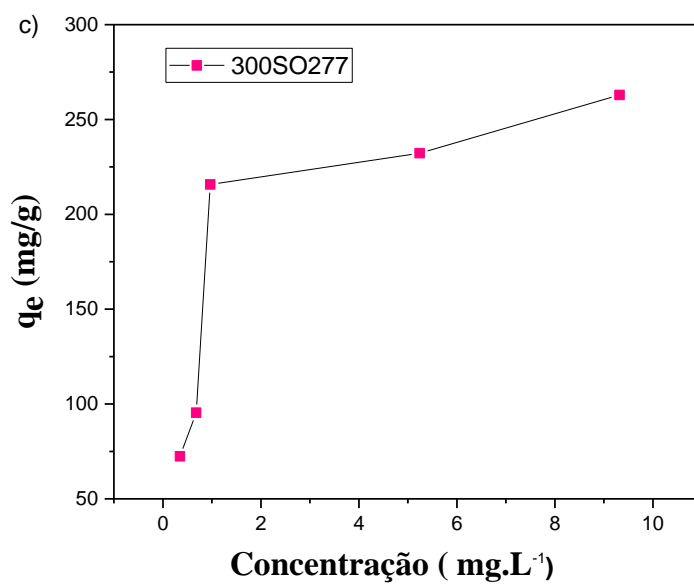
Amostra 300SO277				
[MB] inicial (mg/L)	Abs. pós contato com amostra	Concentração no equilíbrio (mg/L)	Massa adsorvida (mg)	q equilíbrio (mg/g)
29,9	0,029	0,35	0,74	72,43
57,4	0,079	0,68	0,98	95,44
86,4	0,123	0,97	2,14	215,74
100	0,775	5,24	2,37	232,25
118,7	1,396	9,32	2,73	262,93

Fonte: Elaborado pela autora

Com base nos dados obtidos, foi construído o gráfico de isoterma de adsorção para as amostras que estão apresentados na Fig. 18.

Figura 18. Curvas de adsorção para as amostras tratadas em 300 °C om variação de tempo. **a)** 300 °C a 23 min. **b)** 300 °C a 150 min **c)** 300 °C a 277 min.

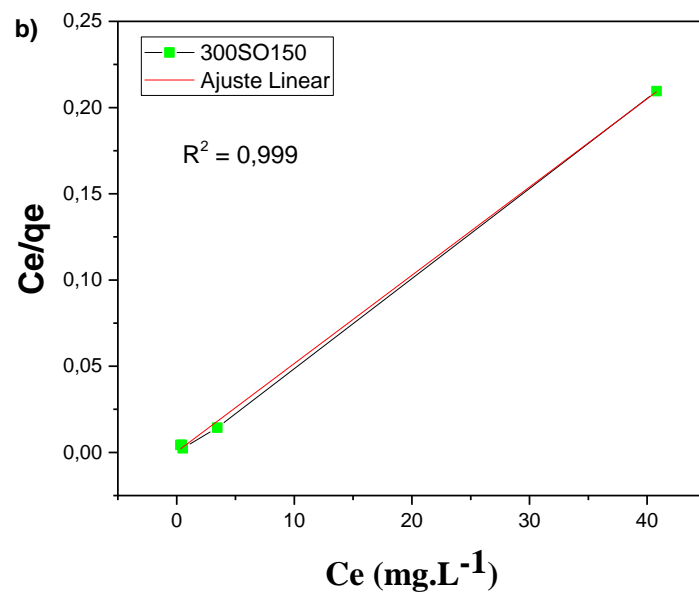
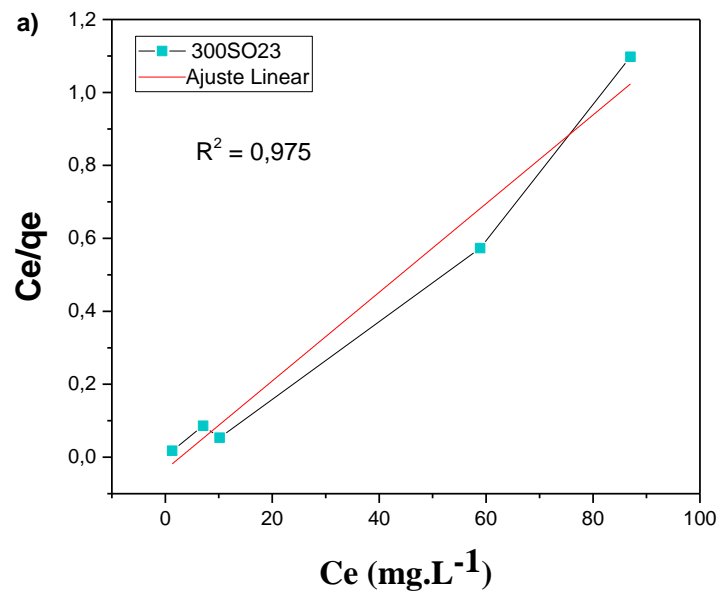


