

# EFEITO DO TEMPO DE CALCINAÇÃO NA CAPACIDADE ADSORTIVA DE ÓXIDOS DE MOLIBDÊNIO PARA REMOÇÃO DE AZUL DE METILENO EM SOLUÇÃO AQUOSA

## *EFFECT OF CALCINATION TIME ON THE ADSORPTIVE CAPACITY OF MOLYBDENUM OXIDES FOR THE REMOVAL OF METHYLENE BLUE IN AQUEOUS SOLUTION*

Jorge Fernandes Filho<sup>1</sup>, Samir Leite Mathias<sup>1</sup>, Henrique Solowej Medeiros Lopes<sup>1</sup>,  
Giovanni Miraveti Carriello<sup>1</sup>, Marcus Felipe de Jesus Barros<sup>1</sup>,  
Vagner Romito de Mendonça<sup>2</sup> e Aparecido Junior de Menezes<sup>1</sup>

### RESUMO

O crescente processo de industrialização e o despejo de poluentes nos meios aquáticos têm sido preocupações desde o início da industrialização. Para garantir o acesso seguro à água, novas metodologias de purificação e regulamentações mais rígidas são necessárias. Este estudo visa desenvolver materiais para a remoção do corante azul de metileno (AM) em sistemas aquosos. Os materiais foram sintetizados através da oxidação do dissulfeto de molibdênio ( $\text{MoS}_2$ ) e submetidos a diferentes tempos de calcinação, buscando um equilíbrio entre consumo energético e capacidade de adsorção. A composição elementar das amostras foi analisada por Microscopia Eletrônica de Varredura com Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raios-X (MEV-EDS), Difratometria de Raios-X (DRX) e Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR) que revelou a transformação do  $\text{MoS}_2$  para o trióxido de molibdênio ( $\text{MoO}_3$ ) proporcional ao tempo de tratamento térmico. A análise cinética da adsorção de AM revelou que a amostra calcinada por 300 minutos apresentou a maior eficiência na remoção do corante da solução, com uma capacidade de adsorção de  $41,6 \text{ mg.g}^{-1}$  após 300min. Essa capacidade foi significativamente superior à da amostra calcinada por 30 minutos durante o mesmo período de tempo ( $18,6 \text{ mg.g}^{-1}$ ), representando um aumento de 124%. Em comparação ao material precursor ( $6,60 \text{ mg.g}^{-1}$ ), a melhoria na capacidade de adsorção foi ainda mais expressiva, com um aumento de 530%. Os testes de isotermas de adsorção indicaram que a capacidade máxima de adsorção da amostra calcinada por 300 minutos foi de  $379,0 \text{ mg.g}^{-1}$ . A maior dispersão em meio aquoso da amostra calcinada, comparada com as demais, é atribuída à presença de óxido de molibdênio, favorecendo a adsorção do corante sobre a superfície do material formado.

**Palavras-chave:** Adsorção; corantes; compósitos;  $\text{MoS}_2$ ;  $\text{MoO}_3$ .

### ABSTRACT

*The increasing industrialization process and the discharge of pollutants into water bodies have been concerns since the beginning of industrialization. To ensure safe access to water, new purification methodologies and stricter regulations are necessary. This study aims to develop materials for the removal of methylene blue (MB) dye in aqueous systems. Materials were synthesized through the oxidation of molybdenum disulfide ( $\text{MoS}_2$ ) and subjected to different calcination times, seeking a balance between energy consumption and*

<sup>1</sup> Grupo de Polímeros Provenientes de Fontes Renováveis - GP<sup>2</sup>FR, Universidade Federal de São Carlos - UFSCar, Sorocaba - São Paulo, Brasil. E-mail: jorgeferfilho@gmail.com; samirmathias@gmail.com; henrique.lobes01@fatec.sp.gov.br; giovannimiraveti@gmail.com; mfjesusbarros@gmail.com; jrmenezes@ufscar.br. ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-2350-5688>; <https://orcid.org/0000-0003-0523-9566>; <https://orcid.org/0000-0002-8222-0888>; <https://orcid.org/0000-0003-2725-0328>; <https://orcid.org/0000-0001-7807-1798>; <https://orcid.org/0000-0001-5638-489X>  
<sup>2</sup> Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia de São Paulo - IFSP, Itapetininga - São Paulo, Brasil. E-mail: vagneromito@gmail.com. ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-2300-9959>

*adsorption capacity. The elemental composition of the samples was analyzed by Scanning Electron Microscopy with Energy Dispersive X-ray Spectroscopy (SEM-EDS), X-ray Diffraction (XRD), and Fourier-Transform Infrared Spectroscopy (FTIR) revealed the transformation of MoS<sub>2</sub> to molybdenum trioxide (MoO<sub>3</sub>) proportional to the thermal treatment time. The kinetic analysis of MB adsorption revealed that the sample calcined for 300 minutes exhibited the highest efficiency in dye removal from the solution, with an adsorption capacity of 41.6 mg.g<sup>-1</sup> after 300min. This capacity was significantly higher than that of the sample calcined for 30 minutes during the same period of time (18.6 mg.g<sup>-1</sup>), representing a 124% increase. Compared to the precursor material (6.60 mg.g<sup>-1</sup>), the improvement in adsorption capacity was even more expressive, with a 530% increase. Tests adsorption isotherms indicated that the maximum adsorption capacity of the sample calcined for 300 minutes was 379.0 mg.g<sup>-1</sup>. Equilibrium tests indicated that the maximum adsorption capacity of the sample calcined for 300 minutes was 379.0 mg.g<sup>-1</sup>. The greater dispersion in aqueous media of the calcined sample, compared to the others, is attributed to the presence of molybdenum oxide, favoring the adsorption of the dye onto the surface of the material formed.*

**Keywords:** Adsorption; dyes; composites; MoS<sub>2</sub>; MoO<sub>3</sub>.

## INTRODUÇÃO

Embora a origem exata do uso de corantes seja incerta, é consenso que o homem os utiliza desde os primórdios da civilização. Evidências arqueológicas, como múmias egípcias com adereços coloridos e pinturas rupestres, atestam esse fato. No Brasil, a exploração do pau-brasil, uma madeira rica em corante vermelho, era uma atividade econômica importante há 500 anos. O corante extraído dessa madeira era exportado para a Europa, onde era utilizado na indústria têxtil para tingir tecidos em tons de vermelho, rosa e marrom (DALLAGO; SMANIOTTO; OLIVEIRA, 2005; FERREIRA *et al.*, 2018).

