



UNIVERSIDADE ESTADUAL DA PARAÍBA
CAMPUS CAMPINA GRANDE
CENTRO DE CIÊNCIAS E TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA SANITÁRIA E AMBIENTAL
CURSO DE ENGENHARIA SANITÁRIA E AMBIENTAL

CAMYLLA BARBOSA SILVA

**TRATAMENTO POR FOTOCATÁLISE HETEROGÊNEA (TiO_2/UV) DE ÁCIDO
FÓRMICO UTILIZADO NA PRODUÇÃO DE MEMBRANAS POLIMÉRICAS**

CAMPINA GRANDE – PB
2021

CAMYLLA BARBOSA SILVA

TRATAMENTO POR FOTOCATÁLISE HETEROGÊNEA (TiO₂/UV) DE ÁCIDO FÓRMICO UTILIZADO NA PRODUÇÃO DE MEMBRANAS POLIMÉRICAS

Trabalho de Conclusão de Curso (TCC) apresentado a Coordenação do Curso de Engenharia Sanitária e Ambiental da Universidade Estadual da Paraíba, como requisito parcial à obtenção do título de Bacharel em Engenharia Sanitária e Ambiental.

Pesquisa: Tecnologia de Tratamento de Água e de Resíduos

Orientador: Prof. Dr. Carlos Antônio Pereira de Lima

CAMPINA GRANDE – PB
2021

É expressamente proibido a comercialização deste documento, tanto na forma impressa como eletrônica. Sua reprodução total ou parcial é permitida exclusivamente para fins acadêmicos e científicos, desde que na reprodução figure a identificação do autor, título, instituição e ano do trabalho.

S586t Silva, Camylla Barbosa.
Tratamento por fotocatalise heterogênea (TiO₂/UV) de ácido fórmico utilizado na produção de membranas poliméricas [manuscrito] / Camylla Barbosa Silva. - 2021.
49 p. : il. colorido.

Digitado.
Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Engenharia Sanitária e Ambiental) - Universidade Estadual da Paraíba, Centro de Ciências e Tecnologia , 2021.
"Orientação : Prof. Dr. Carlos Antônio Pereira de Lima , Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental - CCT."

1. Tratamento de efluentes. 2. Fotocatalise heterogênea.
3. Ácido fórmico. 4. Dióxido de titânio. I. Título

21. ed. CDD 628.42

CAMYLLA BARBOSA SILVA

TRATAMENTO POR FOTOCATÁLISE HETEROGÊNEA (TiO₂/UV) DE ÁCIDO FÓRMICO UTILIZADO NA PRODUÇÃO DE MEMBRANAS POLIMÉRICAS

Trabalho de Conclusão de Curso (TCC) apresentado a Coordenação do Curso de Engenharia Sanitária e Ambiental da Universidade Estadual da Paraíba, como requisito parcial à obtenção do título de Bacharel em Engenharia Sanitária e Ambiental.

Aprovado em: **23/09/2021**.
Nota: **10,0 (DEZ)**

BANCA EXAMINADORA



Prof. Dr. Carlos Antônio Pereira de Lima (Orientador)
Universidade Estadual da Paraíba (UEPB)



Prof.^a Dra. Keila Machado de Medeiros (Examinador Externo)
Universidade Federal do Recôncavo da Bahia (UFRB)



Prof.^a Dra. Geralda Gilvânia Cavalcante (Examinador Interno)
Universidade Estadual da Paraíba (UEPB)

CAMPINA GRANDE – PB
2021

À Deus que iluminou meu caminho ao longo
dessa jornada. A minha família por toda
dedicação, incentivo e amor, sendo
fundamental para a concretização desse sonho.

AGRADECIMENTOS

À Deus que sempre presente me guiou para os melhores caminhos.

Aos meus pais, Cícera Eliane Barbosa e Severino Ramos da Silva, que nunca mediram esforços para me ver feliz e realizada. Serei eternamente grata por todo amor, dedicação e confiança depositada em mim.

A meus irmãos e a todos os familiares que sempre acreditaram em mim e se fizeram presente durante essa conquista.

Tia Lita e Tia Zeza (*in memoriam*) que sempre acompanharam minhas conquistas, torciam por elas e que nunca duvidaram que eu conseguiria mais essa.