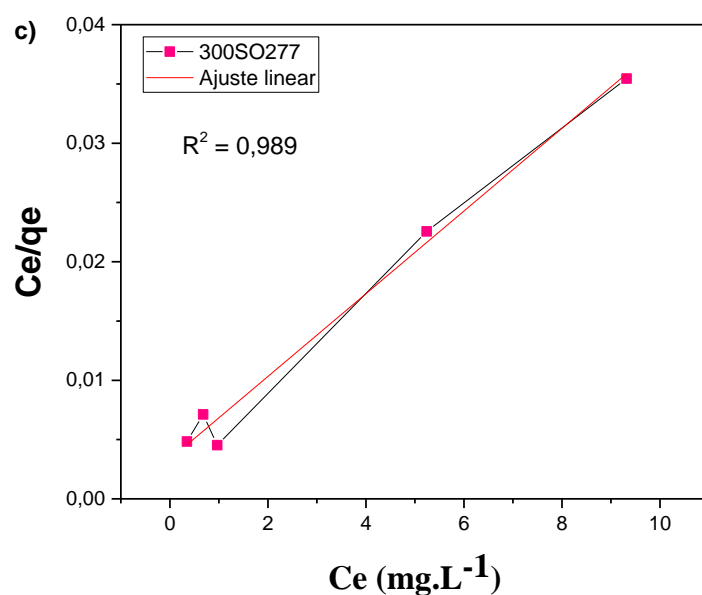


Fonte: Elaborado pela autora

As curvas de adsorção apresentadas na Fig. 18 apresentam um formato côncavo especialmente para a amostra 300SO150 indicando um perfil favorável de adsorção, segundo (NASCIMENTO et, al., 2014). Os dados foram ajustados de acordo com as isotermas de Langmuir, os gráficos obtidos para o ajuste estão apresentados nas Fig. 19.

Figura 19. Isoterma de Langmuir para a amostras tratadas em 300 °C om variação de tempo. a) 300 °C a 23 min. b) 300 °C a 150 min c) 300 °C a 277min





A partir das isotermas de Langmuir, é possível observar que a amostra 300SO150 apresentou o melhor ajuste linear com valor de coeficiente de correlação de regressão de $R^2 = 0,999$ inferindo que o modelo de Langmuir é adequado para descrever a capacidade de adsorção do compósito e que a amostra 300SO277 apresentou maior capacidade para remoção do corante MB. O modelo de Langmuir prevê que apenas uma molécula de corante pode ser adsorvida em um sítio ativo, e os sítios têm energia equivalente, assim as moléculas adsorvidas não interagem umas com as outras formando uma monocamada recobrando totalmente a superfície do adsorvente. Admitindo-se esse modelo é possível presumir que o processo de adsorção que ocorre no material é a quimissorção. (ALLEONI et,al., 1998; HAN et, al., 2017). A capacidade máxima de adsorção e o fator de separação R_L que indica se o processo de adsorção é favorável ou não, podem ser encontrados por meio da linearização da equação que descreve o modelo de Langmuir, conforme apresentado abaixo:

Equação que descreve o modelo de Langmuir:

$$q_e = \frac{q_{max} \cdot k_L \cdot C_e}{1 + k_L \cdot C_e} \quad (01)$$

Onde: q_{max} é a capacidade máxima de adsorção em uma monocamada (mg/g) e K_L é um parâmetro relacionado com a energia de adsorção e dependente da temperatura é a constante de linearização de Langmuir, linearizando esta equação, obtém-se:

$$\frac{q_e}{q_{m\acute{a}x}} = \frac{K_L C_e}{K_L C_e + 1} \longrightarrow \frac{C_e}{q_e} = \frac{K_L C_e + 1}{K_L \cdot q_{m\acute{a}x}} \longrightarrow \frac{K_L C_e}{K_L \cdot q_{m\acute{a}x}} = \frac{1}{K_L \cdot q_{m\acute{a}x}} \quad (03)$$

$$\frac{C_e}{q_e} = C_e \cdot \frac{1}{q_{m\acute{a}x}} + \frac{1}{K_L \cdot q_{m\acute{a}x}} \quad (04)$$

Onde o coeficiente angular (a) e o coeficiente angular (b) são:

$$a = \frac{1}{q_{m\acute{a}x}} \quad (05)$$

$$b = \frac{1}{K_L \cdot q_{m\acute{a}x}} \quad (06)$$

No quadro 06 está apresentada as equações de reta obtidas pelo modelo de Langmuir para cada uma das amostras.

Quadro 6. Equações de reta do modelo de Langmuir para as amostras tratadas a 300 °C em diferentes tempos.

Amostra	Equação de Langmuir linearizada
300SO23	$y = 0,01215x - 0,0340$
300SO150	$y = 0,00512x + 3,856 \cdot 10^{-4}$
300SO277	$y = 0,00349x + 0,00335$

Fonte: Elaborado pela autora

Com base na linearização da equação de Langmuir, obteve-se os valores para $q_{máx}$ e K_L que estão apresentados no quadro 07.

Quadro 7. Valores da capacidade adsortiva máxima ($q_{máx}$) e da constante de Langmuir (K_L) para cada uma das amostras com base na linearização da equação de Langmuir

Amostra	$q_{máx}$ (mg. g ⁻¹)	K_L (L.mg ⁻¹)
300SO23	82,3	0,357
300SO150	195,31	13,28
300SO277	286,53	1,041

Fonte: Elaborado pela autora

Como verificado no quadro 07 a amostra 300SO277 apresentou um $q_{máx}$ de 286,53 mg/g que é superior aos resultados obtidos por Zhou e colaboradores (ZHOU et, al., 2022) que apontam em seus experimentos uma capacidade de remoção de MB para materiais de MoO₃ em 100,24 mg/g e para materiais contendo MoS₂ uma capacidade máxima de adsorção em 177,18 mg/g e destacam que materiais contendo oxigênio e enxofre em sua superfície podem desempenhar um papel vital na remoção de contaminantes, ou seja o material compósito MoS₂ / MoO₃ obtido por tratamento térmico a 300 °C apresenta um maior potencial de adsorção se comparado aos compostos isolados.

A isoterma de Langmuir pode ser expressa pelo fator de separação R_L :

$$R_L = \frac{1}{1 + k_L \cdot C_0} \quad (02)$$

Onde o valor de R_L infere sobre a característica do processo de adsorção sendo este favorável, desfavorável, irreversível ou linear. No quadro 08 são apresentados os

valores do fator R_L obtidos para cada uma das amostras e o tipo de processo de adsorção que ocorre para cada uma delas.

Quadro 8. Valores de R_L para as amostras tratadas a 300 °C em diferentes tempos.