Considerado o mais poluente de todos os setores industriais, o esgoto têxtil merece especial atenção devido à complexidade de seus componentes químicos e ao grande volume despejado nos cursos de água (OLIVEIRA; COELHO; DE MELO, 2018). Os corantes de tecido requerem tratamentos específicos e, devido à sua alta estabilidade química, são de difícil degradação (DALLAGO; SMANIOTTO; OLIVEIRA, 2005). A intensidade da cor também é um fator de alta relevância, pois influencia na quantidade de luz que penetra nos rios e lagos, alterando os processos fotossintéticos, desequilibrando a oxigenação da água e aumentando a toxicidade. Além disso, podem gerar fenômenos carcinogênicos e mutagênicos, afetando negativamente a fauna e a flora ao redor dos cursos de água (PEIXOTO; MARINHO; RODRIGUES, 2013).

Não há uma regulação específica sobre o descarte desses resíduos no meio ambiente (PEIXOTO; MARINHO; RODRIGUES, 2013). A resolução CONAMA 357/05 impõe que o efluente descartado não pode alterar a classificação do corpo receptor e que a coloração do efluente não pode ser superior a 75 mg Pt-Co/L (JORGE; TAVARES; SANTOS, 2015). As indústrias são obrigadas a instalar estações de tratamento de efluentes para tratar os resíduos antes de serem descartados no meio ambiente, conforme a norma presente na resolução CONAMA 357/05.

A adsorção é um fenômeno físico-químico (adesão) que envolve a transferência de massa, na qual uma substância (adsorvato) adere na superfície de um outro material (adsorvente). Tal técnica tem se destacado como uma tecnologia promissora no tratamento de águas contaminadas. (PENHA, *et al.* 2021) Os materiais adsorventes, devido à sua elevada área de superfície específica e à presença de sítios ativos, apresentam muitas vantagens quando se compara aos métodos tradicionais de tratamento de água (PIMENTEL, *et al.* 2022). É um método relativamente simples e a sua eficiência depende de diversos fatores, tais como as características do adsorvente, as propriedades do adsorvato e das condições operacionais. (OLIVEIRA *et al.*). Os mais comuns são carvão ativado, turfa, sílica, alumina, celulose, quitina e quitosana, argila (KIMURA *et al.*, 1999; OLIVEIRA *et al.* 2022). Apesar de bastante difundidos na indústria, são onerosos e não são eficazes quando o corante é catiônico (DALLAGO; SMANIOTTO; OLIVEIRA, 2005).

Materiais adsorvativos oferecem relevantes contribuições ao processo de descontaminação da água. Os mais comuns são carvão ativado, turfa, sílica, alumina, celulose, quitina e quitosana (KIMURA *et al.*, 1999). Apesar de bastante difundidos na indústria, são onerosos e não são eficazes quando o corante é catiônico (DALLAGO; SMANIOTTO; OLIVEIRA, 2005).

O dissulfeto de molibdênio ( $\text{MoS}_2$ ) tem sido estudado por apresentar capacidade adsorvativa obtida pela estrutura lamelar do metal (SOUZA, 2022). Possui estrutura hexagonal e afinidade por metais pesados, interagindo por atrações coulombianas que o átomo de enxofre exerce sobre os metais. Entretanto, é insolúvel em água, e sua estabilidade é perdida quando submetido a temperaturas elevadas e na presença de oxigênio, produzindo um trióxido ( $\text{MoO}_3$ ) solúvel em água (HAYNES, 2015). Estados intermediários entre a forma oxidada e a forma dissulfeto são determinados pela temperatura, presença do oxidante e pelo tempo no forno de calcinação.

Estudos já evidenciaram a capacidade adsorvativa do  $\text{MoO}_3$  em aplicações com corantes catiônicos (PÉREZ-GONZÁLEZ *et al.*, 2021; RAKASS *et al.*, 2018; SOUZA, 2022; ZHANG; PARK, 2019). Os resultados de eficiência nos processos de adsorção de corantes, como o azul de metileno (AM), muito utilizado na indústria têxtil para tingimento de roupas, são promissores. Diante deste cenário, o presente trabalho visa o arranjo experimental da purificação da água contaminada pelo corante AM utilizando como material adsorvente o  $\text{MoS}_2$  e o  $\text{MoS}_2$  calcinado por 30 e 300 minutos a 300 °C em atmosfera oxidante (Ar). A diferença do tempo de calcinação das amostras tem como objetivo evidenciar se há diferença significativa na capacidade adsorvativa do material. Se com um tempo de calcinação menor a efetividade da adsorção for satisfatória, há um ganho energético comparativamente com a de tempo de calcinação maior. A realização dos ensaios de cinética e de adsorção é a primeira etapa para o entendimento da eficiência da capacidade desses materiais para a purificação da água. Por isso, este trabalho foi dividido em duas partes, uma para cada teste.

## **MATERIAIS E MÉTODOS**

### **MATERIAIS**

Azul de metileno (99%) da marca Neon e  $\text{MoS}_2$  da marca Jet-Lube ambos adquiridos comercialmente foram usados sem purificações.

