

**CENTRO FEDERAL DE EDUCAÇÃO TECNOLÓGICA DE MINAS GERAIS  
(CEFET-MG)**

**Gustavo Henrique Gomes da Silva**

**MEMBRANAS POLIMÉRICAS HÍBRIDAS CONTENDO DISSULFETO DE  
MOLIBDÊNIO E SUAS POSSÍVEIS APLICAÇÕES**

**Belo Horizonte (MG)**

**2022**

**Gustavo Henrique Gomes da Silva**

**MEMBRANAS POLIMÉRICAS HÍBRIDAS CONTENDO DISSULFETO DE  
MOLIBDÊNIO E SUAS POSSÍVEIS APLICAÇÕES**

**Trabalho de conclusão de curso apresentado  
como requisito parcial para a obtenção do  
título de Bacharel em Química Tecnológica.**

**Orientadora: Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Raquel Vieira  
Mambrini**

**Coorientadora: Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Luzia Sergina de  
França Neta**

**CEFET-MG**

**Belo Horizonte (MG)**

**2022**

**Gustavo Henrique Gomes da Silva**

**MEMBRANAS POLIMÉRICAS HÍBRIDAS CONTENDO DISSULFETO DE  
MOLIBDÊNIO E SUAS POSSÍVEIS APLICAÇÕES**

**Trabalho de conclusão de curso do Bacharelado em  
Química Tecnológica  
CEFET-MG**

**Belo Horizonte, 21 de janeiro de 2022**

**Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Raquel Vieira Mambrini  
(orientadora – CEFET-MG)**

**Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Luzia Sergina de França Neta  
(coorientadora – CEFET-MG)**

**Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Ângela de Mello Ferreira  
(avaliadora – CEFET-MG)**

**Prof. Dr. Eudes Lorençon  
(avaliador – CEFET-MG)**

## AGREDECIMENTOS

Ao falecido pai por toda a força e apoio nas tomadas decisão e conselhos, meu eterno amor, carinho e respeito.

A minha mãe pelo amor e carinho, também por me ajudar e incentivar nos momentos difíceis.

A professora Raquel Mambrini por me ajudar, aconselhar, ensinar, apoiar, orientar e me guiar durante minha vida acadêmica.

A professora Luzia Sergina por me ajudar, ensinar e coorientar este trabalho.

A minha namorada por me ajudar, me fazer companhia durante os momentos difíceis, nos estudos realizados juntos e ser meu apoio.

Aos meus amigos de faculdade que me ajudaram e apoiaram durante estes anos. Principalmente ao Gabriel Marani e Felliipe Lima que foram meus grandes amigos e parceiros de laboratório ao longo do curso.

Aos docentes que fizeram parte do meu desenvolvimento acadêmico, me ajudaram, aconselharam e compartilharam seus conhecimentos durante todos estes anos de estudo no CEFET-MG. Agradecimentos especiais a professora Ângela de Mello e o professor Eudes Lorençon por aceitarem fazer parte da banca avaliadora deste trabalho.

Aos meus amigos Nilson Carlos e Lucas Matos pela companhia remota durante a escrita deste trabalho.

## RESUMO

**SILVA, G. H. G.; MAMBRINI, R. V.; NETA, L. S. F. Membranas poliméricas híbridas contendo dissulfeto de molibdênio e suas possíveis aplicações.**

Membranas são materiais que atuam como uma barreira física entre fases distintas, de modo que restrinja de forma parcial ou total o transporte de determinadas espécies, com objetivo de separar, concentrar e purificar uma solução de uma ou mais componentes químicos. Enquanto, as membranas híbridas são materiais que possuem a função de aumentar a seletividade química das membranas por meio da inserção de compostos inorgânicos, como os nanomateriais. Devido à alta área superficial específica, os nanomateriais de dissulfeto de molibdênio podem atuar como bons catalisadores, entretanto em suspensão em uma solução, sua reutilização é comprometida, uma vez que o processo de separação após processo catalítico ser dificultado, pela faixa de tamanho reduzida. Diante essa problemática, por meio de uma revisão bibliográfica este trabalho tem como objetivo apresentar rotas para a obtenção de membranas híbridas contendo dissulfeto de molibdênio, bem como as suas possíveis aplicações. Dentre as principais aplicações destas membranas híbridas destacam-se na produção de gás hidrogênio, tratamento de compostos orgânicos, tratamento de metais tóxicos, e por fim o tratamento de compostos nitrogenados e sulfurados. Compostos estes que são responsáveis por diversos problemas ambientais, como a chuva ácida, aquecimento global e envenenamento de catalisadores automotivos.

**Palavras-chave:** Membranas híbridas. Catálise. Dissulfeto de molibdênio.

## LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1. Artigos publicados na coleção do Web of Science dividido em oito categorias. ....	3
Figura 2. Artigos publicados na coleção do Web of Science desde 2014 a 2022. ....	4
Figura 3. Representação esquemática de uma membrana. ....	5
Figura 4. Esquema representativo das classes de membranas poliméricas, porosas e densas. ..	6
Figura 5. Representação esquemática de um equipamento de eletrofiliação. ....	9
Figura 6. Representação esquemática de um processo de precipitação por imersão. ....	11
Figura 7. Fluxo estável de permeados para água pura (a); BSA (b) e $\gamma$ -Globulina (c). ....	12
Figura 8. Classificações de nanomateriais conforme suas características. ....	14
Figura 9. Morfologia de nanomateriais nanoflor (a), nanofolha (b), nanocubo (c). ....	15
Figura 10. Fotografia do mineral molibdenita. ....	16
Figura 11. Representação das estruturas cristalinas de $\text{MoS}_2$ . ....	17
Figura 12. Exemplificação de materiais condutores, semicondutores e isolantes. ....	18
Figura 13. Esquemática do processo de catalise realizado por Yang, et al. (2014). ....	21
Figura 14. Resultados obtidos via MET pela síntese realizada por YANG, et al. 2014. ....	21
Figura 15. Avaliação da atividade fotocatalítica dos materiais sintetizados. ....	22
Figura 16. Membrana sintetizada pelo grupo de pesquisa. ....	23
Figura 17. MEV obtido pelo grupo de pesquisadores. ....	24
Figura 18. Imagem MEV obtida pelo de pesquisadores. ....	26
Figura 19. Resultados obtidos pelo processo de separação pelas cinco membranas obtidas. ..	26
Figura 20. Comparativo de fluxo dentre as membranas sintetizadas. ....	27

**LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS**

BET	Brunauer–Emmett–Teller (Área Superficial Específica)
BSA	Albumina de soro bovino
DMAc	Dimetilacetamida
DMF	Dimetilformamida
DMSO	Dimetilsulfóxido
DES	Detector de Energia Dispersiva
FT IR	Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier
IUPAC	União Internacional de Química Pura e Aplicada
MWCNT	Multi-walled carbon nanotubes (Nanotubo de carbono com paredes múltiplas)
nm	Nanômetro
NMP	Metilpirrolidona
OI	Osmose inversa
PBAT	Poli(butileno adipato co-tereftalato)
PDMS	Poli(dimetilsiloxano)
PE	Polietileno
PES	Polietersulfona
PLA	Poli(ácido lático)
PTFE	Poli(tetrafluoretileno)
PMMA	Polimetacrilato de metila
PVDF	Polifluoreto de vinilideno
PVP	Polivinilpirrolidona
MET	Microscópio eletrônico de transmissão
TMDs	Transition metal dichalcogenides (Dicalcogenetos de metal de transição)
UV-Vis	Ultravioleta visível

## SUMÁRIO

1.	INTRODUÇÃO.....	1
2.	MATERIAIS E MÉTODOS.....	3
3.	DESENVOLVIMENTO.....	5
<b>3.1.</b>	<b>Membranas Poliméricas.....</b>	<b>5</b>
<b>3.2.</b>	<b>Membranas Híbridas.....</b>	<b>7</b>
3.2.1.	Rotas sintéticas de Membranas Híbridas: Eletrofiliação.....	8
3.2.2.	Rotas sintéticas de Membranas Híbridas: Inversão de fases.....	10
<b>3.3.</b>	<b>Nanomateriais .....</b>	<b>13</b>
3.3.1.	Classificação dos nanomateriais .....	13
3.3.2.	Propriedades dos nanomateriais .....	15
<b>3.4.</b>	<b>Dissulfeto de molibdênio (MoS<sub>2</sub>) .....</b>	<b>16</b>
3.4.1.	Propriedades do dissulfeto de molibdênio .....	17
3.4.2.	Obtenção do dissulfeto de molibdênio.....	19
3.4.3.	Produção de gás hidrogênio .....	19
3.4.4.	Tratamento de metais e compostos orgânicos.....	22
3.4.5.	Tratamento de contaminantes emergentes .....	25
3.4.6.	Tratamento de gases.....	27
4.	CONSIDERAÇÕES FINAIS .....	29
5.	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....	31



## 1. INTRODUÇÃO

A catálise pode ser definida como um método para reduzir o tempo das reações químicas, isso pode ser feito pela alteração de vias reacionais de um determinado composto. Com a adição de um catalisador, uma reação química pouco viável energeticamente pode ser realizada mais rapidamente sem alterações de fatores externos, como alteração da temperatura, pressão e concentração dos componentes da reação. Segundo a IUPAC, União Internacional de Química Pura e Aplicada, um catalisador pode ser definido como uma substância que acelera uma determinada reação, e a cada ciclo reacional, este composto é restaurado para um novo ciclo catalítico (LIMA, 2012; FAJARDO, 2004).

É fundamental que um catalisador possua características, como bom grau de seletividade, boa atividade catalítica e estabilidade química, neste caso sendo fundamental para uma maior vida útil do material. A maior estabilidade do catalisador implica diretamente a suscetibilidade deste material ser consumido com reações de ataques de agentes ácidos aos sítios ativos, deposição de coque e envenenamento catalítico. Além destas características básicas, é importante também que os catalisadores possuam morfologia bem definida, isto é, um alto número de microporos e mesoporos e alto volume específico dos mesmos, estes fatores implicam diretamente na área superficial do material, com isso, quanto maior a área superficial, maior será capacidade adsorptiva dos substratos em relação às espécies reativas num sistema (SCHMAL, 2012).

Diante disso, muitos dos trabalhos desenvolvidos na área da catálise atualmente são realizados utilizando-se nanomateriais. Os nanomateriais são os materiais que possuem sua faixa de tamanho entre 1 e 100 nanômetros (nm). Essa faixa de tamanho possibilita que um material tenha propriedades totalmente diferentes ao comparar em seu nível macro (SALEH, GUPTA, 2016). Uma das características que é muito valorizada na catálise é a área superficial do material (LIMA, 2012). Entretanto, as propriedades e as atividades catalíticas destes materiais são dependentes de alguns fatores, como o uso de suporte às técnicas de síntese, que influenciam diretamente na morfologia do material. Com o controle do suporte e da rota sintética utilizada, é possível obter catalisadores que apresentem maiores graus de seletividade, conversão dos produtos, estabilidade do catalisador e rendimento da reação (JUNGES, 2011).

Um dos suportes que vem ganhando destaque na catálise são as membranas poliméricas (WANG, et al., 2015). Membranas são materiais que realizam a função de separação entre duas fases, de forma que restrinja de forma parcial ou total o transporte de compostos, com intuito de separar, concentrar ou purificar uma determinada fase (HABERT; BORGES; NÓBREGA; 2006). As membranas possuem propriedades desejáveis no que se diz respeito a permeabilidade, seletividade, resistência mecânica e química, estabilidade térmica e alta resistência à formação de incrustações. As membranas são consideradas como bons suportes de catalisadores, principalmente na etapa de adsorção química, devido à alta área superficial desta classe de materiais. Neste caso, membranas poliméricas utilizadas como suporte podem apresentar uma excelente vida útil, além de ser uma tecnologia simples de ser aplicada em grandes escalas (WANG et al., 2019; BAKER, 2004).

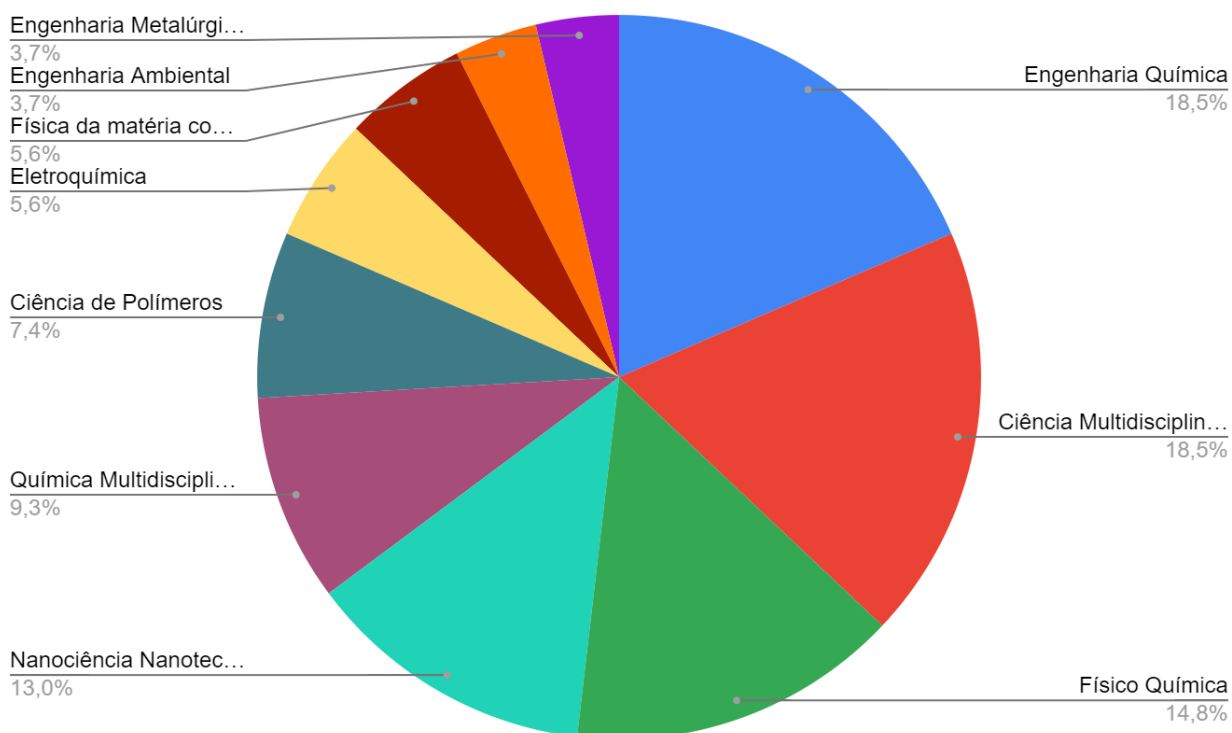
O  $\text{MoS}_2$  é um composto lamelar, material cristalino, que é estruturado pelo empilhamento de várias lamelas por meio de seus eixos cristalográficos. Este material pode ser utilizado para diversas aplicações como: baterias, células solares, lubrificantes sólidos, e principalmente catalisadores, muito utilizado para a degradação de compostos orgânicos e produção de hidrogênio molecular (RODRIGUEZ, 2020; FRAGA, 2017).