Amostra	Concentração no equilíbrio (mg/L)		R_L	
	300SO23	1,28	87	0,68
300SO150	0,32	40,8	0,19	$1,84 \cdot 10^{-3}$
300SO277	0,35	9,32	0,74	0,093

Fonte: Elaborado pela autora

Com base nas informações do quadro 08 os valores do fator de separação variaram de $1,84 \cdot 10^{-3}$ a 0,74, ou seja, com base nos dados do quadro 01 a adsorção é um processo favorável para o material estudado.

5. CONCLUSÃO

Os resultados obtidos permitem concluir que os objetivos inicialmente estabelecidos foram atingidos, ou seja, por meio do tratamento térmico do MoS_2 precursor foi possível obter um composto entre $2h\text{-MoS}_2$ e $\alpha\text{-MoO}_3$ comprovada pela difratometria de raios X e espectroscopia por Raman que apontaram a coexistência, nas amostras tratadas em 300 °C, de picos característicos das fases $2h\text{-MoS}_2$ e $\alpha\text{-MoO}_3$ ortorrômbica. Dados de FTIR indicaram a presença de MoO_3 na superfície do material na temperatura de 150 °C tratada por 120 min, indicando que nesta condição começam a se formar as estruturas de MoO_3 superficialmente. A alteração morfológica da estrutura devido ao aumento de temperatura foi observada por meio da técnica de MEV. A composição química apresentada pela técnica EDS apontou que a formação de Oxigênio ocorreu de maneira uniforme recobrando toda a estrutura. A adsorção por N_2 e o método

matemático BET permitiram obter a área superficial específica do material que conforme ocorreu o aumento da temperatura de tratamento, houve uma diminuição na área superficial e amostras com áreas superficiais menores apresentaram maior dispersão em solução. Os testes cinéticos indicaram que a amostra com mistura de fases apresentou uma remoção do corante MB mais rápida se comparada com as amostras tratadas em temperaturas inferiores ou superiores a 300 °C, ou seja, o tratamento térmico nesta condição além de mudar a hidrofobicidade do material, possibilitou uma melhor resposta adsortiva do compósito. Os dados obtidos pelo modelo de isoterma de adsorção de Langmuir indicam que a adsorção do corante ocorreu em sítios homogêneos e específicos do compósito $\text{MoS}_2/\text{MoO}_3$ e infere que a adsorção é de natureza química do tipo favorável.

Sendo assim fica evidente que a mudança na estrutura do material precursor proporcionada pelo tratamento térmico à 300 °C permite uma melhora nas propriedades do material, aumento da sua capacidade de dispersão e adsortiva.

6. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Atividades futuras são sugeridas para complementar o trabalho, como a realização de testes de adsorção de metais, testes de adsorção com variação de pH e estudo da aplicação deste material em uma estação de tratamento de água.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABES. *Quem inventou o saneamento básico?* Disponível em: <<http://www.abes-mg.org.br/visualizacao-de-clipping/ler/8921/quem-inventou-o-saneamento-basico>>. Acesso em: 6 fev 2022.

AEGEA. *História do saneamento básico e tratamento de água e esgoto.* Disponível em: <<https://www.eosconsultores.com.br/historia-saneamento-basico-e-tratamento-de-agua-e-esgoto/>>. Acesso em: 12 jun 2021.

ALLEONI, L. R. F.; CAMARGO, O. A.; CASAGRANDE, J. C. Isotermas de langmuir e de freundlich na descrição da adsorção de boro em solos altamente intemperizados. *Scientia Agricola*, v. 55, p. 379–387, 1998.

ALVES SILVA LUCENA DE MEDEIROS, Suelen; FLÁVIA FÉLIX FARIAS, Ana; MARIA GARCIA DOS SANTOS, Ieda. Synthesis of Molybdenum Trioxide with Different Structures and Microstructures by the Modified Pechini Method: A New Methodological Approach. *Revista Virtual de Química*, v. 13, n. 2, p. 494–508, 2021.

ARVELOS, Sarah. EQUILÍBRIO DE ADSORÇÃO DE GASES EM SUPERFÍCIES SÓLIDAS: DE LANGMUIR AO ADVENTO DA SIMULAÇÃO MOLECULAR. *Revista Eletrônica Perspectivas da Ciência e Tecnologia - ISSN: 1984-5693*, v. 11, n. 0, p. 16, 20 Dez 2019.

CAI, Weitian e colab. CTAB-intercalated molybdenum disulfide nanosheets for enhanced simultaneous removal of Cr (VI) and Ni(II) from aqueous solutions. *Journal of Hazardous Materials*, v. 396, p. 122728, 5 Set 2020.

CHANG, Kun; CHEN, Weixiang. In situ synthesis of MoS₂/graphene nanosheet composites with extraordinarily high electrochemical performance for lithium ion batteries. *Chemical Communications*, v. 47, n. 14, p. 4252–4254, 22 Mar 2011.

CONSONI, Deise Rebelo; KLEIN, Aloísio Nelmo; PAVANATI, Henrique Cezar. ESTUDO DO PROCESSO DE OBTENÇÃO DE DISSULFETO DE MOLIBDÊNIO POR PLASMA DC. p. 90, 2008a.

CONSONI, Deise Rebelo; KLEIN, Aloísio Nelmo; PAVANATI, Henrique Cezar. *ESTUDO DO PROCESSO DE OBTENÇÃO DE DISSULFETO DE MOLIBDÊNIO POR PLASMA DC.* 2008b. 2008.

COSTA, F. M. A. S. et. al., USO DE PLANEJAMENTO COMPOSTO CENTRAL NA AVALIAÇÃO DAS VARIÁVEIS TEMPERATURA E CONCENTRAÇÃO DE SOLVENTES NO ESTUDO DA SOLUBILIDADE DA UREIA. In: XI CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA QUÍMICA EM INICIAÇÃO CIENTÍFICA, Jun 2015, Campinas, Brasil. Anais... Campinas, Brasil: Editora Edgard Blücher, Jun 2015. p. 665–670. Disponível em: <<http://www.proceedings.blucher.com.br/article-details/19710>>. Acesso em: 15 jun 2021.

CREMASCO, Marco Aurélio. *Difusão mássica*. [S.l.]: Editora Blucher, 2019.

CUI, Zhe; SUN, Yangang. From tremella-like MoS₂ to α -MoO₃ nanoplates: sintering synthesis and adsorption properties. 2017. Disponível em: <<https://ietresearch.onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1049/mnl.2017.0045>>. Acesso em: 20 jun 2021.

CUNICO, M. W. M. et. al., PLANEJAMENTO FATORIAL: UMA FERRAMENTA ESTATÍSTICA VALIOSA PARA A DEFINIÇÃO DE PARÂMETROS EXPERIMENTAIS EMPREGADOS NA PESQUISA CIENTÍFICA. *Visão Acadêmica*, v. 9, n. 1, 2008. Disponível em: <<https://revistas.ufpr.br/academica/article/view/14635>>. Acesso em: 15 jun 2021.

DI BERNARDO, Luiz. *Tratamento de água para abastecimento por filtração direta*. São Carlos: RiMa, 2003.

EPSHTEYN, Yakov; RISDON, Thomas J. MOLYBDENUM DISULFIDE IN LUBRICANT APPLICATIONS – A REVIEW. p. 12, 2010.

FILHO, Carlos Alves do Nascimento; OLIVEIRA, Helinando Pequeno De. Compostos à base de molibdênio para remediação ambiental: uma revisão. v. 10 n, 3, n. 12410313187, 8 Mar 2021.

HAN, Sancan e colab. Superior Adsorption and Regenerable Dye Adsorbent Based on Flower-Like Molybdenum Disulfide Nanostructure. *Scientific Reports*, v. 7, n. 1, p. 43599, 3 Abr 2017.

HELFFERICH, F. G. Principles of adsorption & adsorption processes, by D. M. Ruthven, John Wiley & Sons, 1984, xxiv + 433 pp. *AIChE Journal*, v. 31, n. 3, p. 523–524, Mar 1985.

História do Saneamento - Conselho AR-ITU 2016. Disponível em: <https://itu.sp.gov.br/wp-content/uploads/2016/ar_itu/conselho_regulacao_fiscalizacao/2016_11_09_6_reuniao_ord_consregfis_ar_itu.pdf>. Acesso em: 6 fev 2022.

Home / ICSD. Disponível em: <<https://icsd.products.fiz-karlsruhe.de/>>. Acesso em: 10 jun 2021.

HU, Hanmei e colab. Metastable h-MoO₃ and stable α -MoO₃ microstructures: controllable synthesis, growth mechanism and their enhanced photocatalytic activity. 17 Fev 2015. Disponível em: <<https://www.tandfonline.com/doi/full/10.1080/17458080.2015.1012654>>. Acesso em: 22 jan 2021.

KERESZTURY, Gábor. Raman Spectroscopy: Theory. *Handbook of Vibrational Spectroscopy*.: John Wiley & Sons, Ltd, 2006. Disponível em: <<https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/0470027320.s0109>>. Acesso em: 9 fev 2022.

KERSTING, D F; WIEBECK, H; ESPER, F J. ESTUDO SOBRE O TRATAMENTO DE RESÍDUOS DE COMPÓSITOS ESTRUTURAIS PRODUZIDOS COM FIBRA DE VIDRO E FIBRA DE CARBONO - UMA REVISÃO. p. 8, 2016.

Lei nº 11.445. Disponível em: <http://www.planalto.gov.br/ccivil_03/_ato2007-2010/2007/lei/11445.htm>. Acesso em: 6 fev 2022.

LI, Ying e colab. Preparation and adsorption property of hollow MoS₂ microspheres composed of nanoflakes. *Research on Chemical Intermediates*, v. 44, n. 7, p. 4353–4364, Jul 2018.

LUO, Jinming e colab. Phase-Mediated Heavy Metal Adsorption from Aqueous Solutions Using Two-Dimensional Layered MoS₂. *ACS Applied Materials & Interfaces*, v. 11, n. 42, p. 38789–38797, 23 Out 2019.

NASCIMENTO, Ronaldo Ferreira Do e colab. *Adsorção: aspectos teóricos e aplicações ambientais*: Fortaleza, 2014.

NUNES, Larissa dos Reis; DIAZ, Rafael Rodrigo Licheski. A evolução do saneamento básico na história e o debate de sua privatização no Brasil. *Revista de Direito da Faculdade Guanambi*, v. 7, n. 2, p. 1, 2020.

OMS. Saúde. Disponível em: <<https://www.who.int/publications-detail-redirect/9789241514705>>. Acesso em: 6 fev 2022.

PÉREZ-GONZÁLEZ, M. et. al., Improved adsorption and photocatalytic removal of methylene blue by MoO₃ thin films: Role of the sputtering power, film thickness, and sputtering working pressure. *Catalysis Today*, Special Contributions to Symposium F3 of XXVII IMRC-2018. v. 360, p. 138–146, 15 Jan 2021.

Projetos Compostos Centrais (CCD). Disponível em: <<https://www.itl.nist.gov/div898/handbook/pri/section3/pri3361.htm>>. Acesso em: 20 jun 2021.

RAKASS, Souad e colab. Molybdenum Trioxide: Efficient Nanosorbent for Removal of Methylene Blue Dye from Aqueous Solutions. *Molecules : A Journal of Synthetic Chemistry and Natural Product Chemistry*, v. 23, n. 9, p. 2295, 8 Set 2018.

ROCHA, Clarice Oliveira Da. Utilização do sapo-5 micro e mesoporoso impregnados com níquel e/ou zinco para acompanhamento da dessulfurização da mistura heptano-tiofeno. Accepted: 2018-01-23T14:36:45ZCompany: BrasilDistributor: BrasilInstitution: BrasilLabel: Brasilpublisher: Universidade Federal de Campina Grande, 10 Out 2014. Disponível em: <<http://dspace.sti.ufcg.edu.br:8080/jspui/handle/riufcg/236>>. Acesso em: 15 jun 2021.

RODRIGUES, Josiane Santiago e colab. Presença de fármacos e hormônios na água: uma análise cienciométrica. *Research, Society and Development*, v. 7, n. 6, p. 01–22, 2018.

RODRIGUEZ, Camila Laura Celis. Dissulfeto de Molibdênio (MoS₂) bidimensional como carga para matrizes poliméricas. Accepted: 2020-07-01T16:48:10Z, 31 Jan 2020. Disponível em: <<http://tede.mackenzie.br/jspui/handle/tede/4275>>. Acesso em: 20 jun 2021.

SABESP. *Tratamento de Água*. Disponível em: <<http://site.sabesp.com.br/site/interna/Default.aspx?secaoId=47>>. Acesso em: 6 fev 2022.

SILVA, C. A. A.; SILVA, C. F.; MATOS, J. M. E. Síntese, caracterização e aplicação do trióxido de molibdênio na fotocatalise de efluente têxtil sintético. *Cerâmica*, v. 64, n. 371, p. 454–465, Set 2018.

SHRIVER & ATKINS. *Química Inorgânica*. 4 ed. Guanabara Koogan, 2008. p.75 a 85.

SNIS. 2018. Disponível em: <http://www.snis.gov.br/downloads/diagnosticos/ae/2018/Diagnostico_AE2018.pdf>. Acesso em: 6 fev 2022.

SOUZA, Ana Carolina De; DE ANDRADE LIMA, Luiz Rogerio Pinho. PRODUÇÃO DE MOLIBDÊNIO METÁLICO A PARTIR DA MOLIBDENITA DE CARNAÍBA (BAHIA). *HOLOS*, v. 3, p. 3, 23 Jun 2016.

SOUZA, Nilda Kenupp. UNIVERSIDADE FEDERAL DE OURO PRETO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA AMBIENTAL. p. 135, 2013.

TEÓFILO, Reinaldo F.; FERREIRA, Márcia M. C. Quimiometria II: planilhas eletrônicas para cálculos de planejamentos experimentais, um tutorial. *Química Nova*, v. 29, p. 338–350, Abr 2006.

VERCELINO, Luis Henrique. Revisão Bibliográfica acerca das energias relativas durante a sinterização. In: V ENCONTRO DE INICIAÇÃO CIENTÍFICA E TECNOLÓGICA - ENICT (ISSN: 2526-6772), 21 Out 2020. Disponível em: <<https://arq.ifsp.edu.br/eventos/index.php/enict/5EnICT/paper/view/476>>. Acesso em: 19 jun 2021.

WYPYCH, Fernando. MOLYBDENUM DISULFIDE, A MULTIFUNCTIONAL AND REMARKABLE MATERIAL: TWELVE YEARS ON. *Química Nova*, 2014. Disponível em: <<http://www.gnresearch.org/doi/10.5935/0100-4042.20140150>>. Acesso em: 9 jun 2021.

ZEVIANI, Walmes Marques. *Capítulo 2 Experimentos fatoriais 2k | Controle de Processos Industriais*. 2018. Disponível em: <<http://web.leg.ufpr.br/ensino/CPI/apostila/experimentos-fatoriais-2k.html>>. Acesso em: 15 jun 2021.

ZHANG, Yifan; PARK, Soo-Jin. Fabrication of MoO₃ Nanowire-Based Membrane Devices for the Selective Adsorption of Cationic Dyes from Aqueous Solutions with High Performance and Reusability. *Micromachines*, v. 10, n. 9, p. 586, 31 Ago 2019.

ZHOU, Wen e colab. Construction of MoS₂ nanoarrays and MoO₃ nanobelts: Two efficient adsorbents for removal of Pb(II), Au(III) and Methylene Blue. *Journal of Environmental Sciences*, v. 111, p. 38–50, 1 Jan 2022.