

Compostos à base de molibdênio para remediação ambiental: uma revisão

Molybdenum-based compounds for environmental remediation: a review

Compuestos a base de molibdeno para la remediación ambiental: una revisión

Recebido: 22/02/2021 | Revisado: 01/03/2021 | Aceito: 02/03/2021 | Publicado: 08/03/2021

Carlos Alves do Nascimento Filho

ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-9237-3271>

Universidade Federal do Vale do São Francisco, Brasil

E-mail: carlosfilho85@hotmail.com

Helinando Pequeno de Oliveira

ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-7565-5576>

Universidade Federal do Vale do São Francisco, Brasil

E-mail: helinando.oliveira@univasf.edu.br

Resumo

O dissulfeto de molibdênio é um material amplamente utilizado para remediação ambiental tendo em vista sua excelente capacidade de adsorção, que é atribuída principalmente aos sítios ativos de enxofre na superfície do MoS₂. Além disso, este material possui vantagens quando comparado com outros fotocatalisadores, como por exemplo por alta atividade fotocatalítica, baixa toxicidade e boa capacidade de remoção de contaminantes orgânicos e inorgânicos. Nesta revisão apresentaremos os diferentes métodos de preparação do dissulfeto de molibdênio a partir da esfoliação mecânica, química, eletroquímica e os métodos hidrotérmico, solvotérmico e de deposição de vapor químico. Abordaremos ainda suas propriedades tais como as capacidades de adsorção para diferentes tipos de metais pesados em solução, os tipos de degradação fotocatalítica a partir da comparação dos adsorventes a base de MoS₂ com outros adsorventes, os mecanismos de adsorção e os fatores que afetam esse processo, como o pH e temperatura da solução, tempo de contato, tipos de contaminantes e a influência de outros íons presentes em solução que podem atrapalhar o processo de adsorção. Outro processo a ser reportado se refere à associação entre o MoS₂ e outros compostos, como óxido de grafeno e compostos derivados do nitrogênio, óxido de titânio e associações com bismuto e prata, tendo como principal vantagem o aumento da capacidade de adsorção do material. Como conclusão, será tratado sobre a eficiência de remoção das diferentes associações do dissulfeto de molibdênio frente aos diferentes tipos de contaminantes assim como os diversos fatores que influenciam nesta eficiência.

Palavras-chave: Dissulfeto de molibdênio; Remediação ambiental; Adsorção.

Abstract

Molybdenum disulfide is a widely used material for environmental remediation in view of its excellent adsorption capacity, which is attributed to the active sulfur sites on the MoS₂ surface. In addition, it presents advantages in comparison with other photocatalysts, such as high photocatalytic activity, low toxicity and good ability to remove organic and inorganic contaminants. In this review we will present the different methods of preparing molybdenum disulfide from mechanical, chemical, electrochemical exfoliation and the hydrothermal, solvothermal and chemical vapor deposition methods. It will be also addressed about its superior properties such as the adsorption capacities for different types of heavy metals in solution, the types of photocatalytic degradation from the comparison with MoS₂ - based adsorbents with other adsorbents, as well as the adsorption mechanisms and the factors that affect this process, such as the pH and temperature of the solution, contact time, types of contaminants as well as the influence of other ions present in the solution that can hinder the adsorption process. The association of MoS₂ with compounds based on graphene oxide and derived from nitrogen, titanium oxide and associations with bismuth and silver introduces advantage of increasing the material's ability to be explored as an adsorbent. Moreover, it is reported about the removal efficiency of the different associations of molybdenum disulfide against the different types of contaminants as well as the different factors that affect the overall efficiency.

Keywords: Molybdenum disulfide; Environmental remediation; Adsorption.

Resumen

El disulfuro de molibdeno es un material ampliamente utilizado para la remediación ambiental en vista de su excelente capacidad de adsorción, que se atribuye principalmente a los sitios activos de azufre en la superficie de MoS₂. Además, tiene ventajas en comparación con otros fotocatalizadores, como por ejemplo debido a su alta actividad fotocatalítica, baja toxicidad y buena capacidad para eliminar contaminantes orgánicos e inorgánicos. En esta revisión presentaremos los diferentes métodos de preparación de disulfuro de molibdeno a partir de exfoliación mecánica, química, electroquímica y los métodos de deposición de vapor hidrotermal, solvotermal y químico.

También abordaremos sus propiedades como las capacidades de adsorción para diferentes tipos de metales pesados en solución, los tipos de degradación fotocatalítica a partir de la comparación de adsorbentes basados en MoS₂ con otros adsorbentes, los mecanismos de adsorción y los factores que afectan este proceso, tales como el pH y la temperatura de la solución, el tiempo de contacto, los tipos de contaminantes y la influencia de otros iones presentes en la solución que pueden dificultar el proceso de adsorción. Otro proceso a reportar se refiere a la asociación entre MoS₂ y otros compuestos, como el óxido de grafeno y compuestos derivados de nitrógeno, óxido de titanio y asociaciones con bismuto y plata, con la principal ventaja de incrementar la capacidad de adsorción del material. Como conclusión, hablaremos de la eficiencia de remoción de las diferentes asociaciones de disulfuro de molibdeno frente a los diferentes tipos de contaminantes, así como de los diferentes factores que influyen en esta eficiencia.

Palabras clave: Disulfuro de molibdeno; Remediación ambiental; Adsorción.

1. Introdução

O crescimento da população global e a industrialização têm graves consequências sobre a degradação ambiental. A contaminação do solo e da água por metais pesados tem levado a uma grande crise mundial, visto que vários contaminantes são nocivos à saúde dos seres vivos (Shahzad et al., 2020). A contaminação por íons como chumbo, cádmio, mercúrio, cobre, cromo e níquel causa graves problemas nas cadeias alimentares por causa da bioacumulação. Mesmo assim, quantidades crescentes de metais pesados vem sendo descartada em rios e mares (Luo et al., 2019). Outro contaminante amplamente discutido e caracterizado na literatura é o mercúrio, um dos metais pesados mais tóxicos para organismos vivos que está presente na água na forma de íons e em vias aéreas na forma neutra (Hg⁰) (Shahzad et al., 2020) decorrente de processos de mineração.

A concentração máxima desse elemento que é permitida pela Organização Mundial da Saúde (OMS) na água potável é de 1 µg/L e em águas residuais esse valor sobe para 5 µg/L. A poluição por este elemento é originária de indústrias, minas, processamento de materiais metálicos não ferrosos, mas é a combustão do carvão mineral em escala industrial o maior contribuinte (34%) de mercúrio em escala global (Shahzad et al., 2020).

Outro detalhe importante se refere à presença de diferentes metais pesados e com diferentes íons (como por exemplo Ni²⁺ e CrO₄²⁻) em amostras de água e de efluentes. A completa remoção destes contaminantes se dá por suas propriedades químicas intrínsecas. Portanto, é urgente e de fundamental importância explorar os mecanismos de remoção simultânea de compostos catiônicos e aniônicos para identificar o desempenho competitivo ou sinérgico entre os dois tipos de íons e também entre os diferentes tipos de adsorbentes (Cai et al., 2020). Esta condição requer tecnologias eficientes para remover os diferentes tipos de contaminantes que podem estar presentes na água e/ou efluentes. Em comparação com outras tecnologias, a adsorção é considerada uma tecnologia promissora para este propósito (Lee et al., 2016). Vários adsorbentes, incluindo argilas, carvão ativado, biomassa e nanotubos de carbono têm sido aplicados para remover o cromo (Cr³⁺ ou Ni²⁺), contudo, esses adsorbentes frequentemente exibem baixa seletividade e pouca afinidade de ligação em relação a um determinado contaminante específico ao tratar águas residuais contendo componentes complexos (Cai et al., 2020).

Nesse contexto, os adsorbentes devem ser capazes de interagir com os diferentes poluentes e apresentar boa especificidade para fins de bom desempenho na remoção destes poluentes específicos. Por causa da grande afinidade entre íons de metais pesados e enxofre através de interações eletrostáticas, compósitos contendo grupos sulfonados têm sido explorados e demonstraram ser excelentes materiais para remover íons de metais pesados (Cai et al., 2020). Materiais contendo sílica funcionalizada com grupos tiol, nanofibras de celulose modificadas com grupos tiol, carvão ativado e óxido de grafeno parcialmente reduzido foram preparados para remoção de Cr³⁺ e Ni²⁺. Entretanto, esses adsorbentes são limitados por etapas de preparação complexas. Além disso, os mesmos apresentam capacidades de adsorção baixas, devido principalmente ao baixo teor de enxofre em sua composição (Cai et al., 2020). Diante disso, se faz necessário desenvolver novos adsorbentes que sejam mais fáceis de sintetizar e que tenham maiores capacidades de adsorção, tais como o dissulfeto de molibdênio, um material

promissor que é amplamente utilizado para a remediação ambiental. O MoS₂ é um sólido preto prateado que ocorre naturalmente na forma do mineral molibdenita, sendo o principal minério para o molibdênio. É utilizado em baterias de íon de lítio, supercapacitores, fototransistores, liberação de fármacos, geração de hidrogênio, etc. (Yuan et al., 2016). Além disso, o MoS₂ possui sítios ativos que podem adsorver vários poluentes e, portanto, serem utilizados para remediação ambiental (Kumar et al., 2019).

Além destas aplicações, o MoS₂ vem sendo usado na degradação fotocatalítica de contaminantes orgânicos, inativação de bactérias (Fausey et al., 2020) e na remoção de metais pesados como prata, cádmio, chumbo, mercúrio, cromo, níquel, contaminantes orgânicos em água e efluentes (Luo et al., 2019). O MoS₂ pode ser obtido por meio de vários métodos sintéticos, tendo conformações variadas como nanofolhas, formato de flor, camadas lamelares, sempre levando a diferentes desempenhos de adsorção para diferentes materiais analisados (Luo et al., 2019). Com isso, a alta razão superfície-volume e a boa capacidade de adsorção/absorção tornam este um material promissor a ser aplicado na a remoção de mercúrio, com cinética rápida e excelente seletividade (Shahzad et al., 2020), sendo capaz de adsorver Cr⁶⁺ e Ni²⁺ devido ao seu alto teor de enxofre, que possui interações com diversos contaminantes metálicos. Cada monocamada de MoS₂ é composta por três camadas de átomos covalentemente ligados como enxofre-molibdênio-enxofre. A espessura das três camadas S-Mo-S de MoS₂ é de cerca de 0,3 nm e essa largura ajuda a reter íons de diversos tipos em sua rede (Cai et al., 2020). Diante disso, a disponibilidade de átomos de enxofre é crucial para que o MoS₂ possa remover com eficiência os poluentes visto que os átomos de enxofre são os principais locais de adsorção desse composto (Cai et al., 2020). Estudos têm mostrado que as camadas lamelares do dissulfeto de molibdênio são ativas e que o enxofre pode agir como base para formar o complexos com íons Hg/Pb/Cd/Cr/Ni entre outros através interações eletrostáticas e ligações covalentes (Su et al., 2019). Neste sentido, o objetivo deste estudo é reunir, organizar e fornecer informações contidas na literatura recente e que trata do estado-da-arte sobre as diferentes formas de síntese do dissulfeto de molibdênio assim como as suas diferentes associações, identificando os pontos principais (positivos e negativos de cada síntese e associação), como forma de identificar aspectos importantes pouco explorados cientificamente e as novas fronteiras a serem abordadas para o tema.

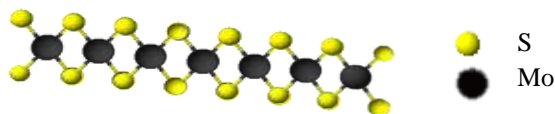
2. Metodologia

Este estudo constitui uma revisão bibliográfica documental de caráter analítico e qualitativo do tipo revisão integrativa, que busca reunir o conhecimento recente e o estado-da-arte acerca do uso do dissulfeto de molibdênio em remediação ambiental. Esta constatação se deu pelo número crescente de publicações na área, o que viabilizou este olhar integrativo sobre diferentes metodologias que completam o conhecimento sobre a técnica. A coleta de dados foi realizada no período de agosto/2020 a dezembro/2020 e utilizou-se para a pesquisa as bases de dados Web of Science - Coleção Principal (Clarivate Analytics), Scientific Eletronic Library Online (SCIELO) e National Library of Medicine (PUBMED).

3. Resultados e Discussão

O dissulfeto de molibdênio possui camadas lamelares interligadas entre os átomos de molibdênio e os átomos de enxofre, sendo que esses átomos são conectados por ligações covalentes (Chang & Chen, 2011) com as interações entre os planos entre os planos lamelares por forças de van der Waals (Liu et al., 2019). O comprimento da ligação entre molibdênio e enxofre é de 2,4 Å e a distância entre os átomos de enxofre (superiores e inferiores) é igual a 3,1 Å (Wu et al., 2018). A Figura 1 mostra as camadas lamelares do dissulfeto de molibdênio, na qual os interstícios, defeitos e vacâncias são utilizados para dopar o material, estando os átomos de enxofre localizados nas bordas da estrutura, o que é relevante para a estrutura, dado que os mesmos são significativamente ativos.

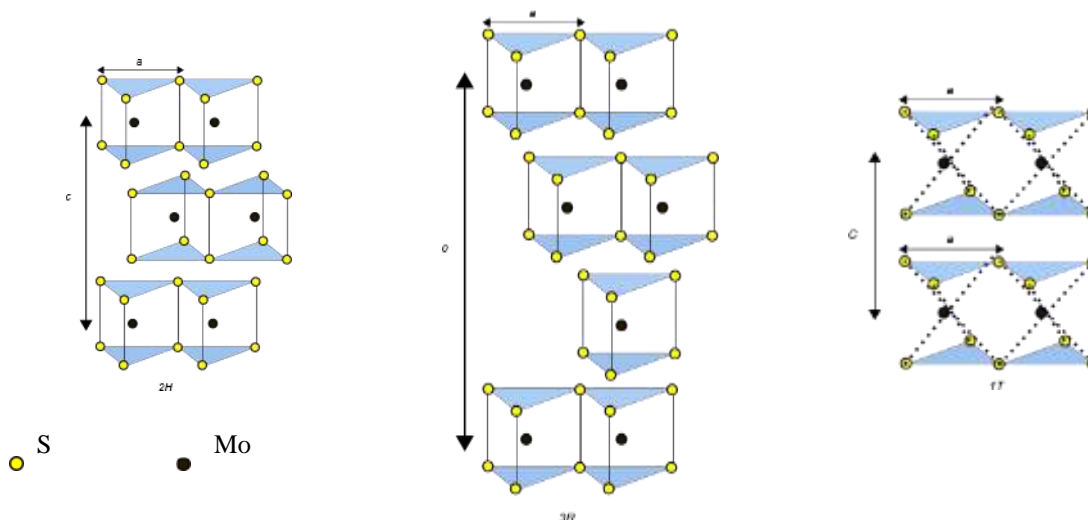
Figura 1: Camadas lamelares do dissulfeto de molibdênio.



Fonte: Autores (2021).

Dependendo do empilhamento de átomos em cada monocamada, é possível formar diferentes estruturas de cristal de MoS_2 : ao considerar a fase 2H semicondutora termodinamicamente estável ou a metaestável, com coordenação trigonal e 2 camadas lamelares. A fase 3R também exibe coordenação trigonal mas com 3 camadas lamelares. Já a fase 1T é octaédrica e metálica (Wu et al., 2018). A Figura 2 mostra as fases cristalina 2H, 3R e 1T onde é perceptível que a diferença entre elas é o parâmetro de rede c .

Figura 2: Fases cristalinas 2H, 3R e 1T do MoS_2 .



Fonte: Autores (2021).

As três fases podem se transformar de uma para outra em condições especiais. As fases 1T- MoS_2 e 3R- MoS_2 se transformarão na fase 2H- MoS_2 após recozimento e a fase 2H- MoS_2 pode se transformar em 1T- MoS_2 pela inserção de íons de lítio ou bombardeio por elétrons durante a esfoliação (Wu et al., 2018). O controle na estrutura cristalina e em propriedades físico-químicas distintas do MoS_2 pode ser obtido por meio de vários métodos sintéticos, o que leva a desempenhos de adsorção diferentes em remoção de metais pesados, de contaminantes e inativação de bactérias (Luo et al., 2019), como descrito a seguir.

3.1 Preparação do MoS_2

3.1.1 Esfoliação mecânica

A esfoliação mecânica é um método simples para obtenção de monocamadas de diferentes materiais, útil na remoção mecânica de camadas do material até o ponto em que é obtida uma monocamada. No entanto, este método não é aplicável para a preparação de MoS_2 como adsorvente devido ao seu baixo rendimento e defeitos mínimos na superfície.

A esfoliação mecânica por fita adesiva pode gerar nanofolhas de MoS₂ grandes, limitadas por defeitos e de grau eletrônico para estudos fundamentais e demonstrações de dispositivos eletrônicos (Wang & Mi, 2017).

3.1.2 Esfoliação líquida

A técnica da esfoliação líquida envolve a esfoliação mecânica de cristais lamelares por ultrassonicação (ou cisalhamento) em meio líquido (Hernandez et al., 2008).

A partir da técnica de esfoliação baseada nos grafenos o pó de MoS₂ é misturado a compostos tensoativos para garantir que a tensão superficial do líquido seja correspondente à energia livre superficial do dissulfeto de molibdênio. Alguns solventes como como N-metil-pirrolidona (NMP) e dimetilsulfóxido (DMSO) são comumente usados para a esfoliação líquida de MoS₂ (Coleman et al., 2011).

O ultrassom é a técnica geralmente utilizada para este processo, visto que as ligações entre os planos são fracas (do tipo van de Waals), diferentemente das ligações existentes entre os átomos (ligação covalente forte). A força aplicada também atua sobre as camadas para reduzir o tamanho da folha, que são menores que as nanofolhas produzidas pela esfoliação mecânica (Jawaid et al., 2016).

De forma geral, nanofolhas de MoS₂ com uma menor quantidade de camadas podem ser separadas na suspensão a partir de processos de centrifugação. O método de esfoliação líquida é um processo que pode fabricar a fase 2D-MoS₂ em uma escala maior em comparação com a esfoliação mecânica (Jawaid et al., 2016).

Entretanto, essa técnica possui baixo rendimento, pois apenas o sobrenadante é armazenado para evitar a maioria dos sedimentos que inevitavelmente resultam em um baixo rendimento (Tan et al., 2019).

3.1.3 Esfoliação eletroquímica

MoS₂ também pode ser preparado por meio de esfoliação eletroquímica. Neste processo, o MoS₂ é usado como catodo ou anodo enquanto que o outro eletrodo é uma folha de platina sendo ambos mergulhados em uma solução salina. Uma tensão elétrica é aplicada no sistema promovendo o crescimento do MoS₂.

Nesse processo, a água se decompõe em hidrogênio e oxigênio, que fluem da solução para o ar através dos eletrodos, o que leva à expansão do volume de MoS₂, produzindo monocamadas semicondutoras desse material (Liu et al., 2017).

Para ter um aumento no rendimento de formação de monocamadas de MoS₂, Zeng e seu grupo de pesquisa desenvolveram um método eletroquímico através da intercalação de lítio. Neste método, ao invés de se usar uma folha de platina no anodo é usada uma folha de lítio, tendo uma configuração semelhante a uma bateria de íons lítio (Zeng et al., 2011).

Durante o processo de carga, os íons lítio entram nos planos lamelares do MoS₂, ampliando dessa forma o espaçamento interlamelar. Durante o processo de descarga e através de sonicação, o lítio intercalado nas camadas lamelares reage com água, ocorrendo a formação de hidrogênio, o que ajuda a formar uma suspensão dispersa de nanofolhas de MoS₂ (Zeng et al., 2011).

3.1.4 Método hidrotérmico

Nesse método, o dissulfeto de molibdênio é sintetizado através da reação entre os precursores iniciais de molibdênio e enxofre. Nesta síntese são geralmente utilizados o molibdato de amônio ou molibdato de sódio como precursores de molibdênio e um composto tiosulfonado como precursor de enxofre (Ma et al., 2009). Para síntese do MoS₂ com aspecto parecido ao de uma flor, os precursores de Mo e S são primeiramente dispersos em água, que é aquecida em autoclave selada a 220 °C por 6 h.

O dissulfeto de molibdênio preparado pelo método hidrotérmico possui mais defeitos estruturais em sua rede com uma maior quantidade de enxofre na estrutura, o que torna a quantidade de contaminantes adsorvidos, visto que há mais sítios ativos na estrutura e esses defeitos podem ser aumentados pela introdução de mais enxofre nos precursores iniciais (Xie et al., 2014).

Outro detalhe é que é relativamente fácil introduzir metais, grupos funcionais e outros materiais nos interstícios, defeitos e vacâncias da estrutura (Song et al., 2015). Entretanto, a síntese hidrotérmica não permite o controle preciso da quantidade de camadas lamelares do dissulfeto de molibdênio, podendo ocorrer superposição de camadas, o que afeta a morfologia final do material sintetizado (Shi et al., 2012).

3.1.5 Método solvotérmico

Esse método foi desenvolvido tendo por base o método hidrotérmico e a diferença básica entre ambos é que no método solvotérmico os solventes utilizados são orgânicos. Sendo assim, os precursores iniciais de molibdênio e enxofre são adicionados em solventes orgânicos como N,N-dimetilformamida (DMF), 1-metil-2-pirrolidinona (NMP) e polietilenoglicol, formando soluções homogêneas que em seguida são autoclavadas geralmente por 24 h. Após esse processo, a solução resultante é centrifugada e o material resultante é seco em estufa para obtenção do pó de MoS₂ (Najmaei et al., 2013).

Este método possui como vantagens a menor aglomeração das partículas (o que facilita a esfoliação posterior), forma controlável de partícula e o dissulfeto de molibdênio obtido com esses solventes e com temperaturas menores do que as utilizadas no método hidrotérmico possuem maior área superficial (Peng et al., 2002).

3.1.6 Método de deposição de vapor químico

Esse método é um dos mais comuns para a síntese de MoS₂ e é muito utilizado para obtenção de material com alta qualidade (Lee et al., 2012), sendo considerado um método ascendente para o crescimento de nanofolhas de dissulfeto de molibdênio. Para tanto, os reagentes iniciais precursores de molibdênio e enxofre são decompostos para formar respectivamente Mo e S, e em seguida, camadas de MoS₂ são formadas em um suporte sob certas condições controladas (Lin et al., 2012), geralmente usando a sulfurização do MoO₃ (Lee et al., 2012).

Neste processo, MoO₃ e S são evaporados e posteriormente o vapor de enxofre entra em contato com o MoO₃, que pode estar em um suporte de SiO₂/Si (Lee et al., 2012), safira ou poliimida (Ahn et al., 2015) por meio de um fluxo de gás inerte, podendo ser o nitrogênio ou argônio. Com isso, ocorre a formação MoS₂ que cresce nesse suporte (Lee et al., 2012).

A espessura e a morfologia do filme de dissulfeto de molibdênio sintetizados são controlados pelas condições reacionais e os filmes produzidos por esta técnica são altamente cristalinos. Entretanto, é produzida uma quantidade muito pequena de MoS₂, sendo pouco viável a sua utilização para produção em larga escala (Lee et al., 2012). Na Tabela 1 são mostrados os métodos de síntese, a morfologia assim como as vantagens e desvantagens de cada método de síntese do dissulfeto de molibdênio.

Tabela 1: Vantagens e desvantagens dos diferentes métodos de síntese do MoS₂.

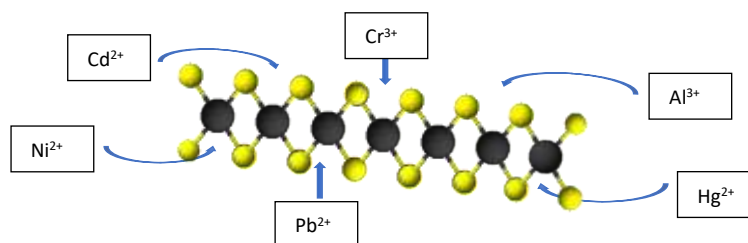
MÉTODOS				
DE SÍNTESE	MORFOLOGIA	VANTAGENS	DESVANTAGENS	REF.
Esfoliação mecânica	Nanofolhas	Fácil de preparar; alta qualidade das nanopartículas	Baixo rendimento	(Mak et al., 2010)
Esfoliação líquida	Camadas bidimensionais	Fácil de preparar; alto rendimento	Camadas de estágios múltiplos	(Smith et al., 2011)
Esfoliação eletroquímica	Fibras	Mais produtos de camadas simples	Camadas de estágios múltiplos	(Eda et al., 2011)
Método hidrotérmico	Nanofolhas	Fácil de preparar	Alto consumo de energia	(Midya et al., 2016)
Método solvotérmico	Forma de flor	Fácil de preparar	Baixo rendimento	(Xie et al., 2014)
Método de deposição de vapor químico	Nanopartículas	Amostra cristalina e de alta qualidade; tamanho e espessura controláveis	Alto consumo de energia	(Lee et al., 2012)

Fonte: Autores (2021).

3.2 Propriedades

O dissulfeto de molibdênio possui uma estrutura do tipo “sanduiche”, com átomos de molibdênio e enxofre intercalados entre si. A quantidade de enxofre na estrutura oferece vários sítios de adsorção na estrutura. Com base em sua estrutura eletrônica (como ilustrado na Figura 3), o enxofre possui uma grande afinidade por metais pesados que agem como ácidos de Lewis (Wang & Mi, 2017).

Figura 3: Incorporação de metais pesados a estrutura do MoS₂.



Fonte: Autores (2021).

Além destas vantagens, o composto apresenta potencial zeta negativo para todos os valores de pH, o que é benéfico para a interação/adsorção de diversos íons metálicos positivos (Jia et al., 2017). A superfície da base que é livre de defeitos é teoricamente neutra e as bordas que possuem maior concentração de molibdênio é negativa, devido a oxidação do mesmo (Jia et al., 2018), dessa forma, a incorporação de cátions na base do MoS₂ diminui a carga negativa nas bordas do mesmo (região

onde há maior densidade de carga negativa) devido à oxidação do molibdênio (Castro et al., 2016). As bordas possuem caráter hidrofílico enquanto que o plano basal possui propriedades hidrofóbicas. Essa hidrofobicidade juntamente com a neutralidade elétrica da superfície da base são desvantagens para o dissulfeto de molibdênio quando o mesmo é utilizado como adsorvente, devido a pequena taxa de dispersão e a fraca atração eletrostática. Estas desvantagens podem ser atenuadas pela introdução de defeitos, como interstícios, vacâncias e falhas no plano basal do MoS₂ que mudam o balanço eletrostático da estrutura e facilitam o processo de adsorção/retenção de metais pesados e outros poluentes (Castro et al., 2016).

3.3 Mecanismos de degradação fotocatalítica

A degradação fotocatalítica de um poluente pode acontecer a partir da reação direta de oxidação entre este composto e uma vacância fotogerada ou da reação com os radicais oxidantes (HO•) formados pela reação entre estas vacâncias e as moléculas de água ou íons hidroxila (OH⁻) na superfície do semiconductor. A primeira rota reacional é denominada fotocatalise direta enquanto que a segunda é chamada de catalise indireta (Chen et al., 2014). Esse tipo de degradação aproveita radicais livres altamente ativos para “quebrar” o contaminante em pequenas moléculas através de reações de adição, substituição e transferência de elétrons entre radicais livres e poluentes orgânicos (Huang et al., 2017).

Para entender esse processo é necessário compreender como ocorre a condução dos fotoelétrons na interface do material, pois os contaminantes orgânicos reagem principalmente com as espécies reativas da superfície do mesmo (Li et al., 2015).

3.3.1 Capacidade de adsorção de nanofolhas MoS₂ para diferentes metais pesados

Levando em consideração a estrutura bidimensional e a grande quantidade de átomos de enxofre expostos na estrutura, o MoS₂ possui vários sítios de adsorção que são utilizados na captura de vários tipos de metais pesados e de outros poluentes.

O MoS₂ exibe um ótimo desempenho para a adsorção da maioria dos metais pesados, mas mostra uma afinidade maior por prata, mercúrio e ouro. Para o mesmo metal pesado, o MoS₂ preparado por meio de diferentes métodos exibe desempenhos diferentes e isso pode ser explicado pelo fato de o mesmo possuir morfologia, espessura, sítios de absorção e oxidação diferentes (Ai et al., 2016a).

Por exemplo, nanofolhas de MoS₂ sintetizadas por meio da esfoliação eletroquímica exibem uma ótima capacidade de adsorção de chumbo (Liu et al., 2017) muito maior que as nanofolhas de MoS₂ sintetizadas pelo método hidrotérmico (Aghagoli et al., 2017). Quando o dissulfeto de molibdênio é modificado superficialmente ou estruturalmente, há uma maior capacidade de adsorção. A forma de gel permite que o MoS₂ atinja uma capacidade de adsorção quase 40 vezes maior do que o MoS₂ na forma de uma flor (Ma et al., 2018).

3.3.2 Comparação de adsorventes à base de MoS₂ com outros adsorventes

Como dito anteriormente, o dissulfeto de molibdênio possui muitos sítios ativos que fornecem vários locais de adsorção de metais pesados. Embora a complexação seja considerada o principal efeito durante o remoção de metais pesados para a grande maioria dos adsorventes, aqueles sintetizados à base de enxofre exibem uma melhor complexação de metais pesados em comparação com outros grupos funcionais, o que permite com que os adsorventes baseados em MoS₂ exibam um desempenho muito melhor do que outros adsorventes na remoção de íons de metais pesados da água e em efluentes.

O MoS₂ tem capacidade de adsorção muito maior do que outros adsorventes convencionais para a remoção de metais pesados. Como exemplo, nanofolhas de MoS₂ atingem um nível de adsorção particularmente alto para a Ag⁺ (cerca de 4000 mg/g) (Wang et al., 2018), que é bem maior do que vários adsorventes porosos (10-400 mg/g).

Neste caso em específico, a remoção de Ag^+ por MoS_2 é atribuída a maior afinidade entre os sítios ativos da superfície do enxofre e os íons Ag^+ em comparação com outros contaminantes. Ao ser aplicado para adsorver Hg^{2+} , as nanofolhas MoS_2 com maior espaçamento entre as camadas possuem capacidade máxima de adsorção de 2563 mg/g (Ai et al., 2016b) que é quase 14 vezes maior que o carvão ativado (Krishnan & Anirudhan, 2002) e é também maior que compostos híbridos a base de EDTA.

3.4 Mecanismo de adsorção

Três mecanismos são utilizados para explicar a alta adsorção de metais pesados pelo dissulfeto de molibdênio: complexação, interação eletrostática, e reação redox. Devido à grande afinidade entre enxofre e metais pesados, os mesmos são adsorvidos pelos sítios livres de S expostos na superfície do MoS_2 através da formação de complexos do tipo metal pesado-enxofre. Como exemplo, o íon Hg^{2+} pode se complexar com dois átomos de S quando a quantidade de Hg^{2+} é insuficiente para completar a reação de complexação (Ai et al., 2016b).

O mecanismo de complexação entre enxofre e um metal pesado é considerado um processo de adsorção primário. Devido a diferença de afinidade do enxofre por metais pesados, o MoS_2 exibe capacidades de adsorção diferentes para os diversos tipos de metais pesados, o que pode ser melhorado caso ele esteja parcialmente oxidado (Liu et al., 2017).

O dissulfeto de molibdênio é carregado negativamente, o que facilita a atração de metais pesados carregados positivamente. Entretanto, a contribuição desta forma de adsorção tende a ficar menor quando se compara com a complexação química, visto que a superfície do MoS_2 ficaria saturada por íons dos metais pesados reduzindo a eficiência de adsorção (Feng et al., 2018).

A interação eletrostática passa a ser um fator dominante com grande contribuição para metais pesados que não podem ligar MoS_2 através da complexação, como é o caso do Co^{2+} e Cu^{2+} (Aghagoli et al., 2017). Outro detalhe é que a estequiometria está intimamente ligada ao processo de adsorção. Para o caso do Hg^{2+} a maior capacidade de adsorção é atingida para a proporção de 1:1 entre enxofre e mercúrio (Jia et al., 2017).

Quando o potencial redox dos pares redox de metal pesado é maior do que o do par MoO_4^{2-} e $\text{SO}_4^{2-}/\text{MoS}_2$ (0,429 V), os metais pesados podem ser adsorvidos e reduzidos por MoS_2 e nesse caso a reação redox é o mecanismo dominante para a remoção de metais pesados de solução aquosa. Outro detalhe é que foi observado que metais que apresentam maiores potenciais redox como Ag^+ e Au^{3+} são geralmente eliminados por este tipo de reação (Wang et al., 2016).

3.5 Fatores que afetam a adsorção

3.5.1 pH da solução

O potencial hidrogeniônico da solução possui papel fundamental no processo de adsorção, pois além de estabilizar os equilíbrios químicos presentes na solução também afeta as propriedades superficiais do MoS_2 . Como dito anteriormente, o dissulfeto de molibdênio possui carga negativa em todos os valores de pH, o que indica que metais pesados serão atraídos eletrostaticamente em todos os valores de pH. Como exemplo, o potencial zeta do MoS_2 em $\text{pH} = 1$ é de cerca de -1,0 mV, o que conduz a forças de atração muito fracas entre o material e os íons dos metais pesados (Jia et al., 2017).

Outro detalhe que deve ser levado em consideração e que de certa forma explica as baixas atrações e interações em pH baixos é o fato de que nessas faixas ocorre disputa entre os metais pesados e os íons hidrogênio e hidrônio pelos sítios ativos do MoS_2 , diminuindo, dessa forma, a capacidade de adsorção do mesmo (Wang et al., 2018). Para resolver este problema, é necessário fazer o processo de adsorção em pHs maiores, pois nessas faixas aumenta-se as cargas negativas do MoS_2 .

Entretanto, esses valores de pH não podem ser demasiadamente altos pois nesse caso podem ocorrer reações químicas secundárias indesejadas entre os metais pesados e íons hidroxila presentes na solução podendo não serem adsorvidos na superfície do MoS₂. Desta forma, a faixa de pH ideal para a adsorção de metais pesados está entre 5,0 e 8,0.

3.5.2 Tempo de contato

Assim como o pH, o tempo de contato é de grande importância para a adsorção de metais pesados por parte do dissulfeto de molibdênio. No início do processo a capacidade de adsorção é máxima e vai diminuindo com o passar do tempo pois a reação é levada para o equilíbrio químico (Wu et al., 2009). No início desse processo, a alta adsorção é um resultado direto da interação entre os sítios ativos do MoS₂ e a concentração dos metais pesados em solução. Com a ocupação dos sítios ativos, este processo reduz a sua velocidade. É importante salientar que a capacidade de adsorção inicial está ligada à concentração inicial de metais pesados em solução e que, quanto maior a concentração desses metais, maior será a capacidade de adsorção do MoS₂. A partir da saturação inicial dos sítios de adsorção do material, a reação se torna lenta e praticamente atinge o equilíbrio (Wang et al., 2018).

3.5.3 Temperatura

A temperatura também influencia diretamente no processo de adsorção de metais pesados pelo MoS₂. Ela varia as interações entre os diferentes íons presentes em solução e o dissulfeto de molibdênio e sua elevação aumenta a capacidade de adsorção do MoS₂. Essa capacidade é atribuída a uma grande complexação entre o MoS₂ e íons de metais pesados em solução, que por sua vez é atribuída a alta taxa de difusão de metais pesados para dentro da estrutura do dissulfeto de molibdênio (Peng et al., 2017).

Para entender como ocorre esse processo é importante entender como a reação ocorre em termos termodinâmicos avaliando parâmetros como entalpia (ΔH), entropia (ΔS) e energia livre de Gibbs (ΔG). Como exemplo, quando os íons Co²⁺ e Ni²⁺ estão presentes em uma solução contendo MoS₂, surge um valor negativo para ΔG , e valores positivos para ΔH e ΔS , o que indica que estes processos são espontâneos, absorvem calor (endotérmicos) e são irreversíveis, o que é extremamente importante, visto que uma vez adsorvidos, esses íons não retornariam para a solução (Dong et al., 2019).

3.5.4 Outros íons

Os íons estranhos (íons diferentes dos metais pesados e que estão em solução) podem mudar significativamente a capacidade de adsorção de um adsorvente específico, uma vez que esses íons podem competir com os íons do metal pesado pelos sítios de adsorção do material, impedindo transferência de metais pesados da solução para a superfície do adsorvente (W. Peng et al., 2017).

Observa-se que não há influência de íons como Na⁺, Ca²⁺, Mg²⁺. Como exemplo, a concentração de mercúrio II nas águas residuais da indústria pode ser reduzida de 126 µg/L para 0,055 µg/L após a purificação com MoS₂, enquanto a concentração de outros íons como Na⁺, K⁺, Ca²⁺, Mg²⁺, Al³⁺, etc., nas mesmas águas residuais não varia significativamente (Ai et al., 2016a).

A alta seletividade do dissulfeto de molibdênio a diferentes tipos de metais pesados e resistência a íons estranhos pode estar relacionada a interações intermoleculares específicas entre o MoS₂ e metais pesados. Deve ser apontado que MoS₂ exibe diferentes capacidades de adsorção para diferentes metais pesados quando eles existem simultaneamente na solução e a capacidade de adsorção depende em grande parte da maciez dos metais pesados (Pearson, 1968).

3.6 Compósitos à base de MoS₂ como catalisadores de fotodegradação

O MoS₂ pode ser associado a diversos tipos de materiais, incluindo óxidos, nitretos, metais alcalinos, metais de transição entre outros para aumento da quantidade de metais adsorvidos em sua estrutura. Ele pode se ligar ao grafeno pela rota solvotérmica, um material que já possui muitas propriedades conhecidas.

As boas propriedades elétricas fazem com que o grafeno atue como um excelente aceitador/transportador de elétrons o que aumenta significativamente a adsorção de poluentes. A incorporação do MoS₂ ao grafeno apresenta um bom desempenho como catalisador, uma vez que MoS₂ disperso na superfície do grafeno aproveita ao máximo as propriedades do grafeno. O MoS₂/óxido de grafeno sintetizado em DMF pode ser recozido para melhorar a cristalinidade do material formado (Yuan et al., 2017).

As amostras preparadas desta forma têm uma alta concentração de MoS₂ nas bordas do material e possuíam três camadas. Nesse caso, uma solução de azul de metileno com concentração de 15 mg/L foi utilizada para avaliar a eficiência fotocatalítica do material sintetizado (Yuan et al., 2017).

Neste teste, uma amostra de 10 mg do catalisador foi colocada em uma solução com volume de 50 mL de azul de metileno e os resultados sugeriram que o ele poderia ser totalmente degradado pelo compósito formado por MoS₂/óxido de grafeno através da radiação UV e da luz visível com processos catalíticos que levaram 50 minutos e 75 minutos respectivamente. A combinação destes dois materiais leva a melhoria do desempenho de fotodegradação (Li et al., 2014).

Compósitos de MoS₂/óxido de grafeno podem também ser preparados pelo método assistido por micro-ondas (Pan et al., 2013). Através desta técnica, folhas de MoS₂ foram observadas entrelaçadas nas folhas onduladas de óxido de grafeno. As superfícies estão conectadas de forma estável e isso contribui para a adsorção dos poluentes. O material preparado por este método atingiu uma taxa de degradação do azul de metileno em torno de 99% em 60 min sob a luz visível.

Outro método que também pode ser utilizado na produção de híbridos de MoS₂/óxido de grafeno é a sonicação, que produz compósitos com morfologia mais complexa e heterogênea (Cravanzola et al., 2016). O MoS₂ acoplado ao óxido de grafeno pode ainda ser inserido em outros materiais semicondutores formando outros tipos de catalisadores. O compósito dopado com 1% de zinco alcançou maior desempenho de fotodegradação. Uma solução com 50 mL de azul de metileno com concentração igual a 15,9 mg/L foi degradada em 98% em 60 min sob a luz solar natural (Kumar et al., 2016).

Além disso, a mesma concentração de carbendazim também foi degradada em 97% nas mesmas condições. O motivo para sua alta eficiência catalítica é a capacidade de transferir elétrons de forma rápida através do material, o que produz radicais livres ·OH altamente reativos e que tem uma maior capacidade de degradação de contaminantes (Kumar et al., 2016). A partir disso pode-se concluir que a intercalação do MoS₂ ao óxido de grafeno agrega as propriedades dos dois materiais, principalmente pelo fato da boa condutividade elétrica das folhas de grafeno inibirem a recombinação de espécies já degradadas na solução aquosa.

O nitreto de carbono puro possui baixa absorção de luz solar (Liao et al., 2012) e seu acoplamento com o dissulfeto de molibdênio pode aumentar sua capacidade de absorção (Peng & Li, 2014).

As estruturas formadas entre as nanofolhas MoS₂ (com cerca de 3% em massa) e as nanofolhas C₃N₄ possuem uma área superficial muito grande e isso ajuda muito no processo de degradação de contaminantes, pois aumenta os sítios de adsorção (Tisseraud et al., 2016). Com o intuito de avaliar a atividade fotocatalítica do compósito, o mesmo foi testado com uma solução de efluente orgânico simulado e obteve uma taxa de degradação de 92,4% depois de ser irradiado com luz visível por 2 horas (Lu et al., 2016).

Ao comparar a eficiência de remoção do C₃N₄ puro com sua associação ao MoS₂ percebe-se uma notável diferença de adsorção devido as camadas estruturais formadas entre as folhas ultrafinas MoS₂ entrelaçadas a estrutura do C₃N₄. Dessa forma, conclui-se que a intercalação dos dois materiais produz mais sítios ativos na estrutura que a adsorção se deve às

nanofolhas de MoS₂. Entretanto, a sobreposição das camadas de dissulfeto de molibdênio sobre as camadas de nitreto de carbono diminui a taxa de degradação de poluentes por parte do material, por isso, é importante controlar sua quantidade na estrutura do material (Lu et al., 2016).

O dissulfeto de molibdênio pode também ser associado ao óxido de titânio principalmente devido as suas várias propriedades, como estabilidade química, baixa toxicidade e baixo custo (Dong et al., 2015). Entretanto, um fator limitante é o fato do TiO₂ absorver na região do UV (Zhong & Li, 2012).

Para resolver este problema e conseqüentemente aumentar a capacidade de absorção do compósito, pode-se sintetizá-los em conjunto usando a técnica da eletrofição. Nesta técnica, prepara-se o MoS₂ pelo método hidrotérmico e em seguida o mesmo é eletrofiado sobre o TiO₂ para formar uma estrutura de rede 3D (Zhang et al., 2016).

A eficiência catalítica dessa associação foi avaliada para absorção de corantes orgânicos e também com solução de matéria orgânica simulada e a taxa de degradação do corante foi de mais de 95% para o corante e para a matéria orgânica simulada com irradiação de luz UV (Jia et al., 2014).

Microcápsulas de TiO₂ tem uma boa atividade catalítica devido à sua grande área superficial quando se compara o mesmo composto sintetizado na forma de nanofibras (Qi et al., 2014). Para tanto, nanofolhas de dissulfeto de molibdênio podem ser preparadas pelo método hidrotérmico para revestir nanoesferas de óxido de titânio (Low et al., 2017) e quando se compara a capacidade de adsorção do MoS₂ ou TiO₂ puros com o compósito formado pela junção destes dois materiais observa-se uma maior capacidade de adsorção.

Com o intuito de melhorar a atividade catalítica do TiO₂, antes do acoplá-lo ao MoS₂ é interessante dopar este composto com impurezas para expandir sua de adsorção para a luz visível. Dessa forma, o óxido de titânio modificado e intercalado ao dissulfeto de molibdênio irá melhorar o desempenho de degradação dos poluentes orgânicos e inorgânicos (Liu et al., 2017).

O TiO₂ dopado com N e estes associados ao MoS₂ foram responsáveis pela remoção de mais de 91% de contaminantes baseados em matéria orgânica artificial, com concentração de 10 mg/L e recebendo luz visível por 2 horas quando comparado apenas com o TiO₂ puro (Liu et al., 2017).

Catalisadores tendo como base compostos do bismuto são muito interessantes pois o mesmo possui boas propriedades ópticas e o oxibometo de bismuto, em especial, tem desempenho fotocatalítico maior que os outros derivados do bismuto. Com o intuito de melhorar o desempenho do BiOBr, o mesmo pode ser associado ao MoS₂ pelo método solvotérmico (Di et al., 2014).

Cerca de 0,02 g dessa associação (com 3% em massa de MoS₂) foi usada em uma solução de rodamina com concentração de 10 mg/L recebendo luz visível e houve uma grande degradação do corante. Isso se deve ao fato da superfície porosa do compósito MoS₂/BiOBr fornecer mais sítios ativos que ajudam na degradação das rodaminas e essas características são potencializadas pelas camadas finas de nanofolhas MoS₂ e pelas bandas de energia do BiOBr.

Um outro material que pode ser acoplado ao MoS₂ é o BiOI, pois possui uma melhor resposta a luz visível mas um problema que pode atrapalhar sua utilização e a lentidão no processo de separação de fotoelétrons e a solução seria liga-lo ao MoS₂ para melhorar suas propriedades e conseqüentemente aumentar sua resposta e as interações com a luz visível.

O carbonato de bismuto, Bi₂O₂CO₃ também pode ser associado ao MoS₂, o problema reside no fato de que o Bi₂O₂CO₃ tem um desempenho catalítico ativado pela luz UV (Ni et al., 2016). Nessa junção, usa-se o método hidrotérmico para a síntese da associação de Bi₂O₂CO₃/MoS₂ (Wang et al., 2014).

Ao colocar 0,5% em massa de MoS₂ em Bi₂O₂CO₃, o material sintetizado mostrou um desempenho fotocatalítico melhorado, mais de 99% das rodaminas com concentração de 10 mg/L e volume total de 50 mL foi removido em 2,5 h recebendo luz UV.

Em outro estudo, nanobastões Bi_2S_3 foram incorporados a estrutura do MoS_2 pelo método hidrotérmico e o efeito catalítico do compósito foi medido utilizando vermelho de fenol em solução e quando a relação em massa entre Bi_2S_3 e MoS_2 foi de 4:1, o compósito exibiu grande eficiência de remoção de poluentes ao receber irradiação de luz visível (Vattikuti & Byon, 2016).

A intercalação de MoS_2 na estrutura do Bi_2S_3 aumenta a área de superfície e sites ativos de compostos, que forneceram mais sítios para elétrons fotoinduzidos e lacunas para participar da reação redox, resultando em maior atividade fotocatalítica (Long et al., 2016). Esse material foi capaz de reduzir contaminantes do tipo atrazina. Nesse teste, 30 mg do fotocatalisador composto foi adicionado a 60 mL de uma solução de atrazina com concentração de 5 mg/L e o compósito apresentou boa atividade catalítica eliminando cerca 89% da atrazina em 240 min de reação fotocatalítica (Long et al., 2016).

O dissulfeto de molibdênio pode ainda ser associado a prata em processos fotocatalíticos, tendo como precursores iniciais o fosfato e o nitrato de prata. A prata já está presente em vários semicondutores e principal problema reside no fato da prata sofrer foto-corrosão durante o processo fotocatalítico (Wang et al., 2012).

Dessa forma, é extremamente importante associar a prata a outros materiais. Wang *et al.* associaram o MoS_2 ao Ag_3PO_4 pelo método da deposição e percebeu que as nanopartículas de fosfato de prata estavam uniformemente dispersas na superfície das nanofolhas MoS_2 e ambos os componentes estavam em contato próximo um com o outro.

Outro estudo conduzido por Zhu *et al.*, mostrou que com 0,648% em massa de MoS_2 ocorreu o melhor desempenho catalítico da associação, com excelentes propriedades de degradação fotocatalítica para azul de metileno, rodaminas, matéria orgânica simulada e compostos fenólicos, que foram quase completamente degradados (Zhu et al., 2016). Esse material era excitado de forma mais fácil pela luz visível para produzir fotoelétrons, o que melhora muito o processo de fotocatalise.

Com o intuito de aumentar a capacidade catalítica e a estabilidade, Wan *et al.* usou vários métodos de síntese, entre eles o método hidrotérmico, esfoliação ultrassônica, crescimento *in situ*, para sintetizar a nanopartículas de Ag_3PO_4 associadas a MoS_2 com poucas camadas (Wan et al., 2017).

No caso da esfoliação ultrassônica ele utilizou uma pequena quantidade de MoS_2 que foi disperso em N-metil-2-pirrolidona (NMP), seguido por esfoliação ultrassônica por 10 h para obtenção de suspensão. Depois disso, as nanopartículas de nitrato de prata foram misturadas ao dissulfeto de molibdênio preparado em solução para obter o fotocatalisador e após 16 minutos de exposição a luz visível formou-se as nanopartículas.

Este fotocatalisador foi testado frente uma solução de rodaminas (com concentração de 10 mg/L) e verificou-se uma alta eficiência do mesmo, degradando-as com apenas 6 mL de solução (Wan et al., 2017).

Já foi relatado anteriormente sobre a associação entre MoS_2 e TiO_2 . Além dessa, há outras associação entre esses materiais que são promissoras, entre elas destaca-se a intercalação de dissulfeto de molibdênio com óxido de zinco, que é um semicondutor muito utilizado em diversas pesquisas, contudo, ele possui uma pequena faixa de absorção na região visível do espectro solar (Kolodziejczak-Radzimska & Jesionowski, 2014).

A performance catalítica do ZnO pode ser melhorada pela associação com outros semicondutores semelhantes (Zheng et al., 2017). Com base nisso, composições entre MoS_2/ZnO foram produzidas pelo método hidrotérmico em baixa temperatura (Tan et al., 2014).

Os catalisadores preparados (10 mL) foram dispersos em azul de metileno (com concentração igual a 20 mg/L) e simulou-se a luz solar com uma lâmpada de 18 W. A irradiação foi realizada por 100 min e após esse tempo os autores perceberam que houve uma redução de 92,7% do teor de azul de metileno em solução.

Já Awasthi et al. relataram que os compósitos MoS_2/ZnO sintetizados mostraram uma alta atividade fotocatalítica em solução de vermelho de fenol. Sob irradiação UV, aproximadamente 93% do vermelho de fenol foi degradado dentro 50 min.

Enquanto isso, 90% do vermelho de fenol pode ser removido dentro 80 min sob a iluminação de luz solar natural (Awasthi et al., 2016).

Pode também associar dissulfeto de molibdênio a óxido cúprico, tendo em vista a sua boa atividade catalítica (Arai et al., 2008). A fotodegradabilidade da associação MoS₂/CuO foram testadas em uma solução de azul de metileno sob luz UV-Vis. Depois de irradiado por 100 min, a quantidade de azul de metileno removida foi cerca de 95,7%.

O dióxido de zircônio é um material emergente que pode ser utilizado associado ao dissulfeto de molibdênio. Entre suas características, a maior desvantagem é a pequena resposta a energia solar (apenas 4%) e isso constitui a principal dificuldade em sua utilização prática (Hao et al., 2017).

Com o intuito de melhorar a resposta óptica do ZrO₂ os autores fizeram algumas associações como formação de compósitos, dopagem de semicondutores e deposição de íons metálicos na estrutura do material (Renuka et al., 2017). Junções de ZrO₂/MoS₂ foram testadas em soluções de matéria orgânica simulada e a amostra preparada, com teor de 20% em massa de MoS₂ exibiu a maior eficiência de fotodegradação sob luz ultravioleta com uma eficiência de degradação de cerca de 95,2% (Sun et al., 2017). Isso se deve basicamente ao efeito da combinação das diferentes estruturas dos dois materiais, alta área de superficial, vários sítios ativos e alta porosidade do dissulfeto de molibdênio.

Vários óxidos de molibdênio do tipo MoOx também podem ser combinados com MoS₂ para serem utilizados na remoção de poluentes ambientais (Cummins et al., 2015). Zhou *et al.* prepararam estruturas compostas por MoS₂/MoOx alinhadas verticalmente pelo método da deposição de vapor e o teste de desempenho fotocatalítico foi realizado degradando 8 mL de solução aquosa de rodaminas com concentração igual a 4×10^{-6} mol/L sendo que a maior taxa de degradação chegou a 97% após 120 min de irradiação de luz visível. (Zhou et al., 2014).

Uma outra associação possível é sintetizar compostos ternários tendo o dissulfeto de molibdênio como um dos constituintes. Como exemplo, o compósito formado pela junção do tipo Fe₃O₄/MoS₂/Ag₃PO₄ melhorou o desempenho fotocatalítico para corantes orgânicos sob irradiação de luz visível em comparação com o material individual (Guo et al.,

2016). Essa associação, recebendo radiação de luz visível, foi capaz de eliminar até 98,90% de uma solução de rodaminas com concentração de 20 mg/L e cerca de 90,74% de uma solução de vermelho de fenol com concentração igual a 30 mg/L após 10 minutos de irradiação. Os autores relatam ainda que os íons Fe²⁺ e Fe³⁺ possuem fundamental importância nesse processo pois desempenham o papel de “armadilhas” de elétrons, o que facilita o processo de oxidação de contaminantes. Outro detalhe é que a nanofolhas de MoS₂ fornecem uma área superficial adicional na superfície do material.

Diante disso, a incorporação de óxido de metais de transição em nanopartículas de MoS₂ podem promover fotodegradação, sendo atribuído à redução da taxa de recombinação de fotogerados elétrons e buracos. Além disso, as nanofolhas MoS₂ fornecem uma alta área de superfície específica, o que permite que mais metais sejam deposita-se na estrutura lamelar e contribui para a formação de estruturas (Guo et al., 2016).

A Tabela 2 mostra as diferentes formas de associações do MoS₂ com outros materiais, que incluem derivados do zinco, carbono, titânio, carbetos, ferro, fibras, resinas e óxidos juntamente com a forma física, métodos de síntese, contaminantes que conseguem reter, pH de eficiência, tempo de reação e porcentagem de eficiência.

Tabela 2: Resumo da aplicação de algumas associações do dissulfeto de molibdênio.

	Forma Física	Método de Síntese	Contaminantes antes	pH de melhor eficiência	Concentração Inicial do contaminante	Tempo de Reação	Eficiência de remoção	Referência
B dopado com ZnO-MoS₂	Nanofolhas	Síntese hidrotérmica	Azul de metileno	< 10	10 mg/L	120 min	82%	(Kumar et al., 2019)
	Camadas							
MoS₂	Bidimensionais	Síntese hidrotérmica	Pb/Cu	-	10 mg/L	150 min	93%	(Luo et al., 2019)
MoS₂ associado a C e Ti	Nanofolhas	Síntese hidrotérmica	Hg ²⁺	6,5	0,5 mM	120 s	74,8 %	(Shahzad et al., 2020)
	bidimensionais							
MoS₂	Nanofolhas	Síntese hidrotérmica	Cr ⁴⁺ e Ni ²⁺	3,0 – 7,0	500 mg	120 minutos	79,4 mg p/ Cr ⁴⁺ e 88,3 mg p/ Ni ²⁺	(Cai et al., 2020)
N₄C₃ dopado com Mo e S	Pó	Síntese hidrotérmica	Cd ²⁺	6,0	20 mg/L	24 h	293,8 mg (94%)	(Su et al., 2019)
Fibra de polímero revestida com MoS₂	Fibras	Síntese via eletrofiliação	Hg ²⁺	5,0	272 mg/L	48 h	70%	(Fausey et al., 2020)
MoS₂ associado a Fe₃O₄ magnético	Forma de flor	Síntese hidrotérmica	Pb ²⁺	5,0	Pb ²⁺ : 18,07 mg/L;	180 minutos	99,57%	(Wang et al., 2020)
MoS₂ associado a Co₃S₄	Nanofibras	Síntese hidrotérmica	Cr ⁴⁺ , sulfameto xazol e bactérias	3,0	10 mg/L	50 minutos	Cr ⁴⁺ : 90%; Sulfametoxazol: 57%	(Qiu et al., 2020)
MoS₂ associado a MMT	Nanofolhas	Síntese hidrotérmica	Hg ²⁺	pH <3	50 mg/L	18 horas	Bactérias: 66% Até 1836 mg de Hg ²⁺ /g de MoS ₂ /MMT	(Mário et al., 2020)
MoS₂ associado Fe²⁺ e Fe³⁺	Pó	Síntese hidrotérmica	Escherichia coli (E. coli) e Staphylococcus	Entre 3,5 e 3,7	10 ⁶ UFC/mL	30 minutos	100%	(Liu et al., 2018)

MoS₂ associado a resina quelante	Pó	Síntese hidrotérmica	aureus (<i>S. aureus</i>).	Hg ²⁺ , Cd ²⁺	Entre 1,0-6,0	100 mg/L	100 minutos	> 99% (em quatro ciclos)	(Fu et al., 2020)
			Cu ²⁺						
Nanofolhas de MoS₂ ultrafinas	Nanofolhas	Síntese hidrotérmica				100 mg/L	30 minutos	333 mg Pb ²⁺ /g compósito	(Tong et al., 2018)
Associadas a nanopartículas de CeO₂			Pb ²⁺	2,0					

Fonte: Autores (2021).

De acordo com os dados da Tabela 2, é possível observar que o dissulfeto de molibdênio pode ser associado a diferentes materiais, se apresenta a em formas físicas diversas, possui diferentes métodos de síntese, pode reter vários tipos de contaminantes, inclusive bactérias do tipo *Escherichia coli* e *Staphylococcus aureus*.

Outro detalhe de sua aplicação se refere ao pH de utilização, sendo que há predominância de pHs ácidos para uma maior eficiência de remoção.

4. Conclusão

O dissulfeto de molibdênio é um material amplamente utilizado na remediação ambiental, pois exibe uma taxa de remoção de poluentes extremamente alta, rápida cinética de adsorção, boa afinidade e excelente seletividade para adsorver metais pesados e vários íons na água. O método de síntese que apresentou melhor desempenho em termos de rendimento foi o método hidrotérmico e este é também o método mais utilizado para a síntese do MoS₂. O dissulfeto de molibdênio pode ainda ser combinado com diversos outros materiais, como óxido de titânio, grafeno, nitretos de carbono, compostos derivados da prata, bismuto, entre outros. Como exemplo, nanofolhas de MoS₂ atingem um nível de adsorção particularmente alto para a Ag⁺ (cerca de 4000 mg/g), que é bem maior do que vários adsorventes porosos (10-400 mg/g). Outro exemplo é a associação de MoS₂/ZrO₂ (contendo 20% em massa de MoS₂), que exibiu uma eficiência de fotodegradação sob luz ultravioleta em torno de 95,2% quando usada em matéria orgânica simulada. A associação MoS₂ com óxidos a base de molibdênio também produz bons resultados. O teste de desempenho utilizando 8 mL de rodaminas com concentração igual a 0,4×10⁻⁵ mol/L frente a esta associação resultou em uma taxa de degradação de 97% após 120 minutos de irradiação de luz visível. No teste com águas residuais e considerando pHs entre 2 e 7, a eficiência de degradação ficou em 70%. Outro exemplo é sua associação com compostos derivados do ferro e prata (como Fe₃O₄ e Ag₃PO₄), em que os mesmos foram testados frente ao contaminante vermelho de fenol com concentração igual a 30 mg/L, sendo que a associação degradou este contaminante em 98% em cerca de 10 minutos de atividade. Essas associações melhoram a eficiência de remoção de diferentes poluentes orgânicos e inorgânicos, fato que foi evidenciado nos testes com soluções de rodaminas, azul de metileno, fenóis e matéria orgânica simulada através de mecanismos como complexação química, interação eletrostática e reação redox. É extremamente importante criar maneiras de controlar a quantidade de camadas do MoS₂ afim de obter uma maior área superficial do material e consequentemente aumentar a eficiência de adsorção do mesmo. Alguns fatores tem grande importância no processo de

adsorção, como a estrutura do MoS₂, tempo de adsorção, tempo de uso e outros estão relacionadas as condições da solução, como pH, temperatura e tipos de íons presentes. Esses parâmetros possuem um efeito significativo no processo de adsorção. Embora o MoS₂ tenha apresentado bons resultados na remediação ambiental, alguns desafios ainda precisam ser vencidos antes da aplicação em grande escala. Entre esses problemas incluem baixa taxa de recuperação, a rápida separação do mesmo da solução em que está inserido aliados ao alto custo de fabricação e o complicado processo de produção, que podem limitar sua aplicação prática.

Embora grandes esforços tenham sido feitos na exploração de MoS₂ para a aplicação na remoção de metais pesados, algumas questões ainda permanecem abertas e muitos desafios ainda precisam ser superados antes de sua aplicação na prática e de forma comercial. Alguns desses problemas são a sua separação rápida da solução em que está inserido, alto custo de fabricação e complicado processo de produção. Além disso, é necessário aumentar a produção do MoS₂, reduzir o custo, facilitar a operação e dar mais atenção à melhoria de sítios ativos de grupos sulfonados durante o processo de síntese. Aliado a isso, ainda existem muitos problemas com a degradação de poluentes reais em compósitos à base de MoS₂, principalmente a falta de conhecimento de todos os mecanismos que ocorrem nesse tipo de reação química. Com a resolução destes problemas espera-se que nanocompósitos de MoS₂ sejam fotocatalisadores promissores no campo de fotodegradação de poluentes orgânicos, o que associado a compósitos ecologicamente favoráveis associe melhor custo de produção ao compromisso ambiental de produzir menos contaminação e menos lixo para remediar a ação antrópica, trazendo plenitude ao conceito da economia circular aplicada à ciência.

Agradecimentos

Agradecemos à CAPES, ao CNPq e à FACEPE pelo apoio ao desenvolvimento de pesquisa no LEIMO-IPCM/Univasf.

Referências

- Aghagoli, M. J., Hossein Beyki, M., & Shemirani, F. (2017). Application of dahlia-like molybdenum disulfide nanosheets for solid phase extraction of Co(II) in vegetable and water samples. *Food Chemistry*, 223, 8–15. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2016.12.023>
- Ahn, C., Lee, J., Kim, H. U., Bark, H., Jeon, M., Ryu, G. H., Lee, Z., Yeom, G. Y., Kim, K., Jung, J., Kim, Y., Lee, C., & Kim, T. (2015). Low-Temperature Synthesis of Large-Scale Molybdenum Disulfide Thin Films Directly on a Plastic Substrate Using Plasma-Enhanced Chemical Vapor Deposition. *Advanced Materials*, 27(35), 5223–5229. <https://doi.org/10.1002/adma.201501678>
- Ai, K., Ruan, C., Shen, M., & Lu, L. (2016a). MoS₂ Nanosheets with Widened Interlayer Spacing for High-Efficiency Removal of Mercury in Aquatic Systems. *Advanced Functional Materials*, 26(30), 5542–5549. <https://doi.org/10.1002/adfm.201601338>
- Ai, K., Ruan, C., Shen, M., & Lu, L. (2016b). MoS₂ Nanosheets with Widened Interlayer Spacing for High-Efficiency Removal of Mercury in Aquatic Systems. *Advanced Functional Materials*, 26(30), 5542–5549. <https://doi.org/10.1002/adfm.201601338>
- Akple, M. S., Low, J., Liu, S., Cheng, B., Yu, J., & Ho, W. (2016). Fabrication and enhanced CO₂ reduction performance of N-self-doped TiO₂ microsheet photocatalyst by bi-cocatalyst modification. *Journal of CO₂ Utilization*, 16, 442–449. <https://doi.org/10.1016/j.jcou.2016.10.009>
- Anoop Krishnan, K., & Anirudhan, T. S. (2002). Removal of mercury(II) from aqueous solutions and chlor-alkali industry effluent by steam activated and sulphurised activated carbons prepared from bagasse pith: Kinetics and equilibrium studies. *Journal of Hazardous Materials*, 92(2), 161–183. [https://doi.org/10.1016/S0304-3894\(02\)00014-6](https://doi.org/10.1016/S0304-3894(02)00014-6)
- Arai, T., Yanagida, M., Konishi, Y., Iwasaki, Y., Sugihara, H., & Sayama, K. (2008). Promotion effect of CuO co-catalyst on WO₃-catalyzed photodegradation of organic substances. *Catalysis Communications*, 9(6), 1254–1258. <https://doi.org/10.1016/j.catcom.2007.11.012>
- Awasthi, G. P., Adhikari, S. P., Ko, S., Kim, H. J., Park, C. H., & Kim, C. S. (2016). Facile synthesis of ZnO flowers modified graphene like MoS₂ sheets for enhanced visible-light-driven photocatalytic activity and antibacterial properties. *Journal of Alloys and Compounds*, 682, 208–215. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2016.04.267>
- Cai, W., Dionysiou, D. D., Fu, F., & Tang, B. (2020). CTAB–intercalated molybdenum disulfide nanosheets for enhanced simultaneous removal of Cr(VI) and Ni(II) from aqueous solutions. *Journal of Hazardous Materials*, 396(January), 122728. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2020.122728>
- Castro, S., Lopez-Valdivieso, A., & Laskowski, J. S. (2016). Review of the flotation of molybdenite. Part I: Surface properties and floatability. *International Journal of Mineral Processing*, 148, 48–58. <https://doi.org/10.1016/j.minpro.2016.01.003>

- Chabot, V., Higgins, D., Yu, A., Xiao, X., Chen, Z., & Zhang, J. (2014). A review of graphene and graphene oxide sponge: Material synthesis and applications to energy and the environment. *Energy and Environmental Science*, 7(5), 1564–1596. <https://doi.org/10.1039/c3ee43385d>
- Chang, K., & Chen, W. (2011). In situ synthesis of MoS₂/graphene nanosheet composites with extraordinarily high electrochemical performance for lithium ion batteries. *Chemical Communications*, 47(14), 4252–4254. <https://doi.org/10.1039/c1cc10631g>
- Chen, S., Hu, Y., Meng, S., & Fu, X. (2014). Study on the separation mechanisms of photogenerated electrons and holes for composite photocatalysts g-C₃N₄-WO₃. *Applied Catalysis B: Environmental*, 150–151, 564–573. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2013.12.053>
- 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. Y., Lee, K., Kim, G. T., Duesberg, G. S., Hallam, T., Boland, J. J., ... Nicolosi, V. (2011). Two-dimensional nanosheets produced by liquid exfoliation of layered materials. *Science*, 331(6017), 568–571. <https://doi.org/10.1126/science.1194975>
- Cravanzola, S., Cesano, F., Magnacca, G., Zecchina, A., & Scarano, D. (2016). Designing rGO/MoS₂ hybrid nanostructures for photocatalytic applications. *RSC Advances*, 6(64), 59001–59008. <https://doi.org/10.1039/c6ra08633k>
- Cuellar, E. L., Martínez-De La Cruz, A., Torres, N. C., & Cortez, J. O. (2015). Deposition of BiOBr thin films by thermal evaporation and evaluation of its photocatalytic activity. *Catalysis Today*, 252, 2–6. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2015.01.013>
- Cui, L., Wang, Y., Gao, L., Hu, L., Yan, L., Wei, Q., & Du, B. (2015). EDTA functionalized magnetic graphene oxide for removal of Pb(II), Hg(II) and Cu(II) in water treatment: Adsorption mechanism and separation property. *Chemical Engineering Journal*, 281, 1–10. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2015.06.043>
- Cummins, D. R., Martinez, U., Kappera, R., Voiry, D., Martinez-garcia, A., Jasinski, B., Kelly, D., Chhowalla, M., Mohite, A. D., Sunkara, M. K., & Gupta, G. (2015). *Catalytic Activity in Lithium Treated Core-Shell MoO_x/MoS₂ Nanowires*.
- Di, J., Xia, J., Ge, Y., Xu, L., Xu, H., Chen, J., He, M., & Li, H. (2014). Facile fabrication and enhanced visible light photocatalytic activity of few-layer MoS₂ coupled BiOBr microspheres. *Dalton Transactions*, 43(41), 15429–15438. <https://doi.org/10.1039/c4dt01652a>
- Dong, H., Zeng, G., Tang, L., Fan, C., Zhang, C., He, X., & He, Y. (2015). An overview on limitations of TiO₂-based particles for photocatalytic degradation of organic pollutants and the corresponding countermeasures. *Water Research*, 79, 128–146. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2015.04.038>
- Dong, L., Li, Q., Liao, Q., Sun, C., Li, X., Zhao, Q., Shen, R., Zhao, B., Asiri, A. M., Marwani, H. M., Wu, X., & Hu, B. (2019). Characterization of molybdenum disulfide nanomaterial and its excellent sorption abilities for two heavy metals in aqueous media. *Separation Science and Technology (Philadelphia)*, 54(6), 847–859. <https://doi.org/10.1080/01496395.2018.1515226>
- Eda, G., Yamaguchi, H., Voiry, D., Fujita, T., Chen, M., & Chhowalla, M. (2011). Ni₂S₃/MoS₂ Nanocomposites. *Nano Letters*, 11(11), 5111–5116. <https://doi.org/10.1021/nl201874w>
- Fausey, C. L., Zucker, I., Lee, D. E., Shauly, E., Zimmerman, J. B., & Elimelech, M. (2020). Tunable Molybdenum Disulfide-Enabled Fiber Mats for High-Efficiency Removal of Mercury from Water. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 12(16), 18446–18456. <https://doi.org/10.1021/acsami.9b22823>
- Feng, B., Yao, C., Chen, S., Luo, R., Liu, S., & Tong, S. (2018). Highly efficient and selective recovery of Au(III) from a complex system by molybdenum disulfide nanoflakes. *Chemical Engineering Journal*, 350(III), 692–702. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2018.05.130>
- Fu, W., Ji, G., Chen, H., Yang, S., Guo, B., Yang, H., & Huang, Z. (2020). Molybdenum sulphide modified chelating resin for toxic metal adsorption from acid mine wastewater. *Separation and Purification Technology*, 251(February), 117407. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2020.117407>
- Guo, N., Li, H., Xu, X., & Yu, H. (2016). Hierarchical Fe₃O₄@MoS₂/Ag₃PO₄ magnetic nanocomposites: Enhanced and stable photocatalytic performance for water purification under visible light irradiation. *Applied Surface Science*, 389, 227–239. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2016.07.099>
- Hao, Y., Li, L., Zhang, J., Luo, H., Zhang, X., & Chen, E. (2017). Multilayer and open structure of dendritic crosslinked CeO₂-ZrO₂ composite: Enhanced photocatalytic degradation and water splitting performance. *International Journal of Hydrogen Energy*, 42(9), 5916–5929. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2017.01.093>
- Hernandez, Y., Nicolosi, V., Lotya, M., Blighe, F. M., Sun, Z., De, S., McGovern, I. T., Holland, B., Byrne, M., Gun'ko, Y. K., Boland, J. J., Niraj, P., Duesberg, G., Krishnamurthy, S., Goodhue, R., Hutchison, J., Scardaci, V., Ferrari, A. C., & Coleman, J. N. (2008). High-yield production of graphene by liquid-phase exfoliation of graphite. *Nature Nanotechnology*, 3(9), 563–568. <https://doi.org/10.1038/nnano.2008.215>
- Huang, W., Liu, N., Zhang, X., Wu, M., & Tang, L. (2017). Metal organic framework g-C₃N₄/MIL-53(Fe) heterojunctions with enhanced photocatalytic activity for Cr(VI) reduction under visible light. *Applied Surface Science*, 425(VI), 107–116. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2017.07.050>
- Jawaid, A., Nepal, D., Park, K., Jespersen, M., Qualley, A., Mirau, P., Drummy, L. F., & Vaia, R. A. (2016). Mechanism for Liquid Phase Exfoliation of MoS₂. *Chemistry of Materials*, 28(1), 337–348. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.5b04224>
- Jia, F., Sun, K., Yang, B., Zhang, X., Wang, Q., & Song, S. (2018). Defect-rich molybdenum disulfide as electrode for enhanced capacitive deionization from water. *Desalination*, 446(August), 21–30. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2018.08.024>
- Jia, F., Wang, Q., Wu, J., Li, Y., & Song, S. (2017). Two-Dimensional Molybdenum Disulfide as a Superb Adsorbent for Removing Hg²⁺ from Water. *ACS Sustainable Chemistry and Engineering*, 5(8), 7410–7419. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.7b01880>
- Jia, T., Kolpin, A., Ma, C., Chau-Ting Chan, R., Kwok, W. M., & Tsang, S. C. E. (2014). A graphene dispersed CdS–MoS₂ nanocrystal ensemble for cooperative photocatalytic hydrogen production from water. *Chemical Communications*, 50(10), 1185–1188. <https://doi.org/10.1039/c3cc47301e>
- Jiang, J., Wang, H., Chen, X., Li, S., Xie, T., Wang, D., & Lin, Y. (2017). Enhanced photocatalytic degradation of phenol and photogenerated charges transfer property over BiOI-loaded ZnO composites. *Journal of Colloid and Interface Science*, 494, 130–138. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2017.01.064>

- Jo, W. K., Lee, J. Y., & Selvam, N. C. S. (2016). Synthesis of MoS₂ nanosheets loaded ZnO-g-C₃N₄ nanocomposites for enhanced photocatalytic applications. *Chemical Engineering Journal*, 289, 306–318. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2015.12.080>
- Kolodziejczak-Radzimska, A., & Jesionowski, T. (2014). Zinc oxide-from synthesis to application: A review. *Materials*, 7(4), 2833–2881. <https://doi.org/10.3390/ma7042833>
- Kumar, S., Maivizhikannan, V., Drews, J., & Krishnan, V. (2019). Fabrication of nanoheterostructures of boron doped ZnO-MoS₂ with enhanced photostability and photocatalytic activity for environmental remediation applications. *Vacuum*, 163(July 2018), 88–98. <https://doi.org/10.1016/j.vacuum.2019.02.001>
- Kumar, S., Sharma, V., Bhattacharyya, K., & Krishnan, V. (2016). Synergetic effect of MoS₂-RGO doping to enhance the photocatalytic performance of ZnO nanoparticles. *New Journal of Chemistry*, 40(6), 5185–5197. <https://doi.org/10.1039/c5nj03595c>
- Lee, K. M., Lai, C. W., Ngai, K. S., & Juan, J. C. (2016). Recent developments of zinc oxide based photocatalyst in water treatment technology: A review. In *Water Research* (Vol. 88). Elsevier Ltd. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2015.09.045>
- Lee, S. U., Jun, Y. S., Lee, E. Z., Heo, N. S., Hong, W. H., Huh, Y. S., & Chang, Y. K. (2015). Selective silver ion adsorption onto mesoporous graphitic carbon nitride. *Carbon*, 95, 58–64. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2015.08.012>
- Lee, Y. H., Zhang, X. Q., Zhang, W., Chang, M. T., Lin, C. Te, Chang, K. Di, Yu, Y. C., Wang, J. T. W., Chang, C. S., Li, L. J., & Lin, T. W. (2012). Synthesis of large-area MoS₂ atomic layers with chemical vapor deposition. *Advanced Materials*, 24(17), 2320–2325. <https://doi.org/10.1002/adma.201104798>
- Li, Haiping, Liu, J., Hu, T., Du, N., Song, S., & Hou, W. (2016). Synthesis of belt-like BiOBr hierarchical nanostructure with high photocatalytic performance. *Materials Research Bulletin*, 77, 171–177. <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2016.01.039>
- Li, Honglin, Yu, K., Lei, X., Guo, B., Li, C., Fu, H., & Zhu, Z. (2015). Synthesis of the MoS₂@CuO heterogeneous structure with improved photocatalysis performance and H₂O adsorption analysis. *Dalton Transactions*, 44(22), 10438–10447. <https://doi.org/10.1039/c5dt01125f>
- Li, Honglin, Yu, K., Li, C., Guo, B., Lei, X., Fu, H., & Zhu, Z. (2015). Novel dual-petal nanostructured WS₂@MoS₂ with enhanced photocatalytic performance and a comprehensive first-principles investigation. *Journal of Materials Chemistry A*, 3(40), 20225–20235. <https://doi.org/10.1039/c5ta05283a>
- Li, J., Liu, X., Pan, L., Qin, W., Chen, T., & Sun, Z. (2014). MoS₂-reduced graphene oxide composites synthesized via a microwave-assisted method for visible-light photocatalytic degradation of methylene blue. *RSC Advances*, 4(19), 9647–9651. <https://doi.org/10.1039/c3ra46956e>
- Li, M., Wang, J., Zhang, P., Deng, Q., Zhang, J., Jiang, K., Hu, Z., & Chu, J. (2017). Superior adsorption and photoinduced carries transfer behaviors of dandelion-shaped Bi₂S₃@MoS₂: Experiments and theory. *Scientific Reports*, 7(February), 1–14. <https://doi.org/10.1038/srep42484>
- Li, W., Feng, C., Dai, S., Yue, J., Hua, F., & Hou, H. (2015). Fabrication of sulfur-doped g-C₃N₄/Au/CdS Z-scheme photocatalyst to improve the photocatalytic performance under visible light. *Applied Catalysis B: Environmental*, 168–169(C), 465–471. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2015.01.012>
- Li, Y., Wu, S., Huang, L., Xu, H., Zhang, R., Qu, M., Gao, Q., & Li, H. (2015). G-C₃N₄ modified Bi₂O₃ composites with enhanced visible-light photocatalytic activity. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 76, 112–119. <https://doi.org/10.1016/j.jpics.2014.08.012>
- Liang, D., Jing, T., Ma, Y., Hao, J., Sun, G., & Deng, M. (2016). Photocatalytic Properties of g-C₆N₆/g-C₃N₄ Heterostructure: A Theoretical Study. *Journal of Physical Chemistry C*, 120(42), 24023–24029. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.6b08699>
- Liao, G., Chen, S., Quan, X., Yu, H., & Zhao, H. (2012). Graphene oxide modified g-C₃N₄ hybrid with enhanced photocatalytic capability under visible light irradiation. *Journal of Materials Chemistry*, 22(6), 2721–2726. <https://doi.org/10.1039/c1jm13490f>
- Lin, Y. C., Zhang, W., Huang, J. K., Liu, K. K., Lee, Y. H., Liang, C. Te, Chu, C. W., & Li, L. J. (2012). Wafer-scale MoS₂ thin layers prepared by MoO₃ sulfurization. *Nanoscale*, 4(20), 6637–6641. <https://doi.org/10.1039/c2nr31833d>
- Liu, C., Wang, Q., Jia, F., & Song, S. (2019). Adsorption of heavy metals on molybdenum disulfide in water: A critical review. *Journal of Molecular Liquids*, 292, 111390. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2019.111390>
- Liu, Chang, Jia, F., Wang, Q., Yang, B., & Song, S. (2017). Two-dimensional molybdenum disulfide as adsorbent for high-efficient Pb(II) removal from water. *Applied Materials Today*, 9, 220–228. <https://doi.org/10.1016/j.apmt.2017.07.009>
- Liu, Chunbo, Chen, J., Che, H., Huang, K., Charpentier, P. A., Xu, W. Z., Shi, W., & Dong, H. J. (2017). Construction and enhanced photocatalytic activities of a hydrogenated TiO₂ nanobelt coated with CDs/MoS₂ nanosheets. *RSC Advances*, 7(14), 8429–8442. <https://doi.org/10.1039/c6ra28479e>
- Liu, J., Dong, C., Deng, Y., Ji, J., Bao, S., Chen, C., Shen, B., Zhang, J., & Xing, M. (2018). Molybdenum sulfide Co-catalytic Fenton reaction for rapid and efficient inactivation of Escherichia coli. *Water Research*, 145, 312–320. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2018.08.039>
- Long, L. L., Chen, J. J., Zhang, X., Zhang, A. Y., Huang, Y. X., Rong, Q., & Yu, H. Q. (2016). Layer-controlled growth of MoS₂ on self-assembled flower-like Bi₂S₃ for enhanced photocatalysis under visible light irradiation. *NPG Asia Materials*, 8(4), e263-9. <https://doi.org/10.1038/am.2016.46>
- Low, J., Cheng, B., & Yu, J. (2017). Surface modification and enhanced photocatalytic CO₂ reduction performance of TiO₂: a review. *Applied Surface Science*, 392, 658–686. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2016.09.093>
- Lu, X., Jin, Y., Zhang, X., Xu, G., Wang, D., Lv, J., Zheng, Z., & Wu, Y. (2016). Controllable synthesis of graphitic C₃N₄/ultrathin MoS₂ nanosheet hybrid nanostructures with enhanced photocatalytic performance. *Dalton Transactions*, 45(39), 15406–15414. <https://doi.org/10.1039/c6dt02247b>

- Luo, J., Fu, K., Sun, M., Yin, K., Wang, D., Liu, X., & Crittenden, J. C. (2019). Phase-Mediated Heavy Metal Adsorption from Aqueous Solutions Using Two-Dimensional Layered MoS₂. *ACS Applied Materials and Interfaces*, 11(42), 38789–38797. <https://doi.org/10.1021/acsami.9b14019>
- Ma, C. B., Du, Y., Du, B., Wang, H., & Wang, E. (2018). Investigation of an eco-friendly aerogel as a substrate for the immobilization of MoS₂ nanoflowers for removal of mercury species from aqueous solutions. *Journal of Colloid and Interface Science*, 525, 251–259. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2018.04.079>
- Ma, L., Xu, L. M., Xu, X. Y., Luo, Y. L., & Chen, W. X. (2009). Synthesis and characterization of flower-like MoS₂ microspheres by a facile hydrothermal route. *Materials Letters*, 63(23), 2022–2024. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2009.06.039>
- Mak, K. F., Lee, C., Hone, J., Shan, J., & Heinz, T. F. (2010). Atomically thin MoS₂: A new direct-gap semiconductor. *Physical Review Letters*, 105(13), 2–5. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.105.136805>
- Mário, E. D. A., Liu, C., Ezugwu, C. I., Mao, S., Jia, F., & Song, S. (2020). Molybdenum disulfide/montmorillonite composite as a highly efficient adsorbent for mercury removal from wastewater. *Applied Clay Science*, 184(November 2019), 105370. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2019.105370>
- Midya, A., Ghorai, A., Mukherjee, S., Maiti, R., & Ray, S. K. (2016). Hydrothermal growth of few layer 2H-MoS₂ for heterojunction photodetector and visible light induced photocatalytic applications. *Journal of Materials Chemistry A*, 4(12), 4534–4543. <https://doi.org/10.1039/c5ta09003b>
- Mousavi, M., & Habibi-Yangjeh, A. (2016). Magnetically separable ternary g-C₃N₄/Fe₃O₄/BiOI nanocomposites: Novel visible-light-driven photocatalysts based on graphitic carbon nitride. *Journal of Colloid and Interface Science*, 465, 83–92. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2015.11.057>
- Najmaei, S., Liu, Z., Zhou, W., Zou, X., Shi, G., Lei, S., Yakobson, B. I., Idrobo, J. C., Ajayan, P. M., & Lou, J. (2013). Vapour phase growth and grain boundary structure of molybdenum disulphide atomic layers. *Nature Materials*, 12(8), 754–759. <https://doi.org/10.1038/nmat3673>
- Ni, Z., Sun, Y., Zhang, Y., & Dong, F. (2016). Fabrication, modification and application of (BiO)₂CO₃-based photocatalysts: A review. *Applied Surface Science*, 365(2016), 314–335. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2015.12.231>
- Nitayaphat, W., & Jintakosol, T. (2015). Removal of silver(I) from aqueous solutions by chitosan/bamboo charcoal composite beads. *Journal of Cleaner Production*, 87(1), 850–855. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2014.10.003>
- Pan, L., Liu, X., Sun, Z., & Sun, C. Q. (2013). Nanophotocatalysts via microwave-assisted solution-phase synthesis for efficient photocatalysis. *Journal of Materials Chemistry A*, 1(29), 8299–8326. <https://doi.org/10.1039/c3ta10981j>
- Pearson, R. G. (1968). Hard and soft acids and bases, HSAB, part 1: Fundamental principles. *Journal of Chemical Education*, 45(9), 581. <https://doi.org/10.1021/ed045p581>
- Peng, W. C., & Li, X. Y. (2014). Synthesis of MoS₂/g-C₃N₄ as a solar light-responsive photocatalyst for organic degradation. *Catalysis Communications*, 49, 63–67. <https://doi.org/10.1016/j.catcom.2014.02.008>
- Peng, W., Li, H., Liu, Y., & Song, S. (2017). A review on heavy metal ions adsorption from water by graphene oxide and its composites. *Journal of Molecular Liquids*, 230, 496–504. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2017.01.064>
- Peng, Y., Meng, Z., Zhong, C., Lu, J., Yang, Z., & Qian, Y. (2002). Tube- and ball-like amorphous MoS₂ prepared by a solvothermal method. *Materials Chemistry and Physics*, 73(2–3), 327–329. [https://doi.org/10.1016/S0254-0584\(01\)00364-9](https://doi.org/10.1016/S0254-0584(01)00364-9)
- Qi, Y., Luan, Y., Yang, M., Wang, G., Tan, L., & Li, J. (2014). Alkali concentration-dependent tailoring of highly controllable titanate nanostructures: From yolk-shell, hollow 3D nanospheres to 1D nanowires. *Applied Surface Science*, 293, 359–365. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2013.12.170>
- Qian, W., Greaney, P. A., Fowler, S., Chiu, S. K., Goforth, A. M., & Jiao, J. (2014). Low-temperature nitrogen doping in ammonia solution for production of N-doped TiO₂-hybridized graphene as a highly efficient photocatalyst for water treatment. *ACS Sustainable Chemistry and Engineering*, 2(7), 1802–1810. <https://doi.org/10.1021/sc5001176>
- Qiu, J., Zheng, W., Yuan, R., Yue, C., Li, D., Liu, F., & Zhu, J. (2020). A novel 3D nanofibrous aerogel-based MoS₂@Co₃S₄ heterojunction photocatalyst for water remediation and hydrogen evolution under simulated solar irradiation. *Applied Catalysis B: Environmental*, 264(November 2019), 118514. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2019.118514>
- Renuka, L., Anantharaju, K. S., Vidya, Y. S., Nagaswarupa, H. P., Prashantha, S. C., Sharma, S. C., Nagabhushana, H., & Darshan, G. P. (2017). A simple combustion method for the synthesis of multi-functional ZrO₂/CuO nanocomposites: Excellent performance as Sunlight photocatalysts and enhanced latent fingerprint detection. *Applied Catalysis B: Environmental*, 210, 97–115. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2017.03.055>
- Shahzad, A., Jang, J., Lim, S. R., & Lee, D. S. (2020). Unique selectivity and rapid uptake of molybdenum-disulfide-functionalized MXene nanocomposite for mercury adsorption. *Environmental Research*, 182(September 2019), 109005. <https://doi.org/10.1016/j.envres.2019.109005>
- Shi, Y., Zhou, W., Lu, A. Y., Fang, W., Lee, Y. H., Hsu, A. L., Kim, S. M., Kim, K. K., Yang, H. Y., Li, L. J., Idrobo, J. C., & Kong, J. (2012). Van der Waals epitaxy of MoS₂ layers using graphene as growth templates. *Nano Letters*, 12(6), 2784–2791. <https://doi.org/10.1021/nl204562j>
- Smith, R. J., King, P. J., Lotya, M., Wirtz, C., Khan, U., De, S., O'Neill, A., Duesberg, G. S., Grunlan, J. C., Moriarty, G., Chen, J., Wang, J., Minett, A. I., Nicolosi, V., & Coleman, J. N. (2011). Large-scale exfoliation of inorganic layered compounds in aqueous surfactant solutions. *Advanced Materials*, 23(34), 3944–3948. <https://doi.org/10.1002/adma.201102584>
- Song, H. J., You, S., Jia, X. H., & Yang, J. (2015). MoS₂ nanosheets decorated with magnetic Fe₃O₄ nanoparticles and their ultrafast adsorption for wastewater treatment. *Ceramics International*, 41(10), 13896–13902. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2015.08.023>
- Su, J., Bi, L., Wang, C., Lyu, T., & Pan, G. (2019). Enhancement of cadmium removal by oxygen-doped carbon nitride with molybdenum and sulphur hybridization. *Journal of Colloid and Interface Science*, 556, 606–615. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2019.08.104>

- Sun, T., Zhao, Z., Liang, Z., Liu, J., Shi, W., & Cui, F. (2017). Efficient removal of arsenite through photocatalytic oxidation and adsorption by ZrO₂-Fe₃O₄ magnetic nanoparticles. *Applied Surface Science*, 416, 656–665. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2017.04.137>
- Tan, X., Kang, W., Liu, J., & Zhang, C. (2019). Synergistic Exfoliation of MoS₂ by Ultrasound Sonication in a Supercritical Fluid Based Complex Solvent. *Nanoscale Research Letters*, 14(1). <https://doi.org/10.1186/s11671-019-3126-4>
- Tan, Y. H., Yu, K., Li, J. Z., Fu, H., & Zhu, Z. Q. (2014). MoS₂@ZnO nano-heterojunctions with enhanced photocatalysis and field emission properties. *Journal of Applied Physics*, 116(6). <https://doi.org/10.1063/1.4893020>
- Tang, L., Jia, C. tao, Xue, Y. cheng, Li, L., Wang, A. qi, Xu, G., Liu, N., & Wu, M. hong. (2017). Fabrication of compressible and recyclable macroscopic g-C₃N₄/GO aerogel hybrids for visible-light harvesting: A promising strategy for water remediation. *Applied Catalysis B: Environmental*, 219, 241–248. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2017.07.053>
- Tisseraud, C., Comminges, C., Pronier, S., Pouilloux, Y., & Le Valant, A. (2016). The Cu–ZnO synergy in methanol synthesis Part 3: Impact of the composition of a selective Cu@ZnOx core–shell catalyst on methanol rate explained by experimental studies and a concentric spheres model. *Journal of Catalysis*, 343, 106–114. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2015.12.005>
- Tong, S., Deng, H., Wang, L., Huang, T., Liu, S., & Wang, J. (2018). Multi-functional nanohybrid of ultrathin molybdenum disulfide nanosheets decorated with cerium oxide nanoparticles for preferential uptake of lead (II) ions. *Chemical Engineering Journal*, 335(August 2017), 22–31. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2017.10.056>
- Vassileva, P., Tzvetkova, P., Lakov, L., & Peshev, O. (2008). Thiouracil modified activated carbon as a sorbent for some precious and heavy metal ions. *Journal of Porous Materials*, 15(5), 593–599. <https://doi.org/10.1007/s10934-007-9138-y>
- Vattikuti, S. V. P., & Byon, C. (2016). Bi₂S₃ nanorods embedded with MoS₂ nanosheets composite for photodegradation of phenol red under visible light irradiation. *Superlattices and Microstructures*, 100, 514–525. <https://doi.org/10.1016/j.spmi.2016.10.012>
- Wan, J., Du, X., Liu, E., Hu, Y., Fan, J., & Hu, X. (2017). Z-scheme visible-light-driven Ag₃PO₄nanoparticle@MoS₂quantum dot/few-layered MoS₂nanosheet heterostructures with high efficiency and stability for photocatalytic selective oxidation. *Journal of Catalysis*, 345, 281–294. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2016.11.013>
- Wang, H., Bai, Y., Yang, J., Lang, X., Li, J., & Guo, L. (2012). A facile way to rejuvenate Ag₃PO₄ as a recyclable highly efficient photocatalyst. *Chemistry - A European Journal*, 18(18), 5524–5529. <https://doi.org/10.1002/chem.201103189>
- Wang, Q., Yun, G., Bai, Y., An, N., Lian, J., Huang, H., & Su, B. (2014). Photodegradation of rhodamine B with MoS₂/Bi₂O₃ composites under UV light irradiation. *Applied Surface Science*, 313, 537–544. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2014.06.018>
- Wang, Zhen, Chen, T., Chen, W., Chang, K., Ma, L., Huang, G., Chen, D., & Lee, J. Y. (2013). CTAB-assisted synthesis of single-layer MoS₂-graphene composites as anode materials of Li-ion batteries. *Journal of Materials Chemistry A*, 1(6), 2202–2210. <https://doi.org/10.1039/c2ta00598k>
- Wang, Zhongying, & Mi, B. (2017). Environmental Applications of 2D Molybdenum Disulfide (MoS₂) Nanosheets. *Environmental Science and Technology*, 51(15), 8229–8244. <https://doi.org/10.1021/acs.est.7b01466>
- Wang, Zhongying, Sim, A., Urban, J. J., & Mi, B. (2018). Removal and Recovery of Heavy Metal Ions by Two-dimensional MoS₂ Nanosheets: Performance and Mechanisms. *Environmental Science and Technology*, 52(17), 9741–9748. <https://doi.org/10.1021/acs.est.8b01705>
- Wang, Zhongying, Zhu, W., Qiu, Y., Yi, X., Von Dem Bussche, A., Kane, A., Gao, H., Koski, K., & Hurt, R. (2016). Biological and environmental interactions of emerging two-dimensional nanomaterials. *Chemical Society Reviews*, 45(6), 1750–1780. <https://doi.org/10.1039/c5cs00914f>
- Wang, Zongwu, Zhang, J., Wen, T., Liu, X., Wang, Y., Yang, H., Sun, J., Feng, J., Dong, S., & Sun, J. (2020). Highly effective remediation of Pb(II) and Hg(II) contaminated wastewater and soil by flower-like magnetic MoS₂ nanohybrid. *Science of the Total Environment*, 699, 134341. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.134341>
- Wu, M. hong, Li, L., Liu, N., Wang, D. jin, Xue, Y. cheng, & Tang, L. (2018). Molybdenum disulfide (MoS₂) as a co-catalyst for photocatalytic degradation of organic contaminants: A review. *Process Safety and Environmental Protection*, 118, 40–58. <https://doi.org/10.1016/j.psep.2018.06.025>
- Wu, P., Wu, W., Li, S., Xing, N., Zhu, N., Li, P., Wu, J., Yang, C., & Dang, Z. (2009). Removal of Cd²⁺ from aqueous solution by adsorption using Fe-montmorillonite. *Journal of Hazardous Materials*, 169(1–3), 824–830. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.04.022>
- Xiang, Q., Cheng, B., & Yu, J. (2015). Graphene-Based Photocatalysts for Solar-Fuel Generation. *Angewandte Chemie - International Edition*, 54(39), 11350–11366. <https://doi.org/10.1002/anie.201411096>
- Xiang, Z., Wang, Y., Zhang, D., & Ju, P. (2016). BiOI/BiVO₄ p–n heterojunction with enhanced photocatalytic activity under visible-light irradiation. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 40, 83–92. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2016.06.009>
- Xie, J., Zhang, J., Li, S., Grote, F., Zhang, X., Zhang, H., Wang, R., Lei, Y., Pan, B., & Xie, Y. (2014). Erratum: Controllable disorder engineering in oxygen-incorporated MoS₂ ultrathin nanosheets for efficient hydrogen evolution (Journal of the American Chemical Society (2013) 135 (17881–17888)). *Journal of the American Chemical Society*, 136(4), 1680. <https://doi.org/10.1021/ja412963e>
- Xiong, F., Zhang, J., Zhu, Z., Yuan, X., & Qin, S. (2015). Ultrabroadband, More than One Order Absorption Enhancement in Graphene with Plasmonic Light Trapping. *Scientific Reports*, 5(November), 1–8. <https://doi.org/10.1038/srep16998>
- Xiong, X., Ding, L., Wang, Q., Li, Y., Jiang, Q., & Hu, J. (2016). Synthesis and photocatalytic activity of BiOBr nanosheets with tunable exposed (0 1 0) facets. *Applied Catalysis B: Environmental*, 188, 283–291. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2016.02.018>

- Xu, C., Xu, B., Gu, Y., Xiong, Z., Sun, J., & Zhao, X. S. (2013). Graphene-based electrodes for electrochemical energy storage. *Energy and Environmental Science*, 6(6), 1388–1414. <https://doi.org/10.1039/c3ee23870a>
- Yi-Zhu, P., Wan-Hong, M., Man-Ke, J., Xiao-Rong, Z., Johnson, D. M., & Ying-Ping, H. (2016). Comparing the degradation of acetochlor to RhB using BiOBr under visible light: A significantly different rate-catalyst dose relationship. *Applied Catalysis B: Environmental*, 181, 517–523. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2015.08.002>
- Yuan, Y. J., Ye, Z. J., Lu, H. W., Hu, B., Li, Y. H., Chen, D. Q., Zhong, J. S., Yu, Z. T., & Zou, Z. G. (2016). Constructing Anatase TiO₂ Nanosheets with Exposed (001) Facets/Layered MoS₂ Two-Dimensional Nanojunctions for Enhanced Solar Hydrogen Generation. *ACS Catalysis*, 6(2), 532–541. <https://doi.org/10.1021/acscatal.5b02036>
- Yuan, Y., Shen, P., Li, Q., Chen, G., Zhang, H., Zhu, L., Zou, B., & Liu, B. (2017). Excellent photocatalytic performance of few-layer MoS₂/graphene hybrids. *Journal of Alloys and Compounds*, 700, 12–17. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2017.01.027>
- Yusan, S., Gok, C., Erenturk, S., & Aytas, S. (2012). Adsorptive removal of thorium (IV) using calcined and flux calcined diatomite from Turkey: Evaluation of equilibrium, kinetic and thermodynamic data. *Applied Clay Science*, 67–68, 106–116. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2012.05.012>
- Zeng, Z., Yin, Z., Huang, X., Li, H., He, Q., Lu, G., Boey, F., & Zhang, H. (2011). Single-Layer Semiconducting Nanosheets: High-Yield Preparation and Device Fabrication. *Angewandte Chemie*, 123(47), 11289–11293. <https://doi.org/10.1002/ange.201106004>
- Zhang, G., Huang, C., & Wang, X. (2015). Dispersing molecular cobalt in graphitic carbon nitride frameworks for photocatalytic water oxidation. *Small*, 11(9–10), 1215–1221. <https://doi.org/10.1002/sml.201402636>
- Zhang, J. J., Gao, B., & Dong, S. (2016). Strain-enhanced superconductivity of MoX₂(X=S-or Se) bilayers with Na intercalation. *Physical Review B*, 93(15), 1–6. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.93.155430>
- Zheng, Y., Zhang, W., Li, Y., Chen, J., Yu, B., Wang, J., Zhang, L., & Zhang, J. (2017). Energy related CO₂ conversion and utilization: Advanced materials/nanomaterials, reaction mechanisms and technologies. *Nano Energy*, 40, 512–539. <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2017.08.049>
- Zhong, X. L., & Li, Z. Y. (2012). Giant enhancement of near-ultraviolet light absorption by TiO₂ via a three-dimensional aluminum plasmonic nano funnel-antenna. *Journal of Physical Chemistry C*, 116(40), 21547–21555. <https://doi.org/10.1021/jp306562u>
- Zhou, G., Xu, X., Yu, J., Feng, B., Zhang, Y., Hu, J., & Zhou, Y. (2014). Vertically aligned MoS₂/MoO_x heterojunction nanosheets for enhanced visible-light photocatalytic activity and photostability. *CrystEngComm*, 16(38), 9025–9032. <https://doi.org/10.1039/c4ce01169d>
- Zhu, C., Zhang, L., Jiang, B., Zheng, J., Hu, P., Li, S., Wu, M., & Wu, W. (2016). Fabrication of Z-scheme Ag₃PO₄/MoS₂ composites with enhanced photocatalytic activity and stability for organic pollutant degradation. *Applied Surface Science*, 377, 99–108. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2016.03.143>
- Zou, X., Dong, Y., Zhang, X., Cui, Y., Ou, X., & Qi, X. (2017). The highly enhanced visible light photocatalytic degradation of gaseous o-dichlorobenzene through fabricating like-flowers BiPO₄/BiOBr p-n heterojunction composites. *Applied Surface Science*, 391, 525–534. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2016.06.003>