Dentro desse contexto, este trabalho de revisão bibliográfica tem como objetivo explorar, por meio de trabalhos publicados sobre o tema, a estrutura física e química de membranas híbridas contendo dissulfeto de molibdênio obtidas a partir de diversas rotas sintéticas e relacionar tais métodos de síntese com as possíveis aplicações destes materiais sintetizados.

## 2. MATERIAIS E MÉTODOS

Para a realização deste trabalho foi realizada uma pesquisa bibliográfica utilizando o portal de Periódicos da Capes, utilizando as palavras “*hybrid membranes*” e “*molybdenum disulfide*”. Com isso, todos os resultados encontrados tratava-se de artigos em inglês. No total foram encontrados 37 artigos pela coleção da Web of Science. Na Figura 1, encontra-se representado um gráfico da relação entre as áreas de estudos destes artigos. Liderado assim pela Engenharia Química e Ciência Multidisciplinar dos Materiais em primeiro lugar e segundo lugar respectivamente, ambas categorias com 10 artigos publicados, sendo que em terceiro lugar encontra-se a área de Físico-Química com 8 artigos publicados.

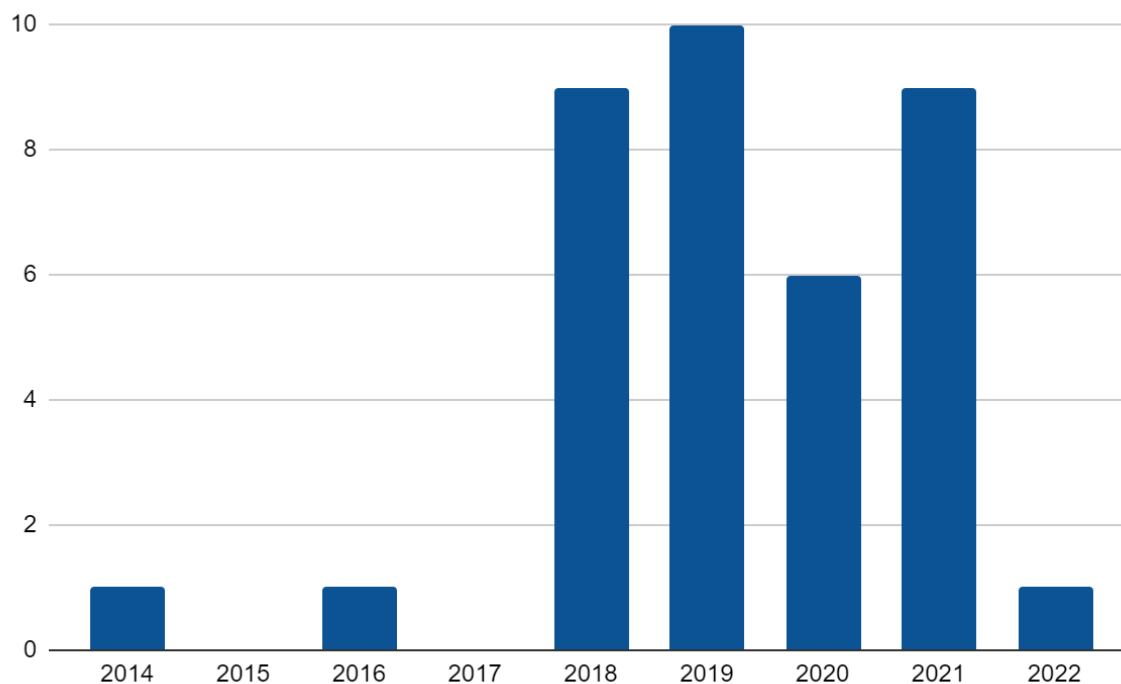
Figura 1. Artigos publicados na coleção do Web of Science dividido em oito categorias.



Fonte: Web of Science, 2021.

Enquanto a Figura 2, encontra-se representado a evolução das publicações de artigos, contendo as palavras-chave pesquisadas, ao longo dos anos de 2014 a 2022.

Figura 2. Artigos publicados na coleção do Web of Science desde 2014 a 2022.



Fonte: Web of Science, 2021.

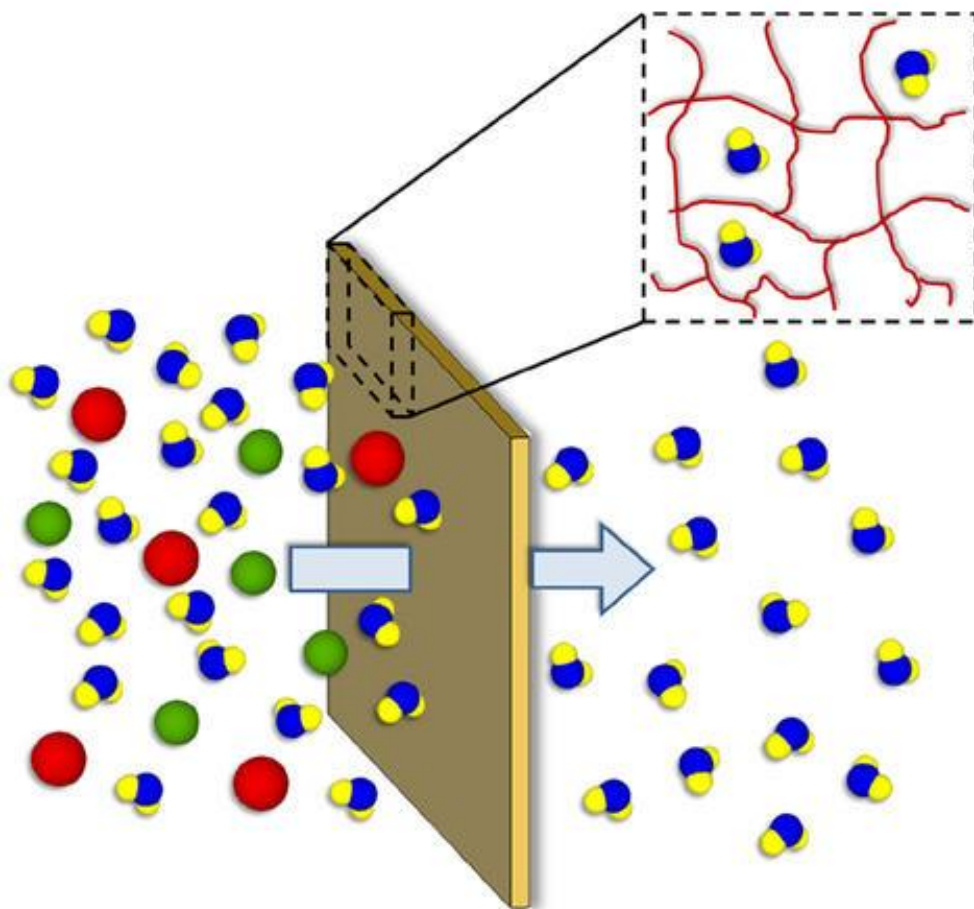
Na Figura 2 é possível observar que o tema de membranas híbridas contendo molibdênio vem ganhando um destaque. Indicando assim que ainda há lacunas quanto ao tema que precisam ser investigados. É importante ressaltar que em 2020 a queda do número de publicações deve-se ao fato da pandemia COVID-19, fato que diminuiu drasticamente o número de publicações.

### 3. DESENVOLVIMENTO

#### 3.1. Membranas Poliméricas

Membranas poliméricas são definidas como “uma barreira que separa duas fases e que restringe total ou parcialmente o transporte de uma ou várias espécies químicas presentes nas fases” (HABERT; BORGES; NÓBREGA; 2006, p. 9). Na Figura 3 encontra-se representado um esquema de uma membrana polimérica.

Figura 3. Representação esquemática de uma membrana.



Fonte: NIST, 2021.

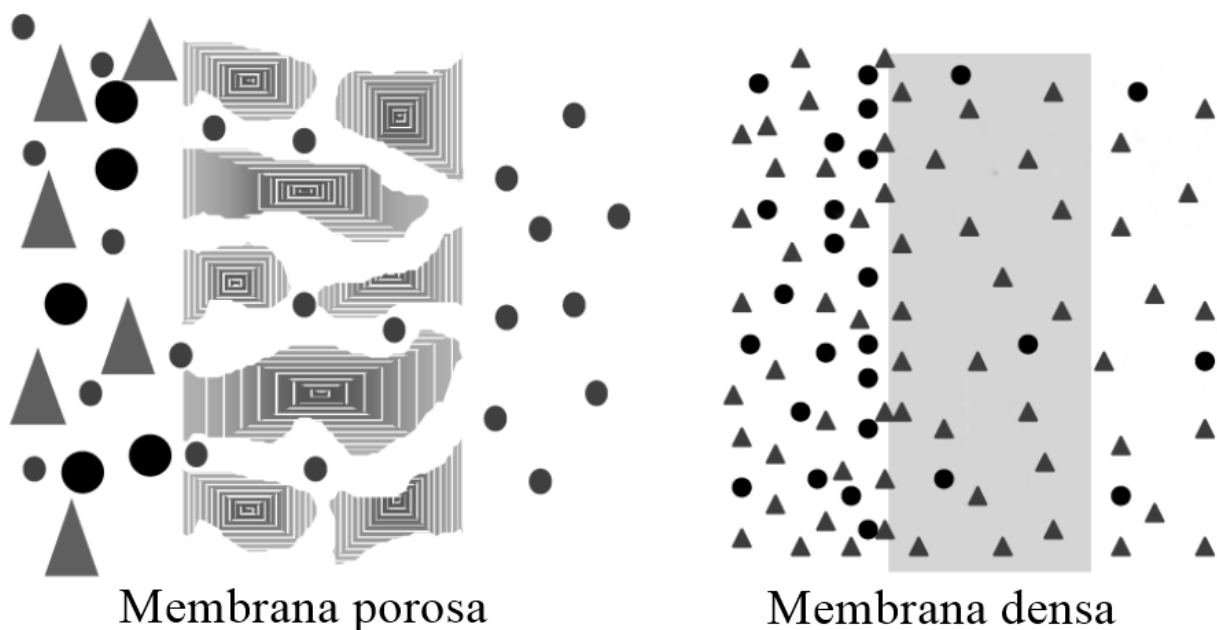
A principal característica da membrana é seu transporte seletivo através do seu suporte, de forma que atue uma força motriz sobre a mesma. Essa força motriz pode ocorrer por meio de gradiente de pressão e concentração (processos atérmicos) e/ou gradiente de potencial elétrico. O tipo de transporte que ocorre na membrana será diretamente dependente da morfologia da membrana e do tipo de força motriz, porém sua seletividade é dependente

além dos fatores citados. A capacidade seletiva será definida também pelo tamanho das espécies presentes, que devem ser preferencialmente inertes em relação à membrana, e o tamanho dos poros da membrana (HABERT; BORGES; NÓBREGA; 2006).

Os primeiros registros de aplicação de membranas como um método alternativo de separação ocorreram em meados dos anos de 1970. Essa classe de material foi aplicada como uma técnica mais seletiva dentre os processos de separação já conhecidos como a destilação, filtração, absorção, extração e a cristalização. Neste período, as membranas sintéticas tinham como função se aproximar o máximo possível de membranas naturais, principalmente no que se refere à seletividade química e a permeabilidade (HABERT; BORGES; NÓBREGA; 2006).

As membranas poliméricas sintéticas podem ser divididas em duas classes, são elas as porosas e densas ou não porosas, conforme representado na Figura 4. Uma membrana pode ser considerada como densa, quando seu mecanismo de transporte envolve etapas de dissolução e difusão dos componentes envolvidos na reação. Essa classe de material é geralmente utilizada para osmose inversa e nanofiltração, como um método de separação de gases (PUCCA, 2010).

Figura 4. Esquema representativo das classes de membranas poliméricas, porosas e densas.



As membranas densas são comumente aplicadas para processo de osmose inversa, processo este que tem como objetivo reter solutos que apresentam baixa massa molar, como sais inorgânicos e pequenas moléculas orgânicas, como a glicose. Pelo baixo volume de poros, as membranas densas apresentam uma maior permeabilidade quanto ao transporte das espécies químicas (HABERT; BORGES; NÓBREGA, 2006).

Enquanto as membranas porosas, como seu nome define, apresenta poros fixos por sua estrutura, tais poros são visados para diversas aplicações, sendo a principal delas a catálise. Mas para isso, é importante que o material possua um alto número de poros, assim como uma boa distribuição dos mesmos ao longo de sua estrutura física (PUCCA, 2010).

A porosidade das membranas poliméricas é dependente da concentração de polímero aplicada no processo de síntese. Como destaca Nogueira (2012), a autora observou que com o aumento da concentração de polímero aplicado promove a formação de membranas mais densas. Além disso, este fator foi ainda mais acentuado com a utilização de determinados solventes, como é o caso do solvente metilpirrolidona (NMP).

Lima, 2020 utilizou dos polímeros poli(butileno adipato co-tereftalato) (PBAT) e poli(ácido láctico) (PLA), para a síntese de uma membrana híbrida porosa contendo óxidos titânio e de ferro (em alguns casos), a fim de avaliar a atividade fotocatalítica para degradação do corante têxtil BF-4B. As membranas foram sintetizadas pelo método de eletrofiação, que será discutido posteriormente. De forma geral, a membrana se mostrou como um bom fotocatalisador, apresentando resultados próximos à 90% da degradação do contaminante orgânico, quando houve a dopagem com óxido de ferro.

De forma geral, é importante a obtenção de uma membrana polimérica porosa, pois os poros presentes nesse material facilitam a etapa de adsorção, primeira e principal etapa de um processo catalítico. Além disso, as membranas densas são baseadas no processo dissolução e difusão, com isso, o processo se torna mais restrito, uma vez que a solubilidade dos compostos se torna uma variante ainda mais acentuada em possíveis reações a serem catalisadas.

### **3.2. Membranas Híbridas**

As membranas poliméricas se apresentam com materiais ótimos para a separação de gases e dentre outros materiais, entretanto, estes materiais se apresentam um tanto como

limitados no que se refere a relação entre permeabilidade e seletividade. Em casos nos quais há uma alta permeabilidade, a seletividade da membrana encontra-se baixa, e em casos de alta seletividade há uma baixa na taxa de permeabilidade. Com uma maior retenção dos materiais pela seletividade da membrana, como por seus poros, o fluxo e a permeabilidade do processo será afetada diretamente. Entretanto, é possível aumentar ambas as características, como a permeabilidade e a seletividade, isso pode ser feito com a adição de compostos inorgânicos dispersos na matriz polimérica da membrana. Assim é gerado uma nova classe de membranas, as chamadas membranas de matriz mista, ou membranas híbridas (MAINI, 2018).

Essa classe de materiais tem sido muito utilizada na área da catálise, uma vez que compostos inorgânicos podem ser coordenados na matriz polimérica, em muitos casos, as membranas poliméricas se apresentam como materiais inertes e estas são muito visadas como suportes catalíticos.

Muitas são as técnicas de síntese de membranas poliméricas como o estiramento, eletrofição, sinterização (utilizado majoritariamente para membranas cerâmicas), gravação e inversão de fases (PUCCA, 2010). O método de inversão de fases o qual vem a ser um dos métodos mais aplicados no que se refere a síntese de membranas híbridas (AREFI-OSKOU, et al. 2022).

### 3.2.1. Rotas sintéticas de Membranas Híbridas: Eletrofição

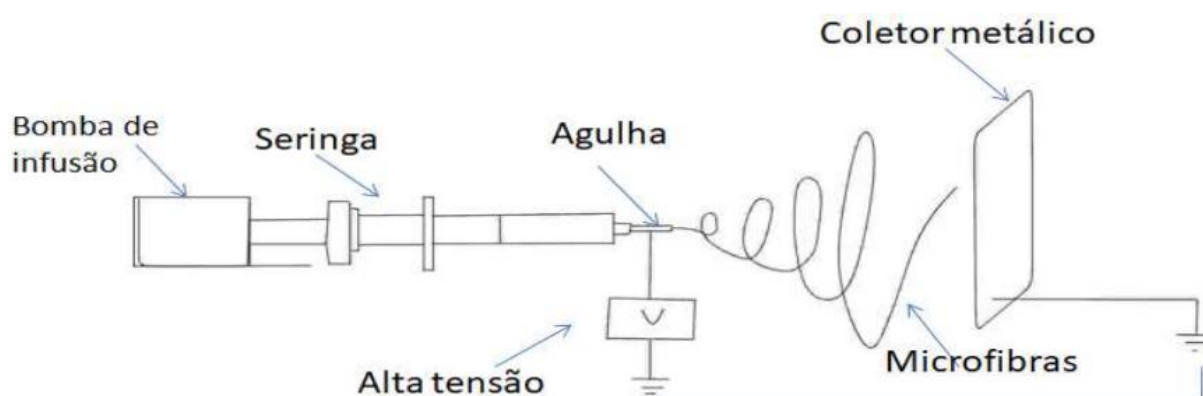
A síntese de membranas pelo método de eletrofição é muito útil para uma produção em larga escala de membranas poliméricas, dado que este processo é automatizado e prático. Com este método é possível a confecção de membranas em diferentes morfologias e diâmetros, como são os casos de síntese de nanofibras poliméricas. Essa técnica ainda permite a manipulação de diversos materiais poliméricos, sendo eles sintéticos ou naturais (PAGNO, 2018).

O processo de eletrofição utiliza de um equipamento, nomeado de *electrospinning*, representado na Figura 5 (p. 9). Tal equipamento possui uma seringa que possui uma solução polimérica que é alimentada pela bomba de infusão, quando a seringa é pressionada é formada uma gota da solução em questão na agulha. Por meio fonte de alta tensão é gerada uma diferença de potencial entre a agulha e o coletor metálico, a partir disso é formado um cone formado por fibras poliméricas geradas na ponta da agulha, este cone é chamado de cone de Taylor (PAGNO, 2018).



Megelski (2002) e Casper (2004) acreditam que o processo de formação de poros (estes que são fundamentais para que um processo catalítico ocorra com maior eficiência) ocorre pela evaporação do solvente. A evaporação do solvente torna a solução polimérica termodinamicamente instável promovendo a separação das fases. Pela presença de duas fases distintas no meio, uma rica em solvente e outra rica em polímero, enquanto ocorre a evaporação da fase rica em solvente, a fase rica se solidifica, resultado na formação de nanofibras porosas (COSTA, 2012).

Figura 5. Representação esquemática de um equipamento de eletrofiação.



Fonte: PAGNO, 2018.

A técnica de eletrofiação tem seu destaque devido à alta razão entre o comprimento e diâmetro do material formado. Além disso, é muito utilizada na obtenção de membranas híbridas, principalmente pela a dopagem de metais. Com a dopagem utilizando metais ou semicondutores, estes materiais aumentam consideravelmente sua estabilidade catalítica, visto as membranas sintetizadas por este método apresentam uma alta área superficial (ROSSIN, et al, 2020).

Lee, Kim, Chang, 2017 desenvolveram uma membrana polimérica microporosa utilizando do polímero polivinilpirrolidona (PVP) e íons de prata solvatados em dimetilformamida (DMF) e etanol em uma solução 1:1. Após o processo de agitação a solução foi adicionada em uma seringa para o processo de eletrofiação. Em seguida a membrana para foi utilizada para a conversão do 4-nitrofenol em 4-aminofenol, reação que foi confirmada por meio da espectroscopia no UV-Vis. O processo catalítico foi capaz de ocorrer em até três ciclos sem a perda de atividade catalítica. Neste caso, o processo de eletrofiação se mostrou útil na produção de membranas poliméricas microporosas, entretanto, tal

metodologia se apresenta como complexa ao necessitar de um equipamento próprio, além de exigir um longo tempo de síntese.

### 3.2.2. *Rotas sintéticas de Membranas Híbridas: Inversão de fases*

Segundo Mulder (1996) o método mais eficiente para a formação de poros é a técnica de inversão de fases. Metodologia essa que é a mais utilizada dentre as técnicas de obtenção de membranas poliméricas. Essa técnica possibilita a síntese de membranas com um alto volume de poros, sendo elas simétricas ou assimétricas (YOUNG, et al, 2002). Por ser um método simples de reprodução, este é o método mais utilizado e descrito na literatura. Além disso, o método exige um baixo número de reagentes e materiais para sua reprodução.

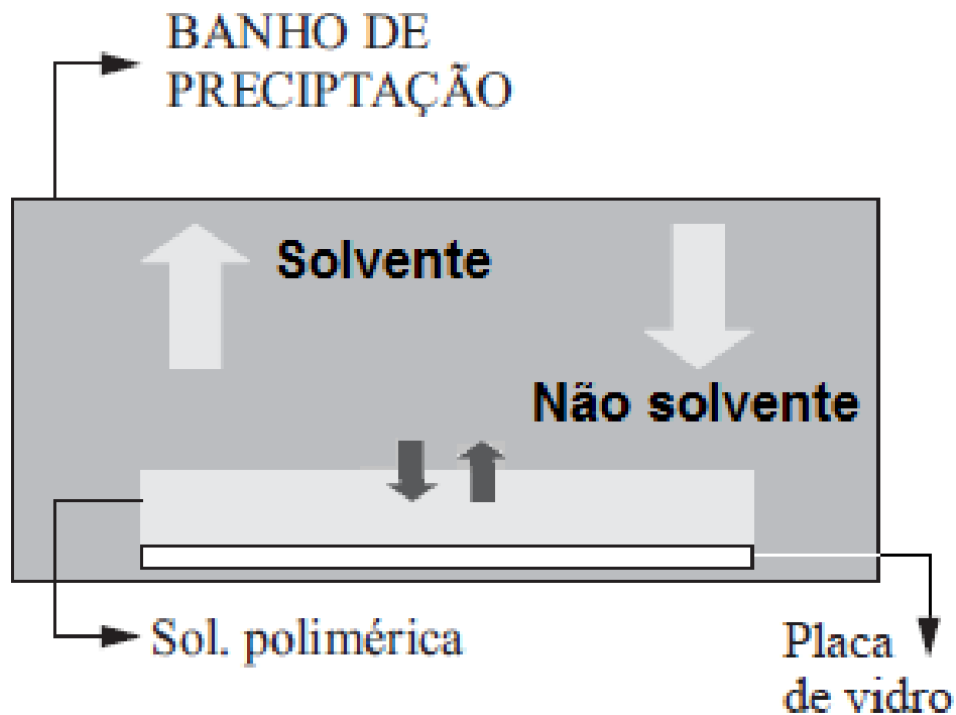
A técnica de inversão de fases se baseia em uma solução polimérica contendo um determinado polímero e um solvente, de forma geral, é esperado neste processo que ocorra a precipitação do material polimérico, em que muitos dos casos ocorre a evaporação do solvente. A técnica de inversão de fases pode ser separada em cinco metodologias distintas. A primeira destas metodologias é a de precipitação por evaporação do solvente ocorre pela liberação do solvente em uma atmosfera inerte, como a de gás nitrogênio, nesta técnica são geradas majoritariamente membranas densas (PUCCA, 2010).

Na segunda metodologia, temos a precipitação por evaporação controlada, neste caso é preparado uma solução polimérica sendo utilizado um solvente e não solvente, como a água destilada. Pela diferença de volatilidade, o solvente evaporado mais rápido e assim ocorre a precipitação da membrana. Enquanto a terceira metodologia, a técnica de precipitação térmica é a mais simples dentre as demais, por depender de menor número de operações unitárias, nesta metodologia a solução polimérica é resfriada de forma controlada até que ocorra a precipitação da membrana (PUCCA, 2010).

Todavia, a quarta metodologia, é a técnica mais utilizada, nomeada de precipitação por imersão (Figura 6, p. 11) a qual se baseia no preparo de uma solução polimérica com uma espessura já determinada e que é aplicada em um suporte, sendo este uma placa de vidro, geralmente. Em seguida, esse suporte contendo a solução é submetido a um processo de coagulação contendo um não solvente, geralmente água destilada. Neste banho ocorre por meio de processos difusivos a troca do solvente com o não solvente, durante este processo ocorre a precipitação da membrana no suporte (BEZERRA, et al. 2020).

Por fim, como quinta metodologia, a precipitação de fase vapor a solução polimérica é condicionada em um meio rico em vapor de água e de vapor do solvente utilizado para o preparo da solução polimérica. Com a difusão do vapor de água na solução resulta na precipitação do polímero, formando assim membranas com maior número de poros dentre as demais técnicas (BEZERRA, et al. 2020).

Figura 6. Representação esquemática de um processo de precipitação por imersão.



Fonte: PUCCA, 2010.

Susuki, et al. (2016), realizou do método de inversão de fases para a obtenção de uma membrana polimérica contendo dois polímeros distintos, polifluoreto de vinilideno (PVDF) e polimetacrilato de metila (PMMA), sendo o solvente dessa síntese o dimetilformamida (DMF), sendo que no solvente havia sal de cloreto de lítio e de potássio solvatos. O grupo de pesquisa utilizou a metodologia de precipitação por imersão, devido a característica da metodologia na formação de poros. Quanto à caracterização, foram realizados os testes de tensão de molhabilidade, ângulo de contato, grau de retenção e determinação do fluxo de permeado. Além da determinação do raio médio dos poros e espessura da membrana.

Foram sintetizadas quatro membranas distintas pelo método na seguinte configuração: M1 (8% de PVDF, 1% de PMMA, 1% de KCl); M2 (8% de PVDF, 1% de PMMA, 1% de LiCl); M3 (10% de PVDF, 1% de PMMA, 1% de KCl); M4 (10% de PVDF, 1% de PMMA, 1% de LiCl). Neste caso, o objetivo deste estudo se refere à diferença observada no que se diz

a variação da concentração do polímero utilizado. Os resultados observados, encontram-se transcritos na Tabela 1.

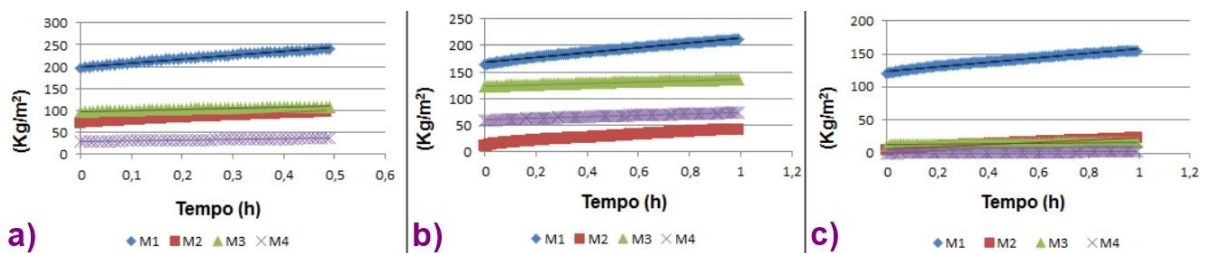
Tabela 1. Resultados obtidos com os estudos de Susuki, et al, 2016.

Membranas	Raio médio dos poros (nm)	Espessura da membrana ( $\mu\text{m}$ )
1	5,5	108,4
2	4,5	140,8
3	4,6	191,9
4	3,9	203,3

A partir de tais estudos, torna-se importante avaliar a concentração adequada de polímero a ser utilizado no preparo da membrana híbrida. Pois, com a alteração da concentração do polímero, tanto o raio médio dos poros é alterado como a espessura da membrana. Conseqüentemente a atividade e a seletividade catalítica da membrana híbrida também são alteradas.

A fim de analisar a eficiência das membranas, foram realizados ensaios de fluxo estável, foram utilizados água pura, duas proteínas globulares, BSA e  $\gamma$ -Globulina. Os resultados obtidos pelo grupo encontram-se transcritos na Figura 7 abaixo, sendo a) representando o fluxo estável de água; b) o fluxo de BSA; e por fim c) o fluxo de  $\gamma$ -Globulina.

Figura 7. Fluxo estável de permeados para água pura (a); BSA (b) e  $\gamma$ -Globulina (c).



Fonte: Susuki, et al. (2016).

A partir da Figura 7, observa-se que a membrana obtida com menor concentração do polímero e com a utilização do KCl apresentou maior fluxo dentre as demais, nos três ensaios, isso se deve provavelmente pelos poros formados no filme da membrana, possibilitando assim maior escoamento. O maior tamanho de poros dessa membrana pode ser explicado também pela utilização do contra íon potássio, uma vez que este é apresenta maior raio iônico em comparação ao lítio, tal fato pode aumentar significamente a força iônica da solução.

Enquanto as membranas sintetizadas utilizando do cloreto de lítio apresentaram melhores resultados, no que se diz a estabilidade do processo, apresentando uma curva de fluxo mais constante.

A alteração do tamanho de poros deve-se pela redução dos macrovazios da membrana, reduzindo assim o volume interior dos poros, resultando no aumento da porosidade da membrana, obtendo assim uma maior quantidade de poros (PRETUS, et al, 1998). Além disso, com a alteração da concentração, a viscosidade da membrana também é alterada, com isso a distância entre as cadeias poliméricas é reduzida, favorecendo assim o empacotamento molecular (LU, LI, 2009).

### **3.3. Nanomateriais**

Os nanomateriais são uma classe de materiais que possuem pelo menos uma de suas dimensões na grandeza em nanômetros, isto é, uma de suas dimensões presente a faixa de tamanho entre 1 e 100 nm, ou  $10^{-9}$  metros. Por esse motivo, um nanomaterial pode exibir novas propriedades físico-químicas por essa mudança de tamanho. Mudanças que também podem ser de formas, como é o caso de nanotubos, nanofitas e as nanopartículas (FONSECA, 2020).

A nanotecnologia teve o início de seu desenvolvimento no ano de 1959 no encontro “American Physical Society” ocorrido na cidade de Pasadena, nos Estados Unidos. O encontro foi marcado pela frase do físico Richard Feynman: “Há muito espaço no fundo”, assim se referindo a manipulação e controle de átomos e moléculas de uma forma singular. Alguns anos depois, um dos pioneiros na ciência dos nanomateriais, Norio Taniguchi, um premiado professor japonês, além de desenvolver o conceito de nanomateriais, ele tornou viável a síntese e detecção desta classe de materiais. Taniguchi desenvolveu papéis fundamentais da evolução da técnica utilizada em microscópios de sonda (MARCONE, 2015; SALEH, GUPTA, 2016).

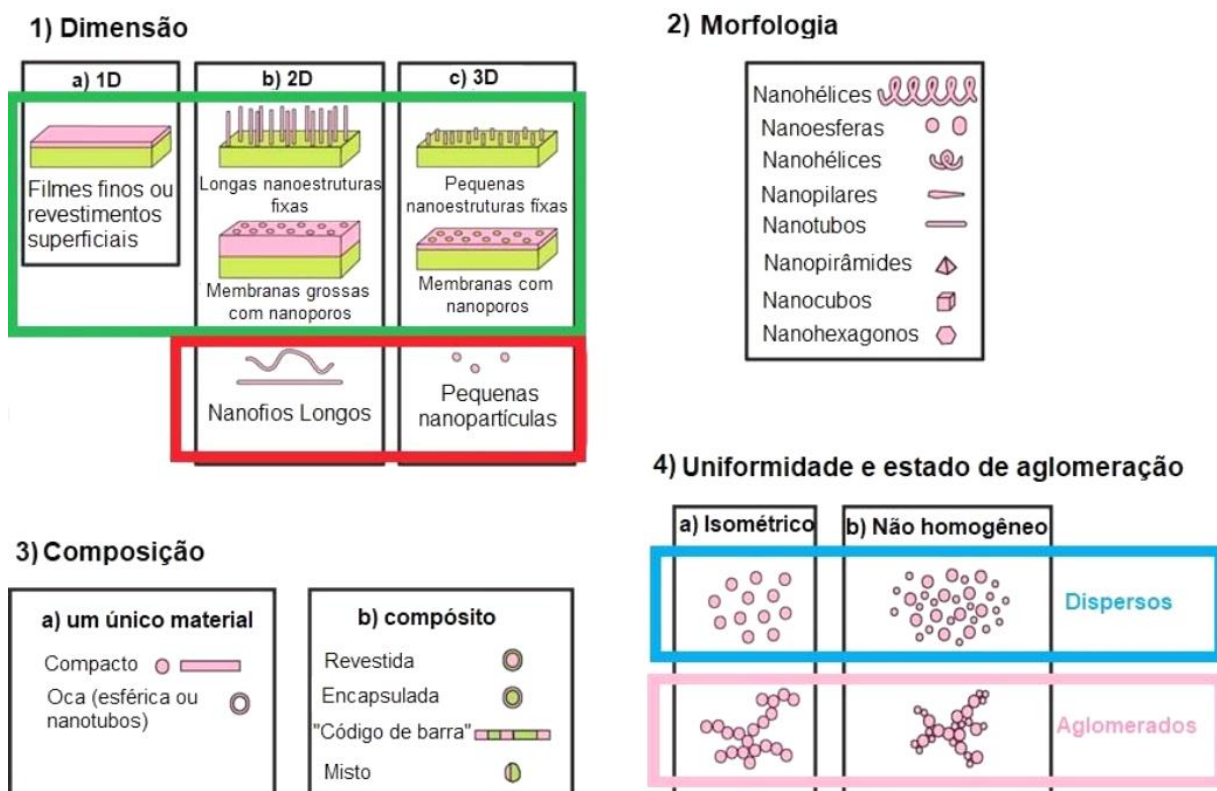
#### *3.3.1. Classificação dos nanomateriais*

Devido ao fato dos nanomateriais apresentarem seu tamanho na ordem de nanômetros, esses compostos apresentam propriedades particulares além do próprio tamanho, como a forma, propriedades químicas e sua elevada área superficial. Com isso, os nanomateriais podem ser classificados a partir de quatro principais pontos, são estes a dimensão,

uniformidade e aglomeração, composição e morfologia (FONSECA, 2020), conforme é representado na Figura 8.

A dimensão dos nanomateriais pode variar desde formas as unidimensionais (1D), são estes os casos de filmes finos, como materiais bidimensionais (2D), que são os casos de nanofios e nanotubos até por fim, os tridimensionais (3D) que são os casos de membranas com nanoporos e nanopartículas (SRIVASTAVA, et al, 2009; GUPTA, GUPTA, 2005).

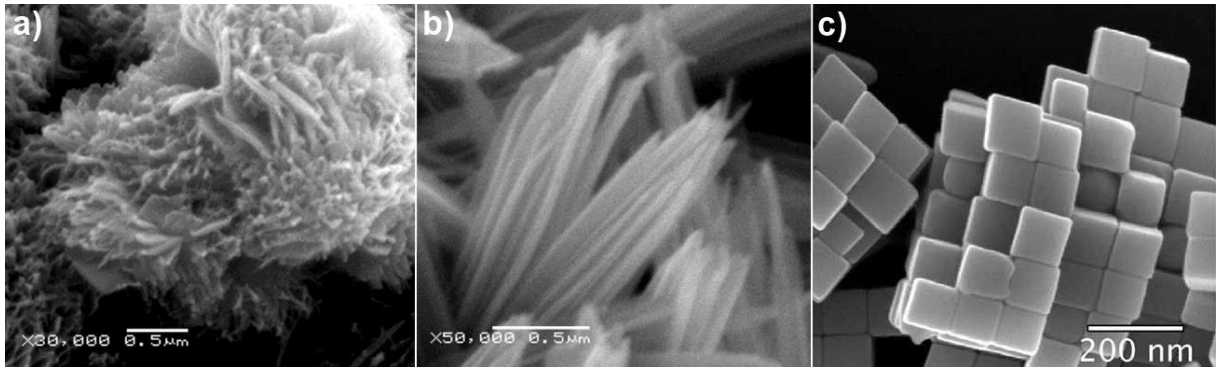
Figura 8. Classificações de nanomateriais conforme suas características.



Fonte: FONSECA, 2020.

Quanto à morfologia, os nanomateriais podem assumir variadas formas, como nanoesferas, nanoflores, nanocubos, nanofios, nanopirâmides, nanofolhas, nanotubos, dentre outros (RYCENGA, et al, 2008). Como pode ser observado na Figura 9 algumas das morfologias citadas anteriormente.

Figura 9. Morfologia de nanomateriais nanoflor (a), nanofolha (b), nanocubo (c).



Fonte: MEDEIROS, 2014 e RYCENGA, et al, 2008.

Por fim, os nanomateriais podem ser classificados conforme sua uniformidade e aglomeração de partículas, este fator é fundamental ao entendimento das propriedades físico-químicas do material, levando assim a afinidade química e eletrostática em consideração. Tais características dos materiais resulta diretamente não só na forma do material como também homogeneidade das partículas no meio, fazendo com que estes nanomateriais possuam formas de aerossóis dispersos, suspensões, como os aerossóis, ou até mesmo como aglomerados, que são os casos dos *nanoclusters* (MEDEIROS, 2020; HELVEG, et al, 2000).

### 3.3.2. Propriedades dos nanomateriais

A mudança das propriedades físico-químicas deve-se principalmente pelo efeito da redução de tamanho. De modo com a maior areal superficial de um determinado material, maior o número de interações que este composto sofre em um determinado meio. Isso altera a forma na qual esse material interage com outros compostos. Este ponto é extremamente relevante na catálise, de modo que a eficiência de um dado processo catalítico é dependente da área superficial, pelo fato de que com maior área superficial de um material, maior a possibilidade de alocação de sítios ativos de catalisadores (JAHAN, ERCI, ISILDAK, 2019; MEDEIROS, 2020).

Desta forma, as propriedades dos nanomateriais permitem que sejam aplicados em áreas como a nanoeletrônica e informática que são os casos de produção de nanoprocessadores (BUZEA, PACHECO, ROBBIE, 2007), medicina e farmácia na produção de medicamentos e cosméticos (JAHAN, ERCI, ISILDAK, 2019), e principalmente na catálise (SRIVASTAVA, et al, 2009).

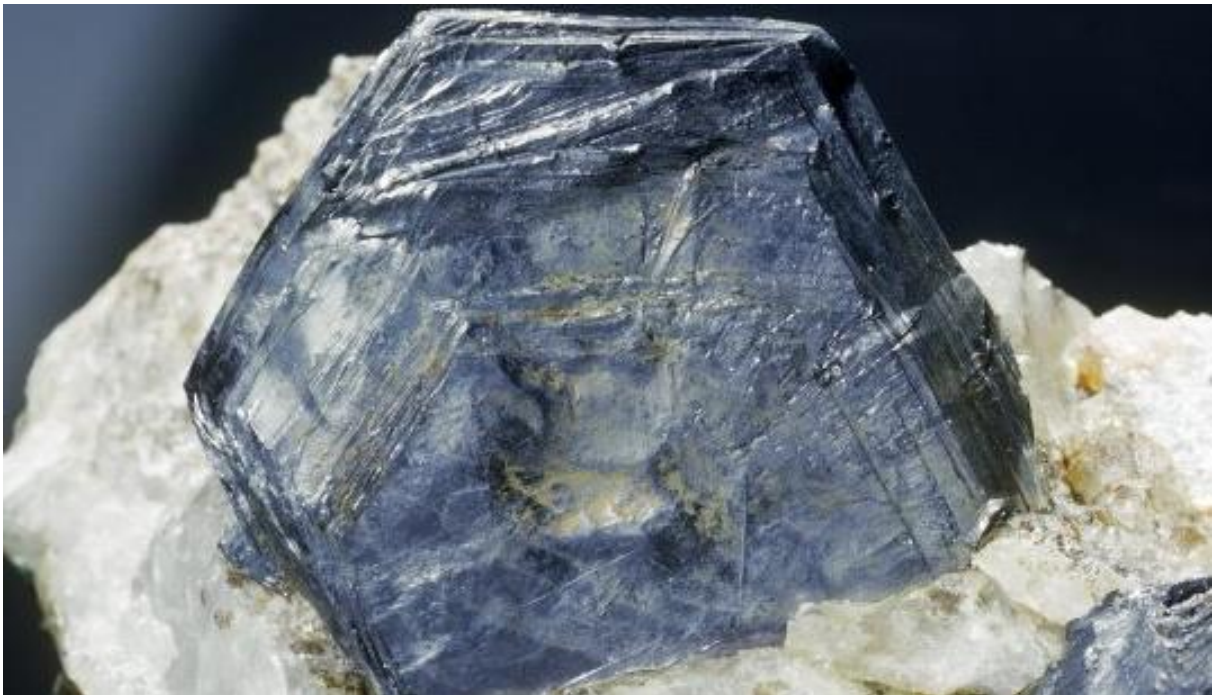


Devido ao custo efetivo, larga abundância, estabilidade, reciclabilidade e pelo fato de geralmente não serem tóxicos, os metais de transição têm sido alvo de pesquisas e sínteses de novos nanomateriais. Além da viabilidade da síntese destes novos materiais, de modo que apresentem boas atividades catalíticas, seletividade e capacidade de realizar muitos ciclos antes de sua degradação (CAMPOS, et al, 2015). Com isso, metais como o molibdênio tem se destacado ainda mais no meio da catálise, por apresentar novas propriedades na forma de material nanoestruturado .

### 3.4. Dissulfeto de molibdênio ( $\text{MoS}_2$ )

O dissulfeto de molibdênio ( $\text{MoS}_2$ ) faz parte das famílias dos dicalcogenetos de metal de transição (TMDs, do inglês *transition metal dichalcogenides*) e é encontrado na natureza como um mineral bruto denominado molibdenita, representado na Figura 10. (RODRIGUEZ, 2020). Dentre essa família de TMDs, os materiais inorgânicos em estado puro são semicondutores com um *gap* de energia da ordem de 1eV, sendo que que o cristal de  $\text{MoS}_2$  em seu seio de formação, possui um *gap* de energia indireto de 1,29 eV e um comprimento de onda de 961 nm (REINA, 2020; AIUB, 2016).

Figura 10. Fotografia do mineral molibdenita.



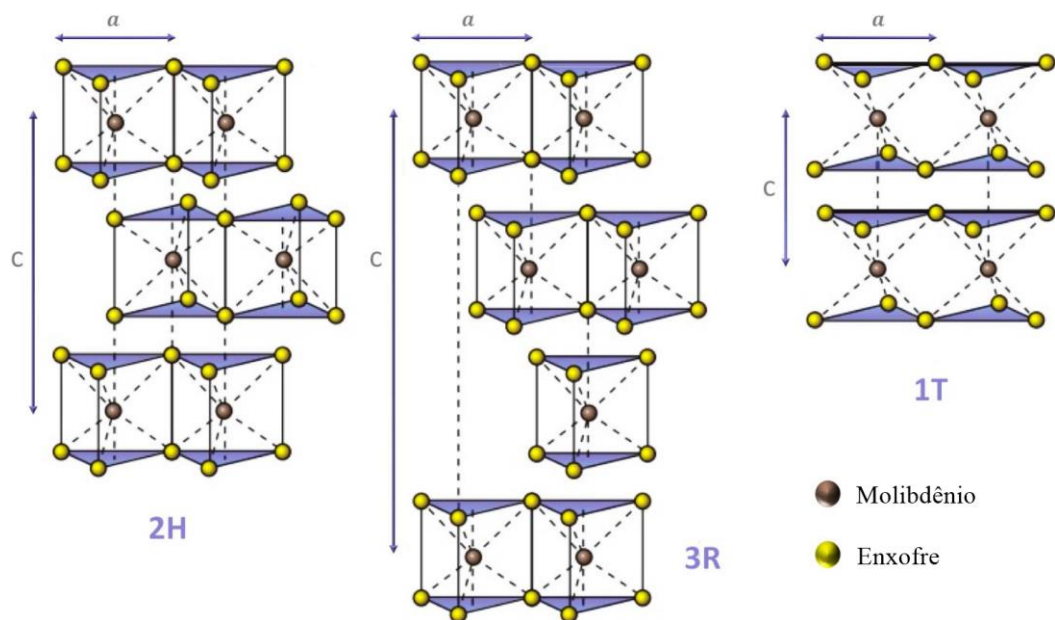
Fonte: Veja, 2011.



Além disso, o dissulfeto de molibdênio pertence a uma classe de materiais lamelares que possui uma estrutura bidimensional devido ao empacotamento de lamelas ao longo de um eixo cristalográfico e logo quando ocorre essa redução para monocamadas (FRAGA, 2017; AIUB, 2016).

De acordo com Rodriguez (2020) o dissulfeto de molibdênio possui 3 tipos de estruturas cristalinas que são variações da ordem de empilhamento e coordenação dos átomos metálicos, sendo elas as simetrias trigonal (1T), hexagonal (2H) e romboédrica (3R) como demonstrado na Figura 11. É necessário ressaltar que a estrutura hexagonal (2H) é predominante na natureza e a mais estável comparada às outras formas (FRAGA, 2017).

Figura 11. Representação das estruturas cristalinas de MoS<sub>2</sub>.



Fonte: Adaptado de Rodriguez (2020).

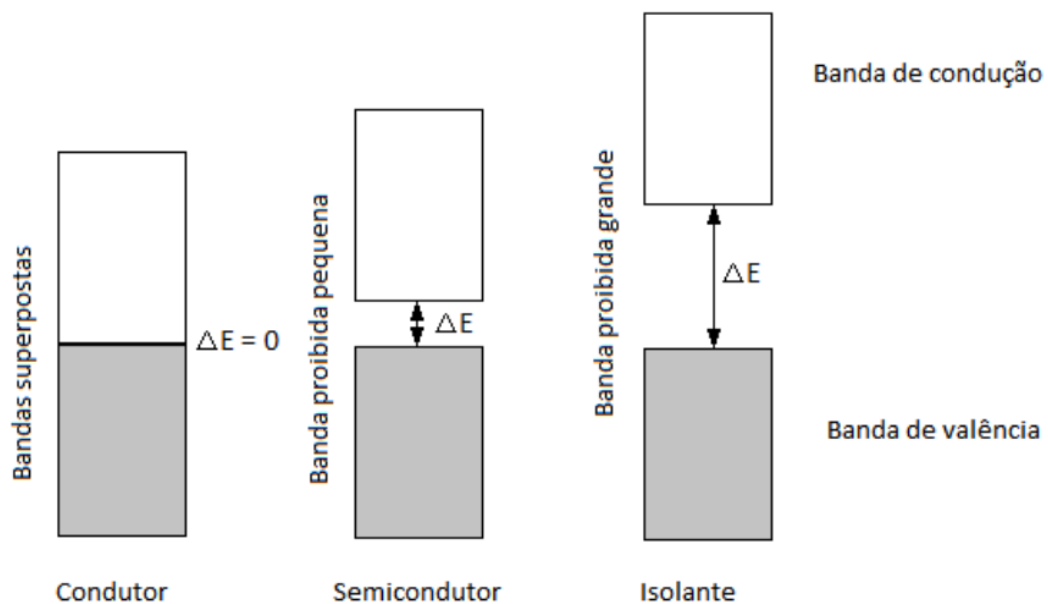
### 3.4.1. Propriedades do dissulfeto de molibdênio

As estruturas cristalinas do dissulfeto de molibdênio são formadas a partir de fortes ligações covalentes entre o molibdênio e o enxofre nas lamelas bidimensionais e fracas ligações interlamelares de Van der Waals, em que essa distância é de aproximadamente 0,62 nm (RODRIGUEZ, 2020; FRAGA, 2017; AIUB, 2016). Devido às essas forças de Van der Waals serem fracas interações, ela facilita o cisalhamento quando a direção do deslizamento é paralela aos planos do material e possibilita sua aplicação por exemplo como lubrificante sólido (RODRIGUEZ, 2020; FRAGA, 2017). Entre essa e outras aplicações, Camilo (2019)

cita que o dissulfeto de molibdênio tem sido obtido na forma de nanotubos e nanoesferas aumentando sua gama de aplicações no mercado.

O dissulfeto de molibdênio é um material semicondutor. A condutividade de um sólido está ligada diretamente na energia necessária para excitação de um elétron de valência para a banda de condução, (Figura 12, p. 19). Neste caso, é comum que materiais semicondutores apresentem um *band gap*, separação energética entre as bandas, próximo de 2 eV (FRAGA, 2017). Além disso, um material pode ser classificado como semicondutor quando o mesmo exibe uma resistividade elétrica entre  $10^{-2}$  e  $10^9 \Omega \text{ cm}$  sob condições normais de temperatura e pressão. Tais valores de resistividade elétrica encontram-se na relação entre materiais bons condutores ( $10^{-2} \Omega \text{ cm}$ ) e bons isolantes ( $10^9 \Omega \text{ cm}$ ) (BUENO, et al, 2019).

Figura 12. Exemplificação de materiais condutores, semicondutores e isolantes.

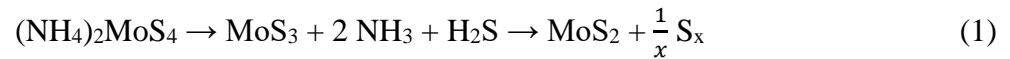


Fonte: NOIC, 2021.

Os materiais semicondutores, como o dissulfeto de molibdênio, são geralmente utilizados na fabricação de dispositivos eletrônicos, como diodos e transmissores. Portanto, podem ser utilizados principalmente no ramo da catálise, por meio de processos fotocatalíticos (BUENO, et al, 2019).

### 3.4.2. Obtenção do dissulfeto de molibdênio

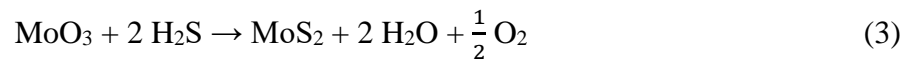
Uma das metodologias para a obtenção do dissulfeto de molibdênio se dá pela decomposição do tetratimolibdato de amônio sólido. Entretanto, essa técnica é pouco utilizada e comum, conforme registrado na Equação 1 (WYPYCH, 2002).



Na catálise é muito comum a obtenção do  $MoS_2$  se dá pela reação entre o óxido de molibdênio com o tiocianato de potássio, como na Equação 2 abaixo (WYPYCH, 2002).



Outra rota alternativa mais utilizadas para a síntese do  $MoS_2$  ocorre pela utilização do ácido sulfídrico com o óxido de molibdênio, uma das maiores vantagens deste método é de ser um processo que não gera compostos tóxicos ao meio ambiente. Além de ser um método econômico em comparação aos demais. A reação química encontra-se transcrita abaixo na Equação 3 (WYPYCH, 2002).



Com a obtenção do  $MoS_2$  pode-se realizar processos posteriores para a redução do  $MoS_2$  e torná-lo um nanomaterial. A síntese escalável apresentada por Coleman et. al (2011) obtém poucas camadas de nanofolhas de  $MoS_2$  com espessura de 2 a 12 nm, por meio do processo de sonicação com uso de solventes orgânicos. Esse processo simples permitiu que as propriedades intrínsecas dos cristais de  $MoS_2$  não fossem modificadas. Todavia, em rotas sintéticas do catalisador é muito comum a síntese ser realizada via técnica hidrotermal, visto que com este método é já possível a obtenção de nanotubos de  $MoS_2$ .

### 3.4.3. Produção de gás hidrogênio

É conhecido que óxido de titânio,  $TiO_2$ , é um bom fotocatalisador, sendo o mais utilizado por apresentar boas características como alta atividade fotocatalítica e alta estabilidade química. Todavia, novos estudos indicam que a utilização de dissulfeto de molibdênio também é capaz de atuar como um bom fotocatalisador, principalmente para produção de gás hidrogênio (FRAGA, 2017). Entretanto, como relatado por Fraga 2017, é

inviável a produção em escala industrial de nanoestruturas de MoS<sub>2</sub>, isso pela dificuldade de controlar o processo de síntese do material.

Em estudos teóricos recentes realizados por HAN e HU (2016), o dissulfeto de molibdênio vem sendo utilizado como um cocatalisador no processo de obtenção de gás hidrogênio. No Quadro 1, encontram-se transcritos a relações entre a quantidade utilizada do catalisador, fonte de energia para o processo fotocatalítico e quantidade gerada de gás hidrogênio em cada um dos estudos em que se utilizaram dissulfeto de molibdênio.

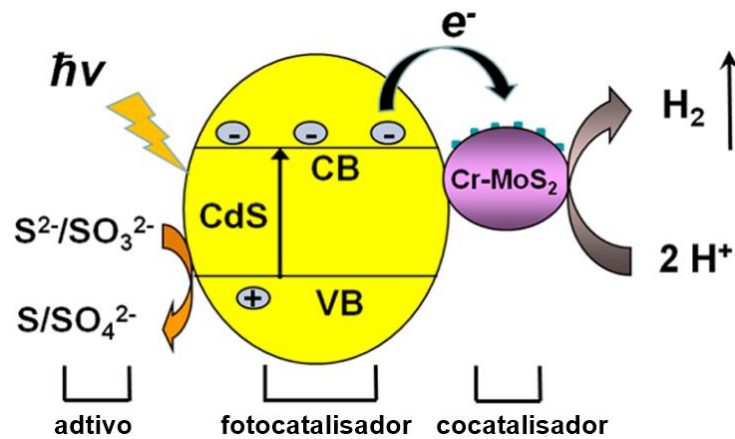
Quadro 1. MoS<sub>2</sub> em processos de fotocatalise em associação com outros materiais, resultados encontrados na literatura.

Catalisador	Fonte de Luz	Reagente de Sacrifício	H <sub>2</sub> (mmol g <sup>-1</sup> h <sup>-1</sup> )	Tempo de reação (h)
2 g MoS <sub>2</sub> Coloidal	300 W Xe λ>420 nm	Ácido Ascórbico, [Ru(bpy) <sub>3</sub> ](PF <sub>6</sub> ) <sub>2</sub> em acetonitrila/metanol	0,21	6
0,001 g MoS <sub>2</sub> nanofolhas/TiO <sub>2</sub> nanofio com corante Eosin Y	300 W Xe λ>420 nm	5 vol. % TEOA em solução aquosa	16,7	12
0,0016 g MoS <sub>2</sub> /TiO <sub>2</sub>	300 W Xe λ>420 nm (600 mW cm <sup>-2</sup> )	0,35 mol L <sup>-1</sup> Na <sub>2</sub> S/0,25 mol L <sup>-1</sup> Na <sub>2</sub> SO <sub>3</sub> em solução aquosa	1,6	5
0,08 g TiO <sub>2</sub> NPs/MoS <sub>2</sub> /graphene	300 W Xe λ>420 nm	25 vol. % etanol em água	2,07	3
0,1 g MoS <sub>2</sub> /CdS	300 W Xe λ>420 nm	10% ácido láctico em água	13,15	5
0,01 g Cr/MoS <sub>2</sub> /CdS	300 W Xe λ>420 nm	0,25 mol L <sup>-1</sup> Na <sub>2</sub> S/0,35 mol L <sup>-1</sup> Na <sub>2</sub> SO <sub>3</sub>	38	4
0,01 g Ag/MoS <sub>2</sub> /CdS	300 W Xe λ>420 nm	0,25 mol L <sup>-1</sup> Na <sub>2</sub> S/0,35 mol L <sup>-1</sup> Na <sub>2</sub> SO <sub>3</sub>	107	5

Fonte: HAN, HU, 2016.

Enquanto estudos realizados por Yang, et al. (2014) realizaram a síntese de nanotubos de MoS<sub>2</sub> agindo como um cocatalisador do CdS, foram sintetizados também materiais de MoS<sub>2</sub>/CdS dopados com outros dois metais, prata e cromo, gerando assim três materiais distintos. Os pesquisadores utilizaram de tiocianato de potássio e óxido de molibdênio via síntese hidrotermal para a obtenção dos nanotubos. Enquanto para a síntese dos materiais dopados, utilizaram de nitrato de prata e nitrato cromo. Uma imagem esquemática de funcionamento do processo encontra-se apresentada na Figura 13.

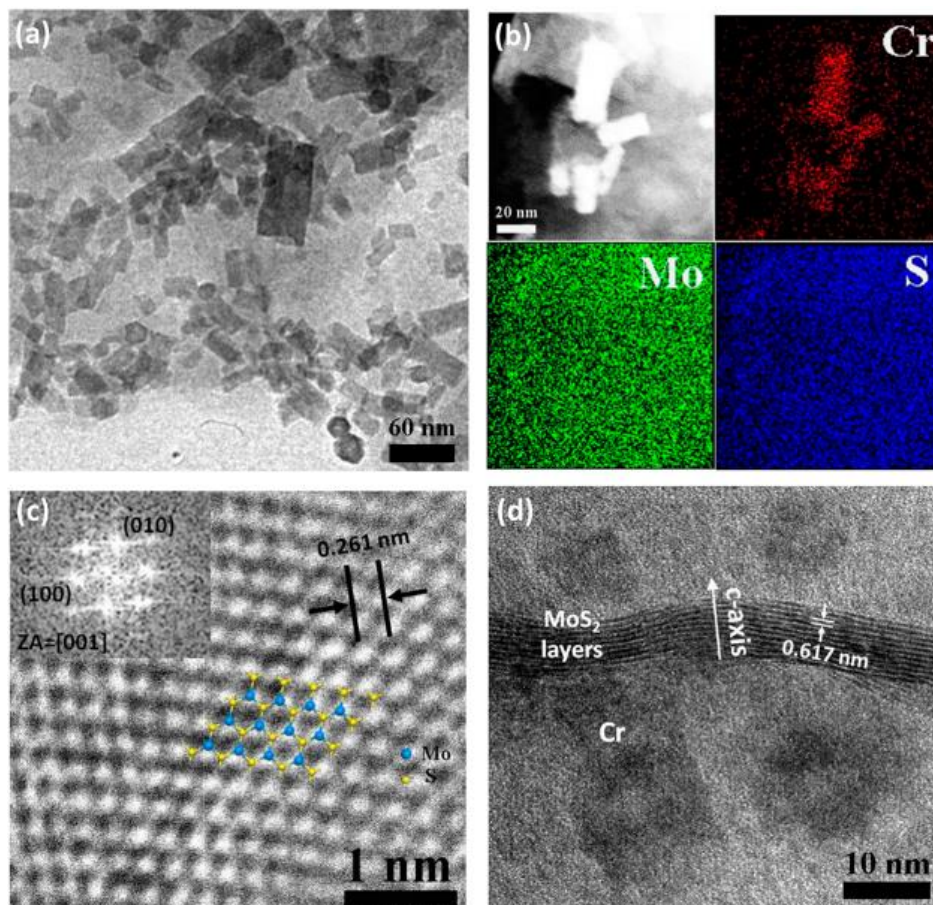
Figura 13. Esquemática do processo de catalise realizado por Yang, et al. (2014).



Fonte: Adaptado de YANG, et al. (2014)

O processo de síntese foi caracterizado por microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução com EDS, Detector de Energia Dispersiva, utilizado para obter a composição química elementar de forma qualitativa. Os resultados obtidos pelo grupo encontram-se na Figura 14.

Figura 14. Resultados obtidos via MET pela síntese realizada por YANG, et al. 2014.

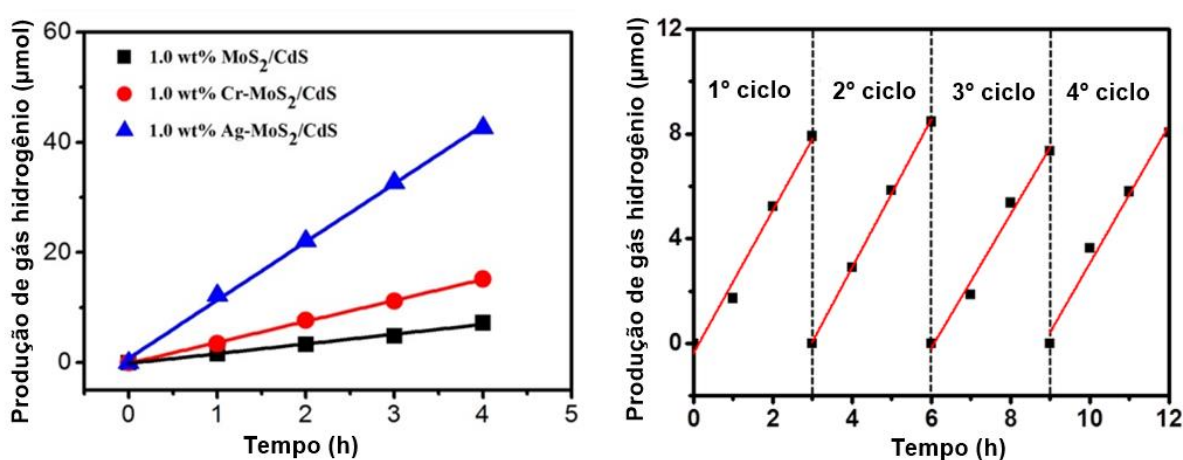


Fonte: Adaptado de YANG, et al. (2014)

Com os resultados obtidos via MET foi possível a determinação do diâmetro dos nanotubos de MoS<sub>2</sub> sintetizados pelo grupo, apresentando um tamanho de 0,617 nm. Também foi possível observar a estrutura da rede cristalina do material, como observado e destacado pelo grupo na Figura 14c.

Foram realizados ensaios para avaliação da atividade catalítica do catalisador, foram realizados quatro ciclos catalíticos, sendo que o fotocatalisador não apresentou perda de atividade, os resultados obtidos encontram-se registrados na Figura 15.

Figura 15. Avaliação da atividade fotocatalítica dos materiais sintetizados.



Fonte: Adaptado de YANG, et al. (2014)

Baseados nestes estudos, conclui-se que o ensaio de CdS/MoS<sub>2</sub> realizado com prata foi capaz de produzir a maior quantidade de gás hidrogênio dentre as demais. Isso se deve pelo fato de que a prata facilita o processo de adsorção e dessorção dos compostos catalisados.

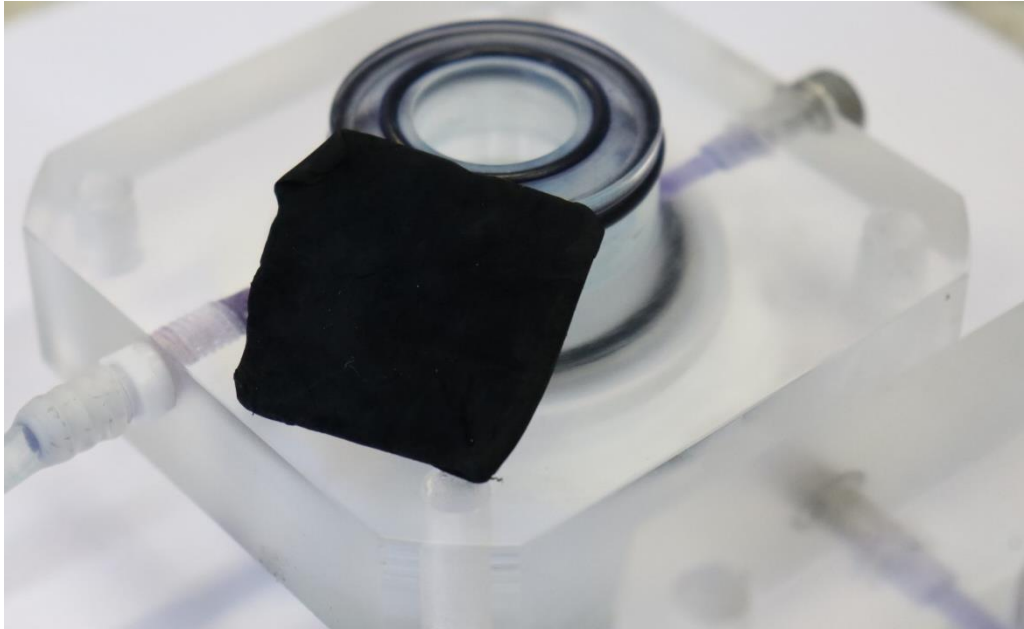
#### 3.4.4. Tratamento de metais e compostos orgânicos

Uma parceria realizada por grupos de pesquisas do Instituto de Química de São Carlos, da USP (Universidade de São Paulo) e do Instituto de Química da UNESP (Universidade Estadual Paulista) avaliam uma membrana híbrida produzida a partir de celulose bacteriana em associação do dissulfeto de molibdênio, apresentada na Figura 16 (p. 23), a membrana em questão foi obtida por uma síntese hidrotermal (FERREIRA-NETO, et al, 2020).

Ferreira-Neto, et al. (2020) utilizou da bactéria *Acetobacter xylinum* para a produção da celulose bacteriana, visto que essa espécie bacteriana é comumente conhecida por esta

aplicação. Com a ativação dos microrganismos de forma controlada, a celulose gerada pelos mesmos foi tratada em temperatura controlada com a circulação de ar para a produção de membranas de hidrogel, que foram posteriormente lavadas e tratadas.

Figura 16. Membrana sintetizada pelo grupo de pesquisa.



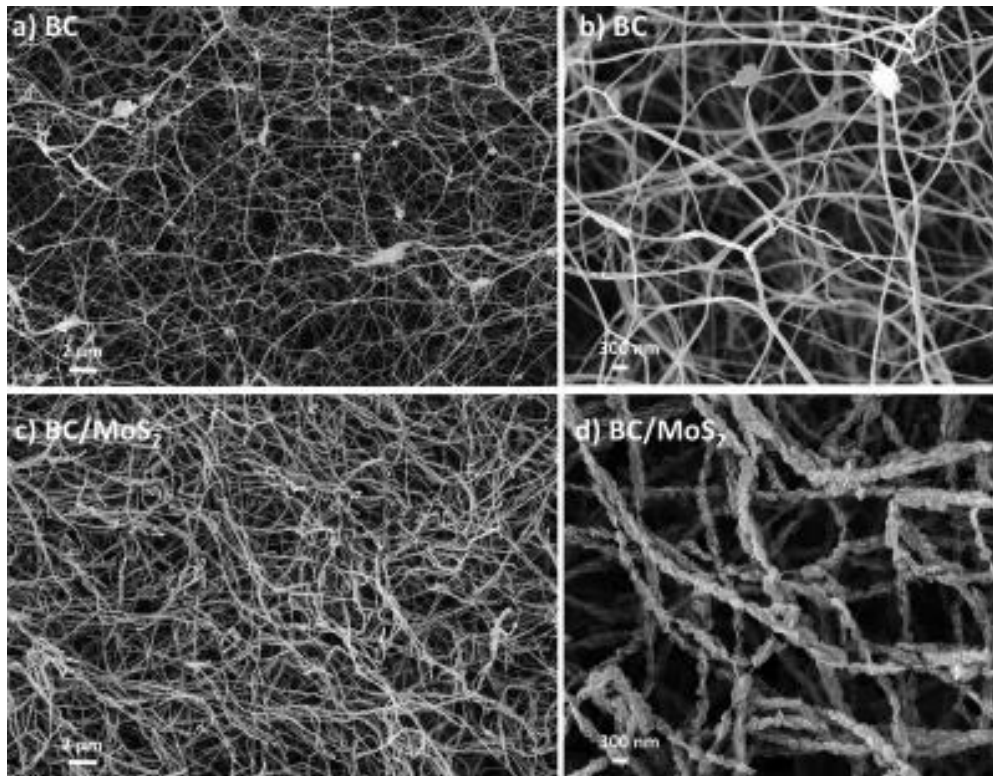
Fonte: USP, 2020.

As nanoestruturas de MoS<sub>2</sub> foram obtidas via síntese hidrotermal utilizando molibdato de amônio (NH<sub>4</sub>)<sub>6</sub>Mo<sub>7</sub>O<sub>24</sub>·4H<sub>2</sub>O e tiourea (CH<sub>4</sub>N<sub>2</sub>S) como fonte de enxofre. As membranas híbridas foram obtidas também pela técnica hidrotermal, pela maior estabilidade fornecida pelo método. O produto final foi caracterizado por MEV, representado na Figura 17 (p. 24).

A estrutura de nanofibras foi confirmada por MEV, verificando assim uma distinção pela adição do MoS<sub>2</sub> na estrutura da celulose bacteriana por apresentar fibras com diâmetros maiores. O diâmetro médio das nanofibras de celulose bacteriana se apresentou na ordem de 95 ± 27 nm, enquanto as nanofibras contendo o material catalisador houve um acréscimo significativo, apresentando o resultado de 230 ± 26 nm. O grupo também utilizou de técnicas convencionais de caracterização, como espectroscopia Raman e FT-IR, apresentando resultados positivos quanto a presença dos grupos funcionais característicos, como as ligações O-H; C-H; C-O-C, dentre outras.



Figura 17. MEV obtido pelo grupo de pesquisadores.



Fonte: Ferreira-Neto, et al. 2020.

Através da fotocatalise, o grupo de pesquisas realizou estudos da degradação do corante azul de metileno, a fim de avaliar o ciclo catalítico para a degradação de compostos orgânicos, e do metal cromo (VI) que a partir da fotocatalise é reduzido a cromo (III), uma vez que este estado de oxidação é menos tóxico que o anterior. A pesquisa gerou ótimos resultados, visto que foram obtidos 96% da degradação do azul de metileno e de 88% da redução de cromo (FERREIRA-NETO, et al, 2020). Os resultados obtidos foram comparados a estudos encontrados na literatura. Tais resultados encontrados apresentam-se transcritos na Tabela 2 abaixo.

Tabela 2. Resultados comparativo com valores encontrados na literatura.

Material	Poluente	Remoção
Microflores de MoS <sub>2</sub> (suspensão)	Azul de metileno	74% em 180 min
Nanotubos de MoS <sub>2</sub> (suspensão)	Azul de metileno	83% em 180 min
Membrana híbrida de acetato de celulose e TiO <sub>2</sub>	Azul de metileno	90% em 240 min
Membrana híbrida de celulose bacteriana e MoS <sub>2</sub>	Azul de metileno	96% em 120 min
Nanoflores de MoS <sub>2</sub> (suspensão)	Cr <sup>6+</sup>	73% em 180 min
Membrana híbrida de celulose bacteriana e MoS <sub>2</sub>	Cr <sup>6+</sup>	88% em 120 min

Fonte: Ferreira-Neto, et al. 2020.



### 3.4.5. Tratamento de contaminantes emergentes

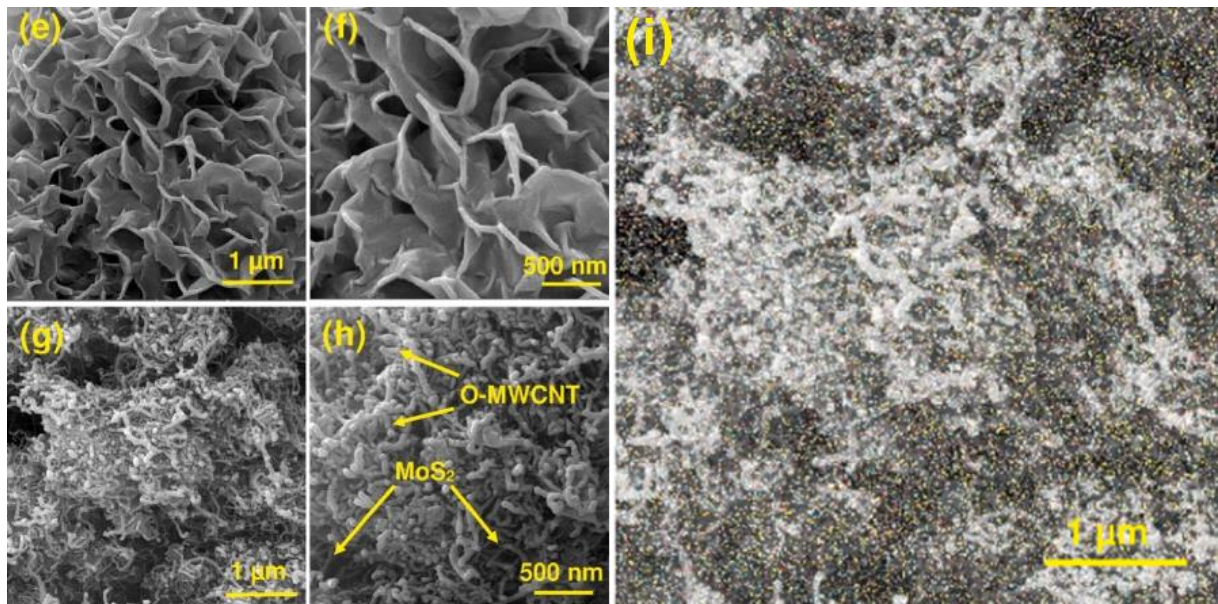
Arefi-Oskoui, et al. (2022) utilizaram de nanotubos de carbonos com paredes múltiplas para a síntese de um compósito de MoS<sub>2</sub>, compósito este que seria aplicado para a síntese de uma membrana híbrida, utilizando do polímero polivinilpirrolidona (PVP) e polietersulfona (PES). No estudo, o grupo de pesquisadores utilizaram de molibdato de sódio hidratado (Na<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O) e tioureia (CH<sub>4</sub>N<sub>2</sub>S) dissolvidos em água deionizada, a solução foi tratada em autoclave, via processo hidrotermal, para obtenção de nanotubos de MoS<sub>2</sub>.