Ao meu noivo, Rayan Hercuhergues, por todo apoio, confiança, dedicação, amor e incentivo, dando-me força pra chegar até aqui. Agradeço por todas as palavras que me encorajavam a ir mais longe, por estar sempre torcendo por mim e comemorando as minhas conquistas ao longo desses anos. Sem você tudo seria mais difícil.

Aos meus colegas do curso de Engenharia Sanitária e Ambiental por todos os momentos compartilhados, sejam eles de alegrias, tristezas e ansiedades, vocês foram essenciais nessa caminhada. Em especial a Gabriel, Karyna, Allisson e Marcelo que estiveram sempre presente durante os anos de graduação e principalmente nessa fase final.

A Aline, amiga de infância, que esteve sempre me apoiando, aguentando meus estresses, dividindo as alegrias e vibrando com todas as minhas conquistas.

Ao meu orientador, Carlos Antônio Pereira de Lima, por todos esses anos de apoio ao estudo, me dando a oportunidade de iniciar na área da pesquisa ao qual tive o prazer de participar por três anos. Agradeço por toda ajuda e incentivo.

Ao grupo GRUTAA por todo conhecimento partilhado, em especial as minhas companheiras Karol, Hanna e Bruna.

Todos vocês são parte dessa conquista.

“Não sobreveio a vocês tentação que não fosse comum aos homens. E Deus é fiel; ele não permitirá que vocês sejam tentados além do que podem suportar. Mas, quando forem tentados, ele mesmo providenciará um escape, para que o possam suportar.”

1 Coríntios 10:13

RESUMO

As membranas poliméricas desempenham importante papel nos processos de separação, se destacando no tratamento de água, pois apresentam importantes características como operação favoravelmente compacta e eficiente. Em contrapartida, a fabricação dessas membranas pela técnica de inversão de fases está longe de ser considerada um processo sustentável, porque sua produção gera um efluente contaminado, como por exemplo o ácido fórmico (AF), que é tóxico mesmo em pequenas quantidades. Contaminantes orgânicos em águas residuais tornaram-se um dos problemas ambientais mais sérios devido à sua toxicidade e persistência, dessa forma, é necessário a utilização de tecnologias avançadas para tratamento do efluente, como os processos oxidativos avançados (POA's). Logo o presente estudo tem como objetivo avaliar o uso do processo fotocatalítico heterogêneo (TiO_2/UV) no tratamento de efluente contaminado com AF que é gerado na produção de membranas poliméricas. As partículas de TiO_2 foram caracterizadas por análise granulométrica e textural, microscopia eletrônica de varredura (MEV), espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) e difração de raios X (DRX). O efluente foi caracterizado pelo teor de AF e a demanda química de oxigênio (DQO). De acordo com as caracterizações realizadas pelas análises granulométrica e textural, pelo MEV, FTIR e DRX ficou constatado que o semicondutor TiO_2 apresentou características físicas, químicas e intrínsecas importantes e necessárias para ser aplicado em processos fotocatalíticos. Nas análises físico-químicas, foram obtidos $1.993,13 \text{ mg O}_2.\text{L}^{-1}$ para a DQO e $106,45 \text{ mmol.L}^{-1}$ de teor de AF para o efluente inicial. Os ensaios cinéticos foram realizados seguindo o planejamento experimental e os dados cinéticos foram ajustados ao modelo de pseudo-primeira ordem. O tratamento só pela radiação UV também foi realizado, apresentando uma baixa degradação do AF, enquanto que a técnica com TiO_2/UV chegou a degradar de 88,26% de AF e 79,44% de DQO, demonstrando ser um processo bastante promissor para degradação do AF presente no efluente gerado na produção de membranas poliméricas.

Palavras Chave: Fotocatálise Heterogênea, Ácido Fórmico, DQO, Dióxido de Titânio.