### **MÉTODOS**

#### **Calцинаção do Sulfeto de Molibdênio**

O  $\text{MoS}_2$  foi calcinado em cadinhos de porcelana em um forno mufla Jung, modelo 0261. Para aumentar a área de contato com a atmosfera oxidante, pequenas quantidades de  $\text{MoS}_2$  foram espalhadas pelas paredes internas dos cadinhos. Todos os cadinhos foram submetidos à mesma temperatura de 300 °C por 30 e 300 minutos, respectivamente. Após o resfriamento em dessecador, as amostras foram utilizadas nos experimentos.

#### **Preparo da solução de Azul de Metileno (AM)**

Prepararam-se soluções-estoque de azul de metileno nas concentrações de 10, 40, 75, 100, 150, 175, 200, 275, 350 e 400  $\text{mg.L}^{-1}$ . Para tanto, pesou-se a quantidade exata de 0,5 g de azul de metileno em balança analítica e transferiu-se quantitativamente para um balão volumétrico de 1 L. Completou-se o volume com água desmineralizada, homogeneizou-se por inversão por 2 minutos e armazenou-se a solução em frasco âmbar, protegido da luz, até o uso.

Observação: A partir da solução-estoque de 500  $\text{mg.L}^{-1}$ , prepararam-se as demais soluções por diluição seriada, utilizando pipetas volumétricas e balões volumétricos devidamente calibrados.

#### **Espectroscopia Ultravioleta/Visível (UV/Vis)**

As amostras foram analisadas em um espectrofotômetro Genesys 10 UV-Vis da Thermo Scientific, na faixa de 600 a 700 nm. O comprimento de onda de máxima absorção do azul de metileno (AM) foi determinado em 665 nm.

## Microscopia Eletrônica de Varredura com Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raios-X (MEV-EDS)

As micrografias das amostras em pó foram obtidas através de um MEV Hitachi TM3000 com uma voltagem de aceleração de 5kV e sem metalização, as análises de EDS foram feitas com o mesmo equipamento e utilizado para determinar a composição química do material analisado.

## Difratometria de Raio-X (DRX)

O difratograma da amostra em pó foi obtido em um difratômetro de raios-X Shimadzu DRX-6100. Foi utilizada radiação Cu-K $\alpha$  gerada a 40 kV e 30 mA, com uma velocidade de varredura de 2° por minuto e ângulo 2 $\theta$  de 10° a 60°, utilizando um porta-amostras em disco.

## Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

A caracterização foi realizada em um espectrofotômetro Perkin Elmer Spectrum 65, utilizando a técnica de reflexão total atenuada (ATR). As amostras foram analisadas antes e após o processo de adsorção do corante azul de metileno, em uma concentração de 40 mg.L<sup>-1</sup>. Após a adsorção, os materiais foram coletados, secos à temperatura ambiente e submetidos à análise por FTIR para identificar possíveis alterações nas suas estruturas após a interação com o corante.

## Ensaio cinético de adsorção

Os ensaios cinéticos têm por objetivo determinar a capacidade máxima de adsorção do corante pelo material em condições controladas, com temperatura constante, mas com variação de tempo. A capacidade de adsorção ( $q$ ) é dada em (mg.g<sup>-1</sup>) de corante adsorvido por massa de adsorvente, conforme Equação 1.

$$q = \frac{m_{dye}}{m_{adsorbent}} \quad (1)$$

A solução corante de 10mg.L<sup>-1</sup> foi utilizada para triplicata com 6 mg dos materiais adsorventes. A amostra de corante sem os adsorventes foi medida quanto a absorbância a cada 30 min para eliminar a interferência de uma possível degradação do corante em função do tempo. O pH da solução produzida permaneceu estável em torno de 5,5 e o preparo e medição das amostras ocorreu a 23 °C. As amostras foram analisadas por UV/Vis, ao todo foram realizadas 10 medições, com intervalos de 30 minutos, totalizando 5 horas de análise. Após cada medição, a amostra era devolvida ao frasco e mantida em repouso.

## Ensaio de isoterma da adsorção

Visando determinar a capacidade máxima de adsorção do corante pelo material, foram preparadas soluções de corante em diferentes concentrações, partindo da concentração de 40mg.L<sup>-1</sup> até o máximo de 500mg.L<sup>-1</sup>. A quantidade de adsorvente em cada amostra se manteve fixo em 5mg. As amostras foram preparadas em triplicata, foi realizado o teste onde apenas o corante estava em agitação e a amostra de referência foi preparada com água desmineralizada e os materiais adsorventes. Cada solução foi colocada em contato com uma massa conhecida do adsorvente e submetida a agitação constante por 24 horas, sob temperatura ambiente controlada e ao abrigo da luz, para garantir condições experimentais homogêneas. Após o período de contato, as amostras foram submetidas à centrifugação para separação das fases. O sobrenadante, contendo o adsorbato não adsorvido, foi analisado por espectrofotometria UV-Vis. A fim de obter um modelo matemático que descrevesse a quantidade de adsorbato retido pelo adsorvente, foram ajustadas três isotermas de adsorção amplamente utilizadas na literatura: Freundlich, Langmuir e Sips. As equações dessas isotermas (equações 2, 3 e 4, respectivamente) foram aplicadas aos dados experimentais para determinar os parâmetros que melhor representam o processo de adsorção.

Não-linearizada

$$q_e = K_f \sqrt[n]{C_e}$$

$$q_e = \frac{q_{max} b C_e}{1 + b C_e}$$

$$q_e = \frac{q_{max} (k_s C_e)^n}{1 + (k_s C_e)^n}$$

Linearizada

$$\ln q_e = \ln K_f + \frac{1}{n} \ln C_e \quad (2)$$

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{b q_{max}} + \frac{C_e}{q_{max}} \quad (3)$$

$$\ln \frac{q_e}{q_{max} - q_e} = \frac{1}{n} \ln C_e + \ln k_s \quad (4)$$

Diante da natureza desconhecida do sistema adsorvente, optou-se por uma abordagem multifacetada, empregando as isotermas de Freundlich, Langmuir e Sips. A isoterma de Freundlich, por sua característica empírica e capacidade de descrever sistemas heterogêneos, serviu como ponto de partida para a modelagem. A isoterma de Langmuir, por sua vez, foi utilizada como referência para sistemas homogêneos, fornecendo uma base para comparação. A isoterma de Sips, por combinar aspectos de ambas as anteriores, permitiu uma análise mais abrangente, possibilitando a identificação da contribuição relativa dos mecanismos de adsorção em múltiplas camadas e em sítios homogêneos.

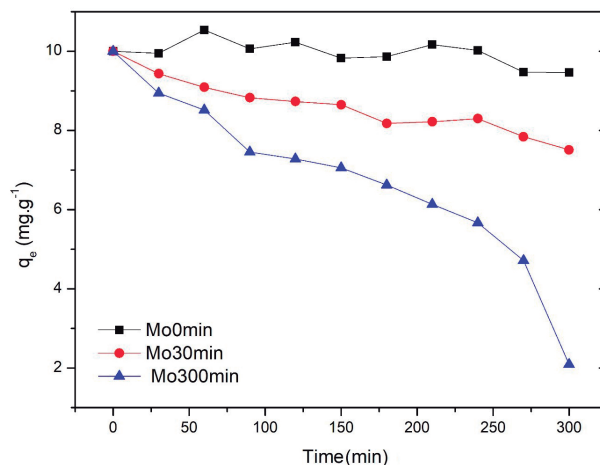
## RESULTADOS E DISCUSSÕES

A Figura 1 demonstra a limitada eficácia do MoS<sub>2</sub> como adsorvente para o azul de metileno. A baixa remoção do corante pode ser diretamente relacionada à pobre dispersão do material em água.



A incapacidade de formar uma suspensão estável impede o contato íntimo entre as partículas de  $\text{MoS}_2$  e as moléculas do corante, comprometendo significativamente o processo de adsorção. (HAYNES, 2015).

**Figura 1** - Relação entre a quantidade de corante ainda presente em solução em função do tempo.



Observa-se que os dois compostos calcinados apresentaram boa efetividade na remoção do corante AM em meio aquoso, comprovada pela redução dos valores da concentração do corante ainda presente em solução comparativamente à medida inicial ( $10\text{mg.L}^{-1}$ ). Nota-se que a amostra calcinada por 30 min apresentou uma redução de 25% na concentração inicial e que a amostra calcinada por mais tempo foi mais efetiva, com uma redução do corante na amostra em quase 80%.

A capacidade adsorptiva dos materiais foi determinada usando a Equação 1, e os dados estão apresentados na Tabela 1.

**Tabela 1** - Capacidade adsorptiva das amostras.

	Massa da amostra (g $\pm$ 0,001)	Massa inicial de AM (mg)	Massa de AM adsorvida (mg)	Capacidade Adsorptiva (mg.g-1)
Mo0min	0.006	0.40	0.04 $\pm$ 0.004	6.60 $\pm$ 0.004
Mo30min	0.006	0.40	0.11 $\pm$ 0.009	18.3 $\pm$ 0.009
Mo300min	0.006	0.40	0.25 $\pm$ 0.013	41.6 $\pm$ 0.013

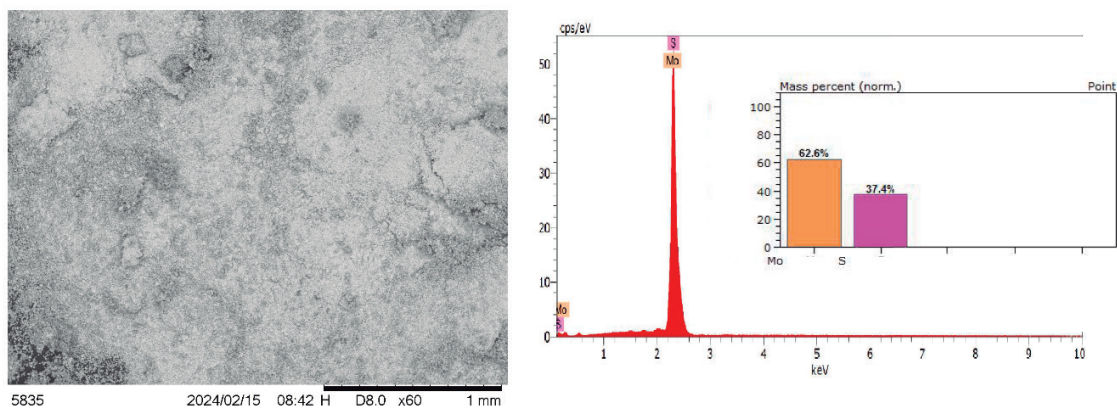
A elevada capacidade de adsorção demonstrada pela amostra calcinada por 300 minutos (Mo-300min) pode ser explicada pela maior presença da fase oxidada do molibdênio em sua estrutura. Essa afirmação é corroborada pelos resultados da análise por MEV-EDS, que revelaram um teor de enxofre significativamente menor (30,72%) nessa amostra em comparação com a calcinada por 30 minutos (Mo30min), com 47,7% de enxofre. A Figura 2 apresenta os dados detalhados dessa análise.

A menor dispersibilidade da fase não oxidada do molibdênio em água, rica em enxofre, justifica sua menor capacidade de adsorção. A formação de uma interface eficiente entre o adsorvente e o adsorvato é fundamental para o processo de adsorção, e a alta presença de enxofre na amostra Mo-30min impede esse contato eficiente. Assim, a transformação parcial do  $\text{MoS}_2$  em  $\text{MoO}_3$  na amostra

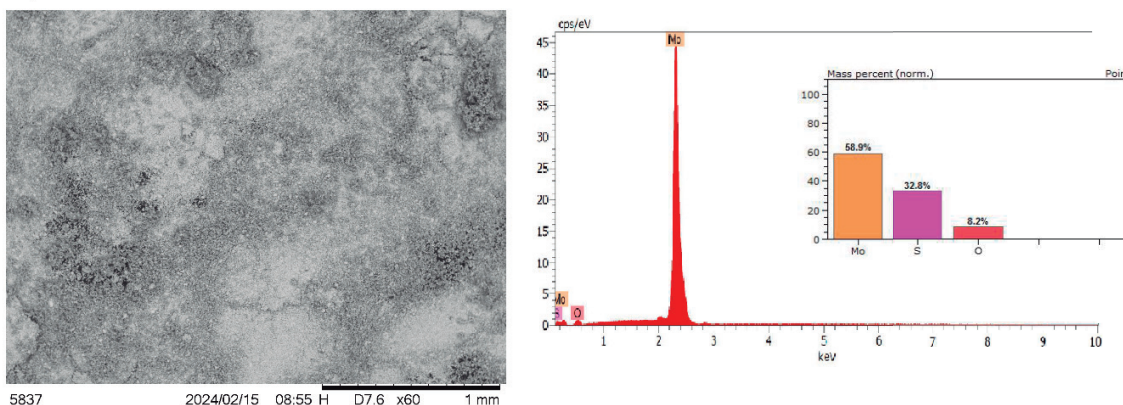
Mo300min aumenta significativamente a capacidade adsortiva do material, tornando-o mais eficaz na remoção do corante azul de metileno da solução aquosa.

**Figura 2** - Micrografias das amostras a) Mo0min, b) Mo30min e c) Mo300min.

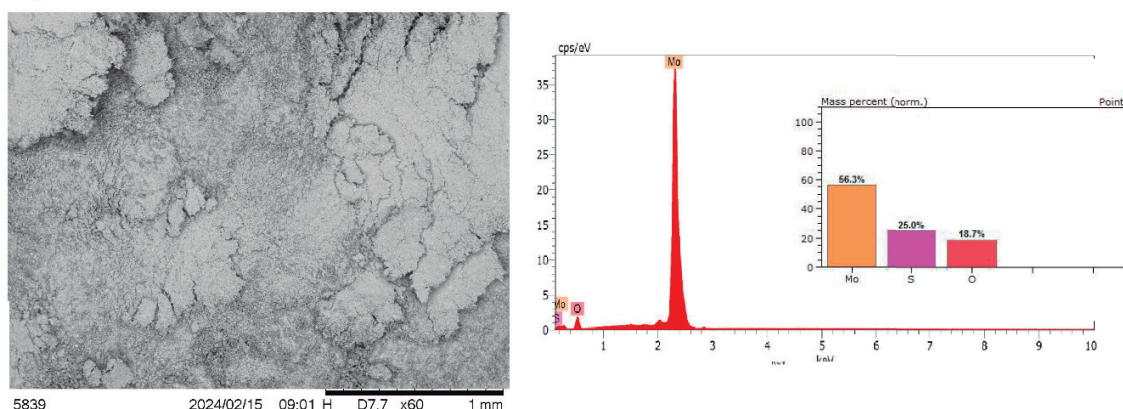
a) Amostra Mo0min



b) Amostra Mo30min

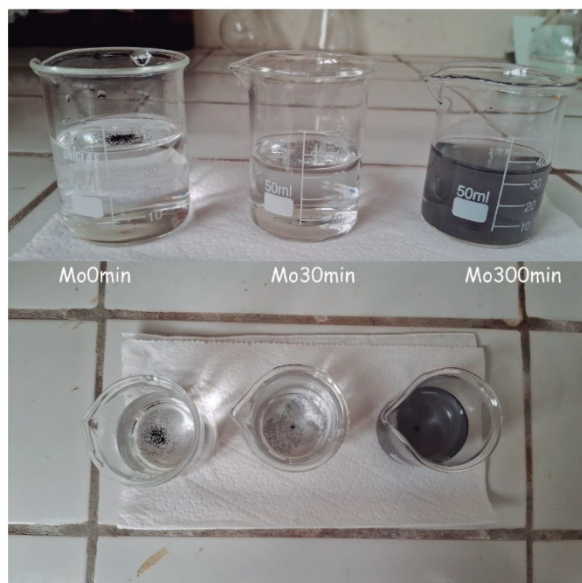


c) Amostra Mo300min



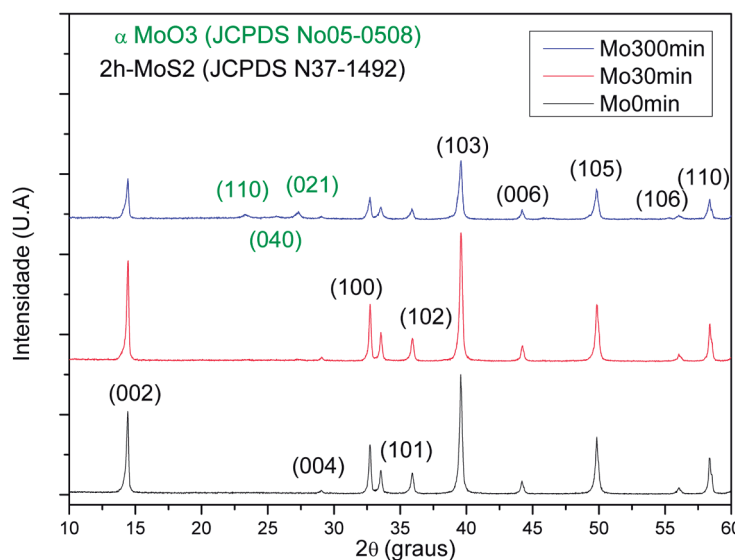
A capacidade de dispersão dos materiais em estudo é diretamente influenciada pelo teor de oxigênio em sua composição. A Figura 3 apresenta uma comparação visual dos três materiais, evidenciando que a dispersibilidade aumenta progressivamente do Mo0min para o Mo30min e, por fim, para o Mo300min. Essa tendência indica que a maior concentração de oxigênio promove uma melhor dispersão do material no meio líquido.



**Figura 3** - Dispersibilidade das amostras em meio aquoso.

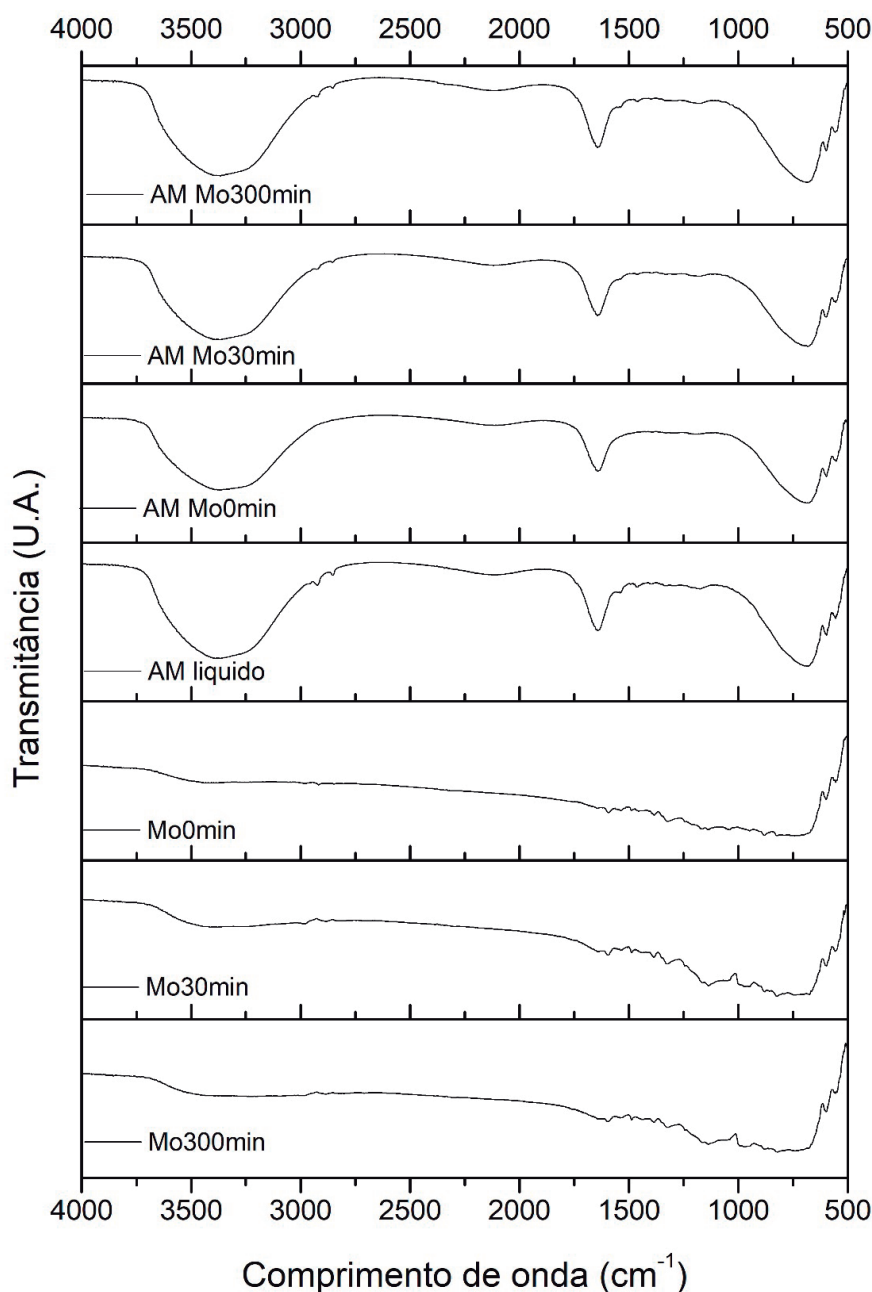
A capacidade de dispersão dos materiais em estudo é diretamente influenciada pelo teor de oxigênio em sua composição. A Figura 3 apresenta uma comparação visual dos três materiais, evidenciando que a dispersibilidade aumenta progressivamente do Mo0min para o Mo30min e, por fim, para o Mo300min. Essa tendência indica que a maior concentração de oxigênio promove uma melhor dispersão do material no meio líquido.

Conforme a quantidade de oxigênio aumenta, a estrutura do material se modifica, melhorando sua interação com o meio aquoso. No caso do Mo300min, a maior presença da fase oxidada do molibdênio resulta em uma dispersão mais homogênea e eficiente, facilitando a formação de interfaces adequadas entre o adsorvente e o adsorvato. Isso é essencial para otimizar o processo de adsorção, confirmando que o tratamento térmico prolongado em atmosfera oxidante é um fator crucial para a eficácia do  $\text{MoS}_2$  na remoção de corantes catiônicos como o azul de metileno.

**Figura 4** - Difratomogramas de Raio-X das amostras.

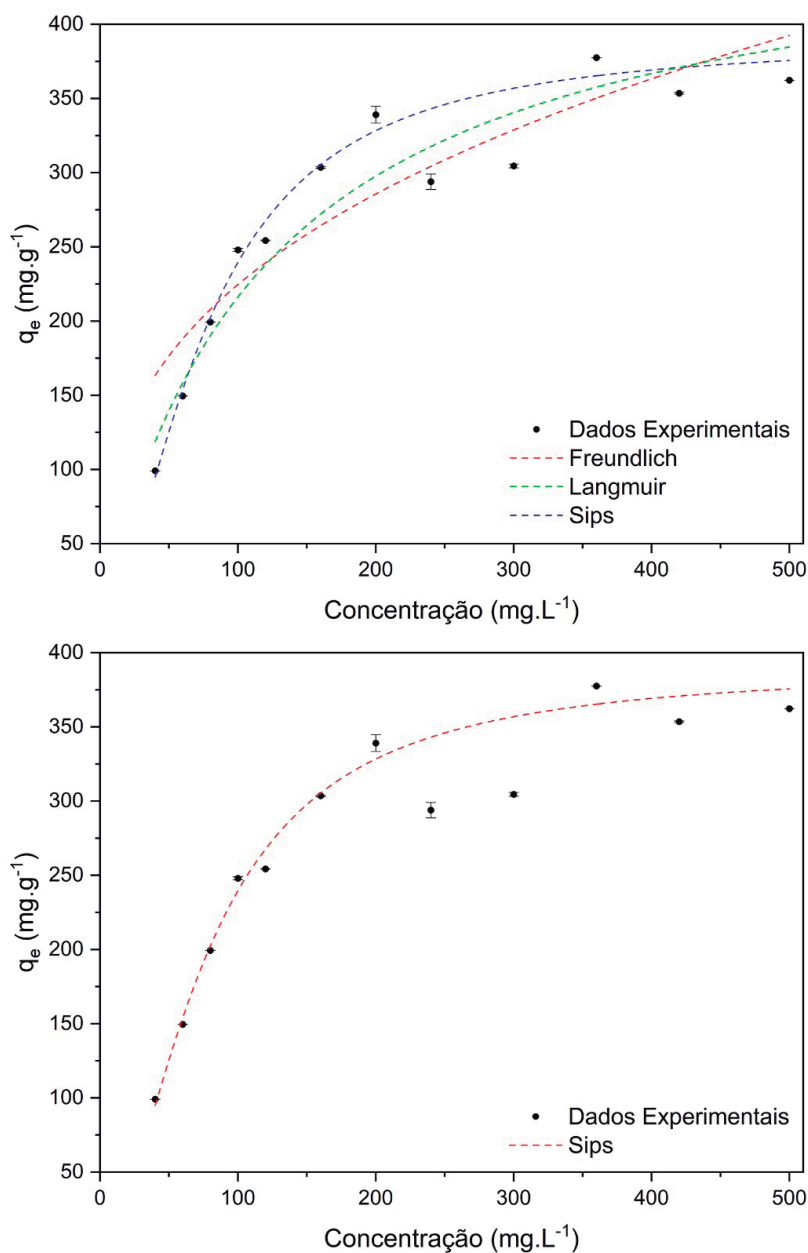
A análise por DRX, apresentada na Figura 4, revela que a amostra calcinada por 30 minutos apresenta picos característicos do  $\text{MoO}_3$  de baixa intensidade, indicando uma pequena quantidade dessa fase. Por outro lado, a amostra calcinada por 300 minutos exibe picos intensos e bem definidos, evidenciando a formação predominante da fase  $\text{MoO}_3$ .

**Figura 5** - FTIR das amostras antes e depois dos testes de adsorção, assim como do azul de metileno.



Os espectros de FTIR das amostras após a adsorção do azul de metileno apresentaram as bandas características do corante, evidenciadas na região entre 2800 e 3000 cm<sup>-1</sup> o que sugere a sua presença na superfície dos materiais. A ausência de novas bandas ou de deslocamentos significativos nas bandas originais sugere que o mecanismo de adsorção predominante foi a adsorção física, caracterizada por forças intermoleculares relativamente fracas.

Figura 6 - Modelos de regressões não-lineares baseados em Langmuir, Freundlich e Sips.



A fim de obter um ajuste não-linear mais preciso dos dados experimentais, foram testados três modelos de isotermas de adsorção: Freundlich, Langmuir e Sips. O modelo de Freundlich, que descreve a adsorção física em múltiplas camadas em superfícies heterogêneas, não se ajustou adequadamente aos dados. O modelo de Langmuir, por sua vez, que representa a adsorção química em monocamada em superfícies homogêneas, apresentou um ajuste melhor, mas ainda não ideal. O modelo de Sips, que combina características dos modelos de Langmuir e Freundlich, descrevendo tanto sistemas homogêneos quanto heterogêneos, mostrou-se o mais adequado para descrever os dados experimentais, com um coeficiente de determinação ajustado ( $R^2$  ajustado) de 0,986. Isso indica uma adsorção em monocamada em um sistema com características intermediárias entre os modelos de Langmuir e Freundlich (WANG; GUO, 2020). A equação 2 mostra a isoterma de Sips em termos de  $Q_m$ ,  $K$  e  $n$ :

$$Q_e = \frac{Q_m(K * C)^n}{1 + (K * C)^n} \rightarrow \frac{379(0.014 * C)^{1.52}}{1 + (0.014 * C)^{1.52}} \quad (2)$$

A constante de equilíbrio de adsorção ( $K$ ), apresentando um valor significativamente baixo, revela uma interação pouco intensa entre o adsorbato e o adsorvente. Essa fraca interação favorece o processo de dessorção, tornando o material promissor para aplicações que requerem a recuperação do adsorbato. Adicionalmente, o valor do parâmetro de heterogeneidade ( $n$ ) superior a 1 indica uma superfície do adsorvente predominantemente homogênea, similar ao modelo de Langmuir. Essa característica contribui para a explicação do bom ajuste do modelo de Langmuir aos dados experimentais. A capacidade máxima de adsorção ( $Q_m$ ) do óxido investigado, determinada em 379 mg.g<sup>-1</sup>, posiciona-o como um adsorvente com alto desempenho quando comparado a outros materiais comumente utilizados, tais como os apresentados na Tabela 2. Esses resultados indicam que o material em estudo possui uma elevada afinidade pelo adsorbato, o que o torna promissor para aplicações em processos de adsorção.

**Tabela 2** - Comparativo de  $Q_m$  entre diferentes óxidos.

<b>Materiais</b>	<b>Capacidade máxima de adsorção (mg.g<sup>-1</sup>)</b>	<b>Fonte</b>
Óxido de ferro	37,45	(RAZALI <i>et al.</i> , 2020)
Óxido de zinco + Zeólita	41,32	(KABADAYI; ALTINTIG; BALLAI, 2024)
Carvão ativado (CA)	222,20	(KOFFI, 2022)
Óxido de manganês + CA	270,30	(KOFFI, 2022)
Material do presente estudo	<b>379,00</b>	<b>Autores</b>
Óxido de grafeno	714,00	(YANG, 2011)

## CONCLUSÕES

No presente estudo foi estudado o efeito do tempo de calcinação na estrutura, composição e capacidade adsorptiva do sulfeto de molibdênio. Análises mostraram que a calcinação resulta na oxidação do material, resultando em um sólido contendo tanto o sulfeto quanto o óxido do metal. A capacidade de adsorção foi fortemente afetada pelo tempo de calcinação empregado, sendo a amostra obtida em 300 min a de maior capacidade. Este fato foi atribuído à presença do óxido na estrutura, o que conferiu maior capacidade de dispersão em suspensão aquosa, favorecendo a interação com o corante dissolvido no meio. A capacidade máxima de adsorção ( $Q_m$ ) do óxido investigado, determinada em 379 mg.g<sup>-1</sup>, posiciona-o como um adsorvente de alto desempenho quando comparado a outros materiais comumente utilizados. Esses resultados indicam que o material em estudo possui uma elevada afinidade pelo adsorbato, o que o torna promissor para aplicações em processos de adsorção.

## REFERÊNCIAS

- BRAZIL. **Ministry of the Environment** (MMA). National Environment Council (CONAMA). CONAMA Resolution No. 357, of March 17, 2005 Provides for the classification of water bodies and environmental guidelines for their classification, as well as establishes the conditions and standards for the discharge of effluents, and provides other measures. Official Gazette of the Union, Brasília, DF
- CHANTAL KOFFI, A. L.; VALÉRY AKESSE, D. P.; KOUYATE, A.; Adsorption of Methylene Blue on MnO<sub>2</sub>-Modified Activated Carbon Prepared from Cocoa Pod Shells. **International Journal of Research and Review**, v.9, n.10, p34-42, 2022.
- DALLAGO, R. M.; SMANIOTIO, A.; OLIVEIRA, L. C. A. DE. Solid residues from tanneries as adsorbents for the removal of dyes in aqueous medium. **Química Nova**, v. 28, n. 3, p. 433-437, 2005
- FERREIRA, W. M. *et al.* Dyes: A Science, Technology, and Society (STS) Approach Using Advanced Oxidation Processes. **Química Nova na Escola**, v. 40, p. 249-257, 2018.
- HAYNES, W. M. **Handbook of Chemistry and Physics**. 95 ed. Boca Raton. CRC. 2015
- JORGE, I. R., TAVARES, F. P., & SANTOS, K. G. (2015). Removal of methylene blue dye from effluents by adsorption onto sugarcane bagasse. Proceedings of the 37th **Brazilian Congress on Particulate Systems (ENEMP 2015)**, pp. 491-500. São Paulo: Blucher
- KABADAYI, O.; ALTINTIG, E.; BALLAI, G.; Zeolite supported zinc oxide nanoparticles composite: Synthesis, characterization, and photocatalytic activity for methylene blue dye degradation. **Desalination and Water Treatment**, v. 319 100433, 2024.
- KIMURA, I. Y. *et al.* Effect of pH and contact time on the adsorption of reactive dyes by chitosan microspheres. **Polymers**, v. 9, p. 51-57, 1999
- OLIVEIRA, F. M.; COELHO, L. M.; MELO, E. I. Evaluation of the adsorption process using green coconut mesocarp for removal of methylene blue dye. **Matéria (Rio de Janeiro)**, v. 23, p. e12223, 2018.
- OLIVEIRA, D. C. DA S., PINTO, C. DE O., SANTOS, L. K. DE J., QUEIROZ, M. S., & CAVALCANTI, L. A. P. (2022). Use of adsorbent materials to reduce the acid index of residual frying oil: An integrative review. **Brazilian Journal of Development**, 8(1), 3259-328.



PENHA, A. V. S.; MOURA, K. O.; PAZ, G. L. Wastewater Treatment: A Review on the Adsorption of Direct Black 10B Dye. **Virtual Chemistry Journal**, 2021, 13 (2), 581-592.

PIMENTEL, R. G.; REZENDE, N.; BENATTI, C. T.; LAUTENSCHLAGER, S. R.; BERGAMASCO, R. (2022). Use of Adsorbents for the Removal of Pharmaceutical Compounds in Water Treatment: A Review. **Journal of Environmental Management and Sustainability**.

PEIXOTO, F. P.; MARINHO, G.; RODRIGUES, K. Textile Dyes: A Review. **Holos**, v. 5, p. 98-106, 2013.

PÉREZ-GONZÁLEZ, M. *et al.* Improved adsorption and photocatalytic removal of methylene blue by MoO<sub>3</sub> thin films: Role of the sputtering power, film thickness, and sputtering working pressure. **Catalysis Today**, v. 360, p. 138-146, 2021.

RAKASS, S. *et al.* Molybdenum trioxide: Efficient nanosorbent for removal of methylene blue dye from aqueous solutions. **Molecules**, v. 23, n. 9, p. 16-21, 2018.

RAZALI, Siti Zuraida *et al.* Adsorption of methylene blue onto iron oxide magnetic nanoparticles coated with sugarcane bagasse. In: **IOP Conference Series: Earth and Environmental Science**. IOP Publishing, 2020. p. 012052.

SOUZA, T. M. Production of MoS<sub>2</sub>/MoO<sub>3</sub> composites applied in the removal of cationic compounds via adsorption. Graduate Program in Materials Science. **Federal University of São Carlos - Sorocaba**, 2022

WANG, J.; GUO, X. Adsorption isotherm models: Classification, physical meaning, application and solving method. **Chemosphere**, v. 258, p. 127279, 2020.

YANG, S. *et al.* Removal of methylene blue from aqueous solution by graphene oxide. **Journal of colloid and interface science**, v. 359, n. 1, p. 24-29, 2011.

ZHANG, Y.; PARK, S. Fabrication of MoO<sub>3</sub> 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, 2019.