Com isso, tanto os nanocompósitos (nomeados de MoS<sub>2</sub>/O-MWCNTs) quanto os nanotubos de MoS<sub>2</sub> foram utilizados na técnica de inversão de fases para a obtenção das membranas híbridas, fabricando assim dois tipos diferentes de materiais. Os polímeros utilizados na síntese foram PVP e PES, sendo o PVP o polímero com a função de formação de poros, enquanto o solvente utilizado foi o dimetilacetamida (DMAc). Além disto, quanto a concentração do nanocompósito na membrana híbrida foram preparadas em cinco diferentes porcentagens quanto sua concentração no solvente (0; 0,25; 0,5; 0,75; 1,0). A fim de avaliar a concentração ideal para a retenção de determinados compostos.

O grupo realizou de diversos testes de caracterização, como espectro Raman, para investigar a estrutura e morfologia dos compostos, a técnica FT-IR, para a caracterização dos grupos funcionais da membrana obtida. A morfologia dos materiais fora caracterizada por MEV, apresentado na Figura 18 (p. 26). Sendo que as Figuras 18 E e F referem-se aos nanotubos de MoS<sub>2</sub>, G e H ao nanocompósito MoS<sub>2</sub>/O-MWCNTs e por fim, a Figura 18 I se refere a membrana híbrida contendo o compósito MoS<sub>2</sub>/O-MWCNTs.

A partir da Figura 18 observa-se que a membrana híbrida foi obtida com êxito e de forma bem homogênea, visto que não são apresentados ponto de aglomeração dos materiais, tanto do MoS<sub>2</sub> quanto os nanotubos de carbono.

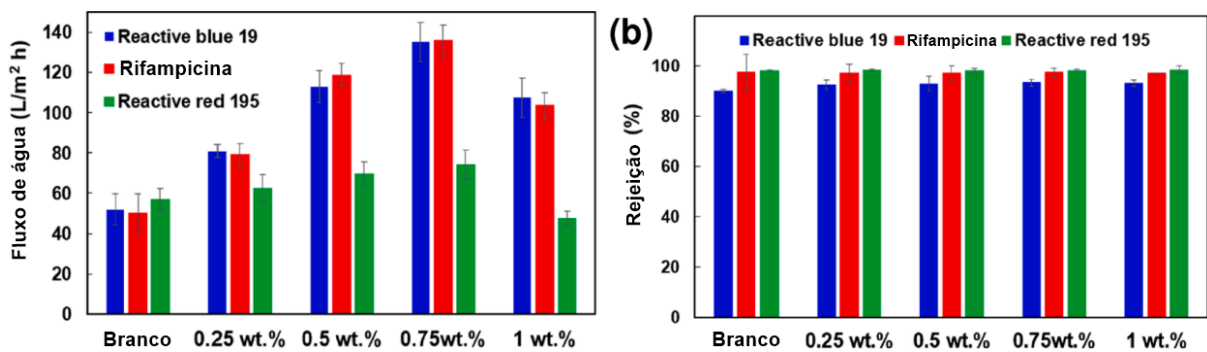
Figura 18. Imagem MEV obtida pelo de pesquisadores.



Fonte: Arefi-Oskoui, et al. 2022.

Foram realizados ensaios para avaliar o fluxo de água contendo os três contaminantes emergentes propostos a serem retidos pela membrana sintetizada, os poluentes em questão foram os corantes *reactive blue 19* e *reactive red 195* e o antibiótico rifampicina. Os resultados encontram-se na Figura 19.

Figura 19. Resultados obtidos pelo processo de separação pelas cinco membranas obtidas.

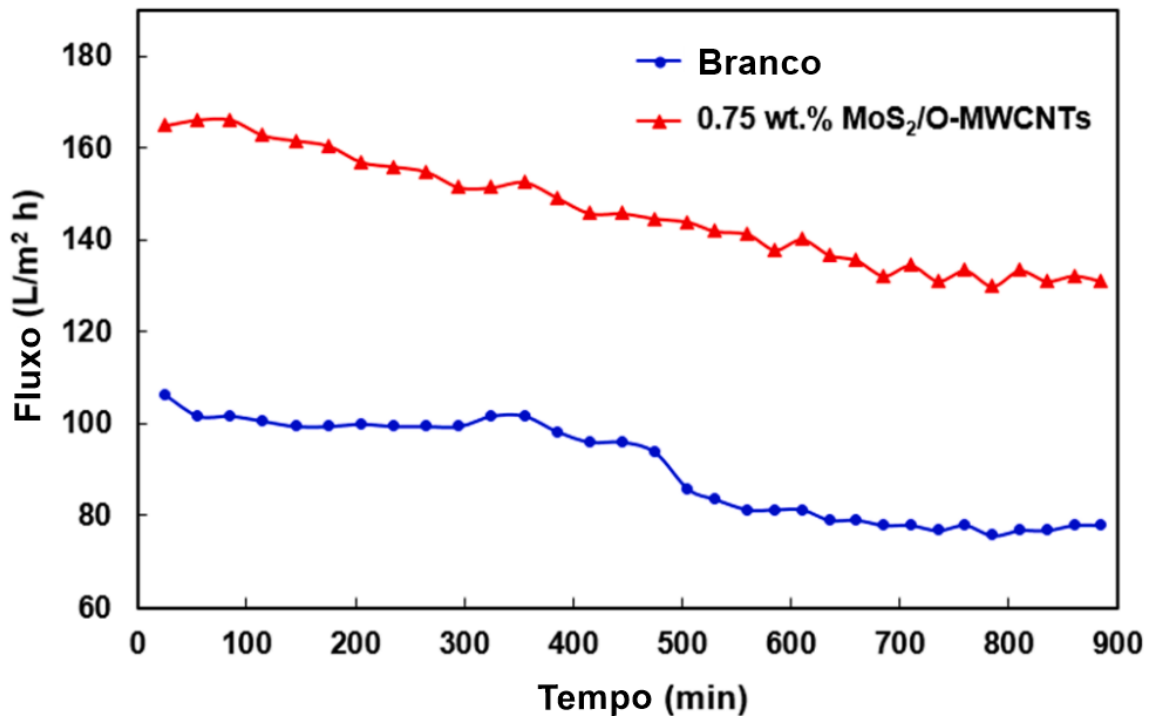


Fonte: Adaptado de Arefi-Oskoui, et al. 2022.

A partir da análise dos resultados obtidos, conclui-se que a membrana obtida com a concentração de 0,75% do nanocompósito MoS<sub>2</sub>/O-MWCNTs exibiu maior separação dos compostos orgânicos em comparação a outras membranas. As membranas apresentaram um menor fluxo permeado durante a filtração das soluções contendo corante e antibiótico moléculas em comparação com a filtração de água pura, que pode ser atribuída à polarização

de concentração e incrustação sobre a superfície das membranas com moléculas orgânicas. A fim de comparação, a Figura 20 abaixo apresenta os valores de fluxo permeado apresentados pela membrana híbrida com a concentração de 0,75% do nanocompósito MoS<sub>2</sub>/O-MWCNTs e da membrana com ausência do compósito.

Figura 20. Comparativo de fluxo dentre as membranas sintetizadas.



Fonte: Adaptado de Arefi-Oskoui, et al. 2022.

#### 3.4.6. Tratamento de gases

Wypych (2002) ainda ressalta que o dissulfeto de molibdênio vem sendo alvo de estudos desde os anos 1950 devido a sua aplicação no tratamento de gases tóxicos. Estudos esses que utilizam do MoS<sub>2</sub> dopado com níquel ou cobalto suportados em materiais inertes para o tratamento de compostos nitrogenados e sulfurados provenientes de combustíveis fósseis. Entretanto, essa área do material é pouco desenvolvida, por isso é encontrado poucos materiais de apoio. Tornando assim uma aplicação importante de ser estudada, devido aos problemas climáticos gerados por esses poluentes (DIAS, 2021).

Compostos nitrogenados e sulfurados são responsáveis por diversos problemas ambientais, como as chuvas ácidas, gerados principalmente pela influência dos compostos de enxofre como o SO<sub>2</sub> e SO<sub>3</sub> gerando os ácidos sulfúrico e sulfuroso. Pela chuva ácida, ocorre a alteração do pH do solo, o que pode resultar na ionização de metais tóxicos e o

subdesenvolvimento de plantas. Além disso, em catalisadores automotivos é muito comum que ocorra a inativação dos sítios ativos dos catalisadores por adsorção de moléculas contendo enxofre. Uma vez que o enxofre se apresenta como um forte adsorbato (LOPEZ, GONZALEZ, 2008).

Pela falta de rotas sintéticas para determinada aplicação na literatura, pode-se utilizar da metodologia descrita acima realizada por Arefi-Oskoui, et al. (2022), via síntese hidrotermal para a obtenção de nanotubos de MoS<sub>2</sub> e do método de inversão de fases com a utilização dos polímeros PVP e PES para obtenção da membrana híbrida. Uma vez que esta metodologia garantiu ótimos resultados, considerando a morfologia e volume de poros obtido.

#### 4. CONSIDERAÇÕES FINAIS

Por meio das observações relatadas neste trabalho, a quinta metodologia apresenta dentre o método de inversão de fases resulta no melhor resultado, devido a alta formação de poros na estrutura do filme polimérico. Com o maior número de poros a membrana pode apresentar mais sítios ativos para que ocorram as reações catalíticas, aumentando assim consideravelmente a atividade do catalisador. Ademais o método de inversão de fases se mostra superior devido sua praticidade, uma vez que não é necessário a utilização de equipamentos próprios para síntese, como exige o método de eletrofição.

Na maioria dos materiais encontrados na literatura, as rotas realizadas utilizam de nanopartículas de  $\text{MoS}_2$  para a síntese das membranas híbridas. Algo que pode ser promissor e vantajoso, visto que pode ser um fato que aumenta a estabilidade do sistema e diminui risco de reações indesejadas, como a inibição dos sítios ativos. E para isso, a técnica via hidrotermal se mostrou a mais utilizada devido sua simplicidade.

Conclui-se também que o dissulfeto de molibdênio possui alta atividade fotocatalítica, principalmente na produção de  $\text{H}_2$ . Algo que pode vir a ser um atrativo no futuro, considerando nos estudos da produção de energia com a utilização do gás hidrogênio. Dito isso, pode-se também estudar e avaliar a viabilidade da dopagem com prata na membrana híbrida, visto que os estudos realizados pelo grupo de pesquisa liderado por Yang (2014) apresentaram melhores resultados devida a associação da prata com o  $\text{MoS}_2$ .

Pelas considerações realizados por Ferreira-Neto, et al, 2020, foi possível avaliar a atividade fotocatalítica de membranas de celulose bacteriana dopadas com dissulfeto de molibdênio, material muito promissor na degradação de compostos orgânicos e na conversão de  $\text{Cr}^{6+}$  para  $\text{Cr}^{3+}$ . Com estes estudos realizados torna-se viável a estudar o comportamento do dissulfeto de molibdênio a outros metais tóxicos ao meio ambiente.

Entretanto, umas das aplicações mais importantes a serem destacadas e pouco estudada é a aplicação do  $\text{MoS}_2$  para tratamento de gases tóxicos, neste caso os  $\text{NO}_x$  e  $\text{SO}_x$ . Compostos estes que são responsáveis por diversos problemas ambientais, como o aquecimento global, chuvas ácidas e envenenamento de catalisadores automotivos (DIAS, 2021).

Em suma, futuros trabalhos poderiam avaliar a atividade catalítica de membranas híbridas contendo nanopartículas de dissulfeto de molibdênio a partir da rota sintética realizada por Arefi-Oskoui, et al. (2022) para o tratamento de compostos nitrogenados e sulfurados, devido a importância desta problemática.

## 5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AIUB, Eduardo José. **Dissulfeto de molibdênio esfoliado micro mecanicamente depositado em fibra óptica para geração de pulsos ultracurtos**. 2016. 58 f. Dissertação (Engenharia Elétrica) - Universidade Presbiteriana Mackenzie, São Paulo, 2016.

AREFI-OSKOU, S.; KHATAEE, A.; BEHROUZ, S. J.; VATANPOUR, V.; GHARAMALEKI, S. H.; OROOJI, Y.; SAFARPOUR, M. Development of MoS<sub>2</sub>/O-MWCNTs/PES blended membrane for efficient removal of dyes, antibiotic, and protein. **Separation and Purification Technology**, v. 280. 2022.

ARNALL, A. e Parr, D. Moving the nanoscience and technology (NST) debate forwards: short-term impacts, long-term uncertainty and the social constitution. **Technology in Society**, v.27, p. 23-38. 2005.

BAKER, R. W. **Membrane Technology and Applications**. 2nd Edition. John Wiley & Sons, Ltd, 2004.

BEZERRA, Marcos Gomes; LANDEIRA, Mariana Ahrends Cavalcanti; LEITE, Amanda Melissa Damião; VIANA, Kaline Melo de Souto. Membranas de Poliamida 6 por inversão de fases: Formação de membranas pelos métodos de imersão em banho coagulante e por evaporação de solvente. **Brazilian Journal of Development**.

BUENO, Romero T.; LOPES, Osmando F.; CARVALHO, Kele T. G.; RIBEIRO, Caue; MOURÃO, Henrique, A. J. L. Semicondutores heteroestruturados: uma abordagem sobre os principais desafios para a obtenção e aplicação em processos fotoquímicos ambientais e energéticos. **Química Nova**, Vol 42 (6), jun. 2019.

BUZEA, C.; PACHECO, I.I.; ROBBIE, K. Nanomaterials and nanoparticles – sources and toxicity. *Biointerphases*, v. 2, n. 4, p. 17-71, 2007.

CAMILO, Antonio Carlos Eleutério. **Estudo das propriedades ópticas do nanocompósito de dissulfeto de molibdênio e nanofibrilas de celulose**. 2019. 98 f. Dissertação (mestrado em Ciência dos Materiais) - Universidade Federal de São Carlos, Sorocaba, 2019.

CAMPOS, E. A.; PINTO, D. V. B. S.; OLIVEIRA, J. I. S.; MATTOS, E. C.; DUTRA, R. C. L. Synthesis, characterization and applications of iron oxide nanoparticles - a Short Review.

**Journal of Aerospace Technology and Management**, [S.L.], v. 7, n. 3, p. 267-276, 9 set. 2015.

CASPER, C. L.; STEPHENS, J. S.; TASSI, N. G.; CHASE, D. B.; RABOLT, J. F. - **Macromolecules**, v. 37, p.573 (2004).

COLEMAN, J. N.; LOTYA, M.; O'NEILL, A.; BERGIN, S. D.; KING, P J.; KHAN, U.; YOUNG, K.; GAUCHER, A.; DE, S.; SMITH, R. J.; SHVETS, I. V.; ARORA, S. K.; STANTON, G.; KIM, H.; LEE, K.; KIM, G. T.; DUESBERG, G. S.; HALLAM, T.; BOLAND, J.J.; WANG, J. J.; DONEGAN, J. F.; GRUNLAN, J. C.; MORIARTY, G.; SHMELIOV, A.; NICHOLLS, R. J.; PERKINS, J. M.; GRIEVESON, E. M.; THEUWISSEN, K.; MCCOMB, D. W.; NELLIST; P. D.; NICOLOSI, V. Two-dimensional nanosheets produced by liquid exfoliation of layered materials. **Science**, [S.I.], v. 331, n. 6017, p. 568-571, fev. 2011.

COSTA, Rodrigo G. F.; OLIVEIRA, Juliano E. de; PAULA, Gustavo F.; PICCIANI, Paulo H. de S.; MEDEIROS, Eliton S.; RIBEIRO, Cauê; MATTOSO, Luiz H. C. Eletrofição de Polímeros em Solução: parte I: fundamentação Teórica. **Polímeros**, v. 22 (2). 2012.

DIAS, Diogo Lopes. Catalisadores automotivos, Manual da Química. 2021. Disponível em: <https://www.manualdaquimica.com/quimica-ambiental/catalisadores-automotivos.htm>. Acesso em 28 de dez. de 2021.

FAJARDO, H. V. **SÍNTESE SELETIVA DA METIL VINIL CETONA USANDO CATALISADORES NANOPARTICULADOS DE SnO<sub>2</sub> E MgO**. 2004. 115 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Pós-graduação em Química, Pós-graduação, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2004.

FERREIRA-NETO, Elias P; ULLAH, Sajjad; SILVA, Thais C. A.; DOMENEGUETTI, Rafael R.; PERISSINOTTO, Amanda P.; VICENTE, Fabio S. de; RODRIGUES-FILHO, Ubirajara P; RIBEIRO, Sidney J. L. Bacterial Nanocellulose/MoS<sub>2</sub> Hybrid Aerogels as Bifunctional Adsorbent/Photocatalyst Membranes for in-Flow Water Decontamination. **Acs Applied Materials & Interfaces**. Washington: Amer Chemical Soc, v. 12, n. 37, p. 41627-41643, 2020.

FONSECA, Mariana Erculano da. **SÍNTESE HIDROTHERMAL DE NANOPARTÍCULAS BASEADAS EM CÉRIO E NIÓBIO: CARACTERIZAÇÃO E AVALIAÇÃO DA**



**ATIVIDADE CATALÍTICA.** 2020. 103 f. Dissertação (Mestrado) – Curso de Química, CEFET-MG. Belo Horizonte, 2020.

FRAGA, André Luís Silveira. **NANOESTRUTURAS DE DISSULFETO DE MOLIBDÊNIO: SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO PARA PRODUÇÃO DE HIDROGÊNIO.** 2017. 76 f. Dissertação (Mestre em Ciência dos Materiais) - Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2017.

GUPTA, A. K.; GUPTA, M. Synthesis and surface engineering of iron oxide nanoparticles for biomedical applications. **Biomaterials**, v. 26, p. 3995-4021, 2005.

HABERT, A. C. BORGES, C. P. NÓBREGA, R. **Processos de separação por membranas.** Rio de Janeiro. E-papers, 2006, 181 p.

HAN, Bing; HU, Yun Hang. MoS<sub>2</sub> as a co-catalyst for photocatalytic hydrogen production from water. **Energy Science and Engineering**, Vol. 4 (5): p. 285–304. 2016.

HELVEG, S; LAURITSEN, J.V.; LAEGSGAARD, E; STENSGAARD, I, I; NORSKOV, J. K.; CLAUSEN, B.S.; TOPSOE, H; BESENBACHER, F. "Atomic-scale Structure of Single-layer MoS<sub>2</sub> Nanoclusters." **Physical Review Letter**, Vol.84 (5), p. 951-954. 2000.

JAHAN, I.; ERCI, F.; ISILDAK, I. Microwave-Assisted Green Synthesis of Non-Cytotoxic Silver Nanoparticles Using the Aqueous Extract of *Rosa santana* (rose) Petals and Their Antimicrobial Activity. **Anal. Lett.** 2019, 52 (12), p. 1860–1873.

JUNGES, Alexander. **ESTUDO DA SÍNTESE DE NANOPARTÍCULAS METÁLICAS DE PALÁDIO PARA USO EM CATÁLISE HETEROGÊNEA.** 2011. 86 p. Dissertação (Mestrado) – Curso Engenharia de Processos, Universidade Federal de Santa Maria, Rio Grande do Sul, 2011.

LEE, Jieun; KIM, Jong Gil; CHANG, Ji Young. Fabrication of a conjugated microporous polymer membrane and its application for membrane catalysis. **Scientific Reports**. v. 7, art. 13568. 2017.

LIMA, Fabiana da Silva. **MEMBRANAS POLIMÉRICAS INCORPORADAS COM DIÓXIDO DE TITÂNIO E ÓXIDO DE FERRO PARA FOTOCATÁLISE DE**

CORANTE. 2020. 66 p. Tese (Mestrado) – Curso de Química, Universidade Estadual do Oeste do Paraná, Toledo, 2020.

LIMA, José Renato de Oliveira. **DESENVOLVIMENTO DE MATERIAIS CATALISADORES HETEROGÊNEOS A BASE DE ESTRÔNCIO (SR) E ZIRCÔNIO (ZR) PARA A TRANSESTERIFICAÇÃO DE ÓLEOS E GORDURAS – SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO E PERFORMANCE REACIONAL**. 2012. 180 p. Tese (Doutorado) - Curso de Química, Universidade Estadual Paulista, Araraquara, 2012.

LOPEZ, Thiago; GONZALEZ, Ernesto R. Efeito dos dióxidos de enxofre e de nitrogênio no desempenho de uma célula a combustível de membrana de intercâmbio de prótons. **Química Nova** v. 31 (3), 2008.

LU, X. & LI, X. Preparation of Polyvinylidene Fluoride Membrane Via a Thermally Induced Phase Separation Using a Mixed Diluent. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 114, p. 1213-1219. 2009.

MAINI, Bruno Conceição. **MEMBRANAS POLIMÉRICAS HÍBRIDAS CONTENDO NANOPARTÍCULAS INORGÂNICAS FUNCIONALIZADAS PARA SEPARAÇÃO DE GASES**. 2018. 110 p. Tese (Mestrado) – Curso de Engenharia da Nanotecnologia, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro. 2018.

MARCONE, G. P. S. Nanotecnologia e nanociência: aspectos gerais, aplicações e perspectivas no contexto do Brasil. **Perspectivas da Ciência e Tecnologia**, v.7, n. 2, 2015

MEDEIROS, Natália Goedel. **SÍNTESE DE NANOFLORES DE ÓXIDO DE COBRE PARA SENSOR ELETROQUÍMICO DE GLICOSE**. 2014. 47 p. Tese (Bacharel) – Curso de Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre. 2014.

MEGELSKI, S.; STEPHENS, J. S.; CHASE, D. B.; RABOLT, J. F. - **Macromolecules**, v. 35, p. 8456 (2002).

NOGUEIRA, Fabiana Tavares. **SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE MEMBRANAS DE FILME FINO COMPOSTO DE POLISSULFONA/QUITOSANA RETICULADA COM GLUTARALDEÍDO**. 2012. 233 p. Tese (Doutorado) – Curso de Engenharia Hidráulica e Ambiental, Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo, 2012.

NOIC, Bandas de Condução. **NOIC**, 2021. Disponível em: <https://noic.com.br/solucoes-quimica-semana-70/bandas-de-conducao-explicacao/>. Acesso em 18 de dez. de 2021.

PAGNO, Vanessa. **OBTENÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE MEMBRANAS POLIMÉRICAS PRODUZIDAS A PARTIR DA TÉCNICA DE ELETROFIAÇÃO PARA REMOÇÃO DO FÁRMACO CLORIDRATO DE TETRACICLINA**. 2018. 92 p. Tese (Mestrado) – Curso de Química, Universidade Estadual do Oeste do Paraná. 2018.

PUCCA, Paulo Tadeu Pimentel. **PRODUÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE MEMBRANAS DE MICROFILTRAÇÃO E ULTRAFILTRAÇÃO PELO MÉTODO DE INVERSÃO DE FASES, UTILIZANDO POLISULFONA COMO MATÉRIA-PRIMA**. 2010. 138 p. Dissertação (Mestrado) – Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. Departamento de Engenharia Hidráulica e Sanitária. São Paulo. 2010.

RAHIMI, Masoud; DADARI, Soheil; ZEINADDINI, Sirius; MOHAMADIAN, Elham. Flux, antifouling and separation characteristics enhancement of nanocomposite polyethersulfone mixed-matrix membrane by embedding synthesized hydrophilic adipate ferroxane nanoparticles. **Korean Journal Of Chemical Engineering**, [S.L.], v. 34, n. 5, p. 1444-1455, 29 mar. 2017. Springer Science and Business Media LLC. <http://dx.doi.org/10.1007/s11814-017-0031-3>.

REINA, Nestor Javier Fajardo. **Estrutura Eletrônica em materiais bidimensionais: dicalcogenetos de metal de transição (TMDs) e bicamada de sílica (SiO<sub>2</sub>)**, 2016. 75 p. Dissertação (mestrado em Física) - Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2016.

RODRIGUEZ, Camila Laura Celis. **Dissulfeto de Molibdênio (MoS<sub>2</sub>) bidimensional como carga para matrizes poliméricas**. 2020. 199 f. Tese (doutorado em Engenharia de Materiais e Nanotecnologia) - Universidade Presbiteriana Mackenzie, São Paulo, 2020.

ROSSIN, Ariane, R. de S.; OLIVEIRA, Évelin Lemos de; MORAES, Amanda Pedroso de; JÚNIOR, Ranulfo C. da S.; SCHEIDT, Desirée Tamara; CAETANO, Wilker; HIOKA, Noboru; DRAGUNSKI, Douglas C. Terapia Fotodinâmica em Eletrofiação: Revisão de Técnicas e Aplicações. **Química Nova**, Vol. 42, No. 5, 613-622, 2020.

RYCENGA, Matthew; MCLELLAN, Joseph M; XIA, Younan. Controlling the Assembly of Silver Nanocubes through Selective Functionalization of Their Faces. **Advanced Materials**, vol. 20, no 12, junho de 2008, p. 2416–20.

SALEH, T. A.; GUPTA, V. K. **Nanomaterial and Polymer Membranes: Synthesis, Characterization and Applications**. Elsevier, Amsterdam, 2016, 270 p.

SCHMAL, Martin. **Catálise Heterogênea**. 1ª Ed. Rio de Janeiro: Synergia Editora, 2012.

SRIVASTAVA, M.; CHAUBEY, S.; OJHA, A. K. Investigation on size dependent structural and magnetic behavior of nickel ferrite nanoparticles prepared by sol–gel and hydrothermal methods. **Materials Chemistry and Physics**, v. 118, p. 174-180, 2009.

SUSUKI, Flávia Fernanda Mayumi; PARAÍSO, Paulo Roberto; ALMEIDA, Paulo Henrique Souza; ITO, Akira; BERGAMASCO, Rosângela. Produção e caracterização de membranas poliméricas, usando os aditivos cloreto de potássio e de lítio, em condições idênticas. **Engevista**. V. 18, n. 1, p. 142-157, jul, 2016.

TOSHIMA, N., Ed. Metal nanoparticles for catalysis. **LizMarzán**, et al. *Nanoscale Materials*. USA, p.70-96. 2007.

USP. USP e UNESP produzem tecnologia que elimina corante e metal cancerígeno da água. **Portal USP São Carlos**. 2020. Disponível em: <http://www.saocarlos.usp.br/usp-e-unesp-produzem-tecnologia-que-elimina-corante-e-metal-cancerigeno-da-agua/>. Acesso em: 28 de dez. de 2021.

VEJA. Novo material é aposta de chips menores e mais eficientes. **Revista VEJA**, 2011. Disponível em: <https://veja.abril.com.br/ciencia/novo-material-e-aposta-de-chips-menores-e-mais-eficientes/>. Acesso em: 26 de dez. 2021.

WANG, Y.; ZHU, J.; DONG, G.; ZHANG, Y.; GUO, N.; LIU, J. Sulfonatedhalloysite nanotubes/polyethersulfonenanocomposite membrane for efficient dye purification. **Separation and Purification Technology**, v. 150, p. 243-251, 2015.

WYPYCH, Fernando. Dissulfeto de molibdênio, um material multifuncional e surpreendente. **Química Nova**, v. 25, 1. Fev, 2002.

YANG, Lei; ZHONG, Ding; ZHANG, Jingyu; YAN, Zhiping; GE, Shaofeng; DU, Pingwu; JIANG, Jun; SUN, Dong; WU, Xiaojun; FAN, Zhiyong; DAYEH, Shadi A; XIANG, Bin. "Optical Properties of Metal–Molybdenum Disulfide Hybrid Nanosheets and Their Application for Enhanced Photocatalytic Hydrogen Evolution." **ACS Nano** 8.7 (2014). p. 6979-6985.

YOUNG, T. H., HUANG, J. H. & CHUANG, W. Y. 2002. Effect of evaporation temperature on the formation of particulate membranes from crystalline polymers by dry-cast process. **European Polymer Journal**, vol. 38, 1, p. 63-72. 2002.