ABSTRACT

As polymeric membranes, they play an important role in separation processes, standing out in water treatment, as they present characteristics such as a favorably compact and efficient operation. On the other hand, the manufacture of these membranes using the phase inversion technique is far from being considered a sustainable process, because their production generates a contaminated effluent, such as formic acid (FA), which is toxic even in small quantities. Organic contaminants in wastewater have become one of the most serious environmental problems due to their toxicity and persistence, thus, it is necessary to use advanced technologies for effluent treatment, such as advanced oxidative processes (POA's). Therefore, this study aims to evaluate the use of the heterogeneous photocatalytic process (TiO_2/UV) in the treatment of effluent contaminated with FA that is generated in the production of polymeric membranes. TiO_2 particles were characterized by granulometric and textural analysis, scanning electron microscopy (SEM), Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) and X-ray diffraction (XRD). The effluent was characterized by FA content and chemical oxygen demand (COD). According to the characterizations performed by granulometric and textural analysis, by SEM, FTIR and DRX, it was found that the TiO_2 semiconductor presented important physical, chemical and intrinsic characteristics necessary to be applied in photocatalytic processes. In the physicochemical analyses, $1,993.13 \text{ mg O}_2\cdot\text{L}^{-1}$ were obtained for COD and $106.45 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ of FA content for the initial effluent. Kinetic assays were performed following the experimental design and kinetic data were fitted to the pseudo-first order model. The treatment only by UV radiation was also carried out, showing a low degradation of FA, while the technique with TiO_2/UV degraded 88.26% of FA and 79.44% of COD, proving to be a very promising process for degradation of the FA present in the effluent generated in the production of polymeric membranes.

Keywords: Heterogeneous Photocatalysis, Formic acid, COD, Titanium dioxide.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

FIGURA 1 - Representação esquemática das etapas envolvidas na formação de membranas por imersão em banho de não solvente.....	17
FIGURA 2 - Estrutura molecular do AF	18
FIGURA 3 - Esquema representativo da partícula de um semiconductor	20
FIGURA 4 - Estrutura molecular do TiO ₂	21
FIGURA 5 - Dióxido de Titânio (TiO ₂)	22
FIGURA 6 - Sistema experimental (a) Caixa de madeira (b) Interior da caixa	25
FIGURA 7 - Distribuição granulométrica do TiO ₂	29
FIGURA 8 - Fotomicrografia do TiO ₂ com aumentos de: (a) 5.000x, (b) 10.000x, (c) 15.000x, e (d) 20.000x.....	31
FIGURA 9 - Espectro de FTIR de TiO ₂	32
FIGURA 10 - Difratoograma DRX do TiO ₂	33
FIGURA 11 - Experimentos de fotólise com as 2 concentrações de ácido iniciais	35
FIGURA 12 - Decaimento da Concentração de AF	36
FIGURA 13 - Porcentagem de remoção do AF	37
FIGURA 14 - Transformação linear em $(C/C_0) = f(t)$ para concentração de 1,1 mmol.L ⁻¹	38
FIGURA 15 - Transformação linear em $(C/C_0) = f(t)$ para concentração de 2,2 mmol.L ⁻¹ ...	39
FIGURA 16 - Transformação linear em $(C/C_0) = f(t)$ para concentração de 1,1 mmol.L ⁻¹ ...	40
FIGURA 17 - Transformação linear em $(C/C_0) = f(t)$ para concentração de 2,2 mmol.L ⁻¹ ...	41
FIGURA 18 - Decaimento da carga de DQO.....	43

LISTA DE TABELAS

TABELA 1 - Parâmetros e métodos utilizados	24
TABELA 2 - Planejamento experimental	25
TABELA 3 - Análise textural do TiO ₂	30
TABELA 4 - Caracterização inicial das concentrações estabelecidas	34
TABELA 5 - Concentrações de AF.....	37
TABELA 6 - Parâmetros cinéticos na degradação do AF ocorrendo em um único estágio	39
TABELA 7 - Parâmetros cinéticos na degradação do AF ocorrendo em 2 estágios.....	41
TABELA 8 - Percentual de redução da DQO	43

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AF – Ácido Fórmico

BC – Banda de Condução

BV – Banda de Valência

CO₂ – Dióxido de Carbono

COT – Carbono Orgânico Total

DQO – Demanda Química de Oxigênio

DRX – Difração de Raios X

FTIR – Infravermelho com Transformada de Fourier

IUPAC – International Union of Pure and Applied Chemistry

KOH – Hidróxido de Potássio

L-H – Langmuir-Hinshelwood

MEV – Microscopia Eletrônica de Varredura

POA's – Processos Oxidativos Avançados

PSM – Processos de Separação por Membranas

pH – Potencial Hidrogeniônico

TiO₂ – Dióxido de Titânio

TiO₂/UV – Fotocatálise Heterogênea com Dióxido de Titânio/Radiação Ultravioleta

UEPB – Universidade Estadual da Paraíba

UFMG – Universidade Federal de Campina Grande

UV – Radiação Ultravioleta

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	13
2	OBJETIVOS	15
2.1	Objetivo Geral.....	15
2.2	Objetivos Específicos.....	15
3	FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA.....	16
3.1	Membranas.....	16
3.1.1	Processo de Separação de Membranas (PSM).....	16
3.1.2	Produção de Membranas	17
3.2	Ácido Fórmico (AF)	18
3.3	Processos Oxidativos Avançados (POA's).....	19
3.3.1	Fotocatálise Heterogênea (TiO ₂ /UV).....	19
3.3.2	Radiação Ultravioleta – UV	20
3.3.3	Fotocatalisador - Dioxido de Titânio (TiO ₂).....	21
4	METODOLOGIA	22
4.1	Caracterização do Fotocatalisador (TiO ₂).....	22
4.1.1	Análise Granulométrica	22
4.1.2	Análise Textural.....	23
4.1.3	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	23
4.1.4	Espectroscopia de Infravermelho Por Transformada de Fourier (FTIR).....	23
4.1.5	Difração de Raios X (DRX).....	23
4.2	Caracterização do Efluente	23
4.3	Sistema Experimental	24
4.4	Planejamento Experimental	25
4.5	Procedimento Experimental.....	25
4.6	Cinética de Degradação do Ácido.....	26
4.7	Remoção da Matéria Orgânica.....	28

5	RESULTADOS E DISCUSSÕES	29
5.1	Caracterização do TiO ₂	29
5.1.1	Análise Granulométrica	29
5.1.2	Análise Textural.....	30
5.1.3	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	31
5.1.4	Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)	32
5.1.5	Difração de Raios X (DRX).....	33
5.2	Caracterização do Efluente	34
5.3	Influência do Processo Fotolítico.....	35
5.4	Influência do Processo Fotocatalítico sobre o Ácido Fórmico	35
5.4.1	Cinética de Degradação do AF	38
5.5	Influência do Processo Fotocatalítico sobre a DQO	42
6	CONCLUSÕES	45
	REFERÊNCIAS	46

1 INTRODUÇÃO

A água é, sem dúvida, um recurso natural indispensável para a manutenção de todo tipo de vida existente no mundo todo. Contudo, no cenário atual a escassez hídrica é um problema que se tornou uma grande ameaça ao desenvolvimento sustentável, afetando vários setores da sociedade, pois resulta basicamente das difíceis condições de uso ou da falta de recursos disponíveis. Dessa forma, o Objetivo de Desenvolvimento Sustentável (ODS) 6, tem como meta até 2030, melhorar a qualidade da água, reduzindo assim a poluição, o despejo e minimizando a liberação de produtos químicos e materiais perigosos, para que haja uma redução das águas residuais não tratadas (BRASIL, 2019).

Nesse contexto as membranas são consideradas uma tecnologia sustentável de tratamento de água, apresentando importantes características como o baixo consumo de energia e operação convenientemente compacta. Em contrapartida a fabricação das membranas está longe de ser considerada um processo sustentável, mesmo que tenham aumentado a sustentabilidade dos processos químicos, sendo assim definidas como barreiras seletivas que operam como uma espécie de filtro capazes de promover separações que filtros comuns não conseguem (HABERT; BORGES; NÓBREGA, 2006; WANG et al., 2019).

As membranas poliméricas ganharam bastante destaque nos países desenvolvidos e estão se destacando no Brasil devido suas aplicações no saneamento de água. Para a produção dessas membranas é utilizada uma técnica chamada de inversão de fases, nessa técnica é utilizada diversos compostos orgânicos, dentre eles, o ácido fórmico. Durante o processo o composto orgânico mistura-se com a água formando quantidades significativas de efluente contaminado à medida que se obtêm as membranas, toda esta água presente no sistema gera uma descarga de efluentes considerável, que precisam passar por tratamentos adequados, eficientes, rápidos e economicamente viáveis (ARAÚJO et al., 2021).

De acordo com Razali et al. (2015) é fundamental o tratamento de efluentes gerados nos processos de produção de membranas, pois são considerados altamente prejudiciais ao meio ambiente devido entre outros fatores à elevada Demanda Química de Oxigênio (DQO), e presença de vários compostos químicos como ácidos orgânicos. Sendo assim, os efluentes provenientes da produção de membranas são considerados inadequados para serem lançados diretamente nos corpos hídricos.

Em função deste problema está se buscando o uso de processos de descontaminação de efluentes de difícil degradação, pois o desenvolvimento sustentável, inspira indústrias,

pesquisadores e empresários a adotar métodos econômicos, eficientes e ambientalmente benignos para o tratamento da água e efluentes (GOHIL; CHOUDHURY, 2019).

Neste aspecto destacam-se os Processos Oxidativos Avançados (POA's), que são processos limpos e não seletivos, podendo degradar inúmeras substâncias, independentes da presença de outras. Os POA's são processos oxidativos que utilizam vários radicais livres além do radical hidroxila, que podem ser o radical sulfato, o íon persulfato, o íon hipoclorito, entre outros, contudo o radical hidroxila ($\bullet\text{OH}$) é o mais utilizado. Esses radicais são altamente reativos e não seletivos sendo produzidos em quantidades suficientes para oxidar a maioria dos poluentes orgânicos presentes em diversos efluentes. Dessa forma, ao reagir com o oxigênio, dão início a uma série de reações de degradação resultando em espécies inertes, geralmente o CO_2 e H_2O (ARIMI, 2017).

Entre os POAs, pode-se citar o processo fotocatalítico heterogêneo (TiO_2/UV) que é caracterizado pela ativação de um fotocatalisador devido à ação da radiação ultravioleta (UV) em determinado comprimento de onda. A oxidação fotocatalítica utilizando dióxido de titânio (TiO_2) é um dos processos mais utilizados de oxidação avançada para degradação de poluentes orgânicos, sendo considerado um excelente catalisador capaz de mineralizar uma grande variedade de poluentes orgânicos (M'BRA et al., 2019).

Portanto, o efluente gerado pela produção de membranas poliméricas pela técnica de inversão de fases apresenta uma alta carga orgânica, composta de ácido fórmico (AF), sendo necessário tecnologia avançada para tratamento adequado do mesmo. Diante do exposto, o intuito desse estudo é aplicar a fotocatalise heterogênea (TiO_2/UV), técnica combinada entre um fotocatalisador e a radiação ultravioleta, para degradação do AF.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo Geral

Avaliar o uso do processo fotocatalítico heterogêneo (TiO_2/UV) no tratamento de efluente contaminado com ácido fórmico (AF) que é gerado na produção de membranas poliméricas.

2.2 Objetivos Específicos

- Caracterizar o TiO_2 para garantir que suas propriedades são adequadas para o tratamento do efluente;
- Caracterizar o efluente e realizar análises físico-químicas antes, durante e após o processo fotocatalítico;
- Monitorar a redução de AF durante o processo e avaliar a cinética de degradação;
- Verificar a eficiência do tratamento através do acompanhamento da Demanda Química de Oxigênio (DQO) resultantes.

3 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

3.1 Membranas

A tecnologia de membrana é a ciência e a engenharia dos processos de separação e recuperação na esfera ambiental. Neste contexto, têm sido usados em muitos tipos de métodos de separação relacionados à processos de tratamento de água e para a recuperação de alguns componentes químicos importantes, ajudando assim a minimizar a poluição ambiental, restando diversos contaminantes que pode ser de natureza física, química, biológica ou radiológica (GOHIL; CHOUDHURY, 2019).

Segundo Kunz e Mukhtar (2016) de acordo com a composição química da membrana, ela pode ser dividida em inorgânica e em categorias orgânicas. Com base em sua morfologia, as membranas são geralmente classificadas como densas ou porosas (simétricas ou assimétricas). Para membranas densas, o transporte de uma substância se dá por dissolução e difusão e com as membranas porosas o transporte acontece por troca contínua de fase fluida.

3.1.1 Processo de Separação de Membranas (PSM)

Os processos de separação por membranas (PSM) tornaram-se técnicas de separação bem estabelecidas na indústria em consequência de suas vantagens diante dos processos convencionais de separação, como economia de energia, alta seletividade, modularidade e facilidade de escalonamento (CADORE, 2019).

Os PSM são utilizados há décadas em várias áreas da indústria mundial, devido a sua capacidade, pois é capaz de substituir os processos clássicos utilizados na indústria química, farmacêutica, alimentícia, médica, têxtil e tratamentos de água. As membranas poliméricas disponíveis comercialmente apresentam um número elevado quando comparado com os outros materiais, devido principalmente ao seu baixo custo (FERREIRA et al., 2021).

Sendo geralmente considerados uma tecnologia verde os processos de separação por membranas apresentam características bem definidas como operação compacta e eficiente. Diante o exposto, as aplicações de tratamento de águas residuais estão entre os aspectos mais úteis e atualmente mais ativos da tecnologia de membrana (DHINESHKUMAR; RAMASAMY, 2017).

3.1.2 Produção de Membranas

Atualmente, a inversão de fases é o método que mais está sendo usado para obter membranas poliméricas, pois é baseado no mecanismo da separação de fases das soluções do polímero, obtendo assim membranas porosas (KAHRS et al., 2019).

A inversão de fases, como representada na Figura 1, consiste no método em que um polímero é dissolvido em um solvente adequado e a solução é espalhada em uma placa de vidro como um filme fino de espessura uniforme. A desestabilização da solução polimérica dá início ao processo, que acontece pela precipitação em um banho de não-solvente para o polímero, nesse caso foi utilizado a água. A solução se torna termodinamicamente instável e tende a se separar em pelo menos duas fases líquidas sendo consideradas como rica e pobre em polímero, a fase rica dá origem à estrutura, e a fase pobre dá origem aos poros, assim formando a membrana. A precipitação do polímero e estabilização da solução dão origem a membrana (HABERT; BORGES; NÓBREGA, 2006).

FIGURA 1 - Representação esquemática das etapas envolvidas na formação de membranas por imersão em banho de não solvente



Fonte: Adaptado de HABERT; BORGES; NÓBREGA, 2006.

As membranas obtidas por inversão de fases são usadas com uma ampla variedade de morfologia e em muitas aplicações como a microfiltração, ultrafiltração, osmose inversa e como suporte para membranas compósitas (BELLINCANTA et al., 2011). De acordo com Ferreira et al. (2017) a eficiência e aplicação das membranas vai depender da morfologia que se apresenta e da natureza do material constituinte.

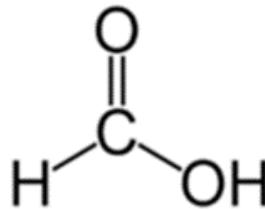
No processo de produção das membranas é utilizado um solvente orgânico que passa para a fase aquosa gerando um grande volume de água contaminada, sem condições de serem

descartados diretamente nos corpos receptores de água. O ácido fórmico é um dos solventes que pode ser utilizado na obtenção de membranas de poliamidas. Dessa forma, as tecnologias de tratamento convencionais de efluentes existentes não são econômicas e não podem tratar efluentes residuais apresentando resultados significativos devido à natureza persistente dos compostos orgânicos utilizados na produção das membranas (WANG et al., 2019). Nesse contexto, os POAs têm merecido especial atenção, se destacando o processo fotocatalítico heterogêneo.

3.2 Ácido Fórmico (AF)

O ácido fórmico (AF) é um ácido orgânico que possui fórmula química CH_2O_2 e massa molar de $46,03 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$. Sua nomenclatura oficial é ácido metanoico, pertencendo ao grupo dos ácidos monocarboxílicos cuja fórmula estrutural está representada na Figura 2.

FIGURA 2 - Estrutura molecular do AF



Conforme Çelebican, İnci e Baylan (2019) é necessário destacar que altas concentrações de ácido fórmico são corrosivos e o contato da pele com o AF pode causar dor, queimaduras e úlceras, relacionando esse problema as questões ambientais fica evidente a necessidade de remover o ácido fórmico dos efluentes.

A água contendo uma alta concentração de AF obtida pelo processo de produção das membranas poliméricas pela técnica de inversão de fases pode ser reaproveitada como o banho de precipitação, mas altera de forma significativa a quantidade e o tamanho dos poros na superfície e seção transversal dessas membranas. Portanto, para reutilizar essa água, é interessante que a mesma contenha até 30% de ácido fórmico no banho de precipitação, para que as membranas obtidas possuam morfologia e microestrutura adequada para serem utilizadas em processos de microfiltração (FERREIRA et al., 2017).

3.3 Processos Oxidativos Avançados (POA's)

Os Processos Oxidativos Avançados (POAs) têm se destacado na pesquisa e desenvolvimento de tecnologias de tratamento de águas residuais, por se tratar de métodos eficientes que reduzem os impactos ambientais. A eficácia dos POAs depende da geração de radicais livres reativos, sendo o mais importante o radical hidroxila ($\text{HO}\bullet$). Estes processos têm sido aplicados com êxito para a remoção ou a degradação de poluentes recalcitrantes (ARAÚJO et al., 2016).

A fotocatalise é uma técnica promissora para a remediação e limpeza do meio ambiente e a pesquisa nessa área têm sido extensivamente estudadas nas últimas três décadas (DIAS et al., 2018). Dentro do grupo de POA's destaca-se o processo fotocatalítico heterogêneo com a utilização do dióxido de titânio (TiO_2) que é geralmente aplicado para o tratamento de águas residuais contendo contaminantes orgânicos, tendo como finalidade a reutilização devido à sua capacidade de alcançar a mineralização completa dos compostos em condições específicas, como a temperatura ambiente e pressão (ZANGENEH et al., 2015).

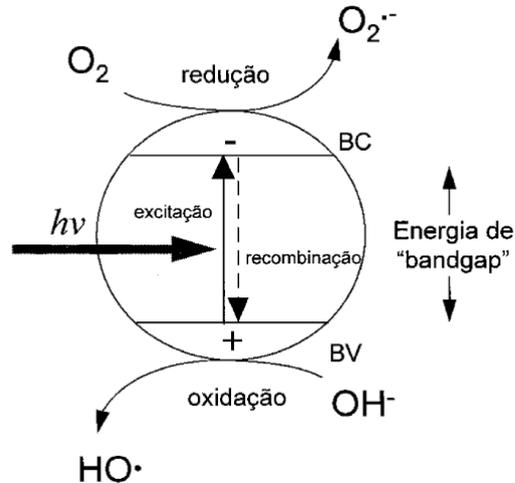
3.3.1 Fotocatalise Heterogênea (TiO_2/UV)

Os sistemas oxidativos heterogêneos se caracterizam pela presença de um semicondutor que faz com que a velocidade de reação aumente. Uma das principais vantagens desse sistema é a capacidade de mineralizar, sem seletividade, a maioria dos compostos orgânicos (M'BRA et al., 2019). Esse processo tem sido bastante estudado devido sua grande capacidade de oxidação da matéria orgânica, principalmente em escala de bancada.

A fotocatalise heterogênea é caracterizada por criar sítios oxidantes e redutores capazes de catalisar reações químicas, que podem ser utilizadas no tratamento de espécies contaminantes e efluentes industriais. A despoluição dá-se por meio da oxidação da matéria orgânica que pode ser decomposta até CO_2 e H_2O (BRITO; SILVA, 2012).

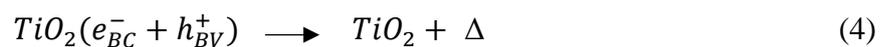
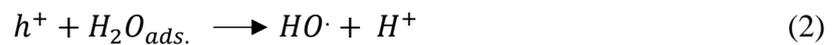
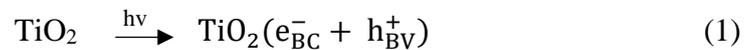
O princípio da fotocatalise heterogênea envolve a ativação de um semicondutor, geralmente TiO_2 , por luz solar ou artificial, na faixa de comprimento de onda UV. O semicondutor é caracterizado por duas regiões energéticas: a banda de valência (BV) e a banda de condução (BC) sendo a região entre elas chamada de "bandgap", sendo considerada uma fase de transição, pois é onde os elétrons passam de uma banda a outra (da menor para a maior energia) (NOGUEIRA; JARDIM, 1998). Na figura 3 é apresentada uma representação esquemática do processo de ativação da partícula do semicondutor envolvido na fotocatalise heterogênea:

FIGURA 3 - Esquema representativo da partícula de um semiconductor



Fonte: Nogueira e Jardim (1998).

Ainda de acordo com Nogueira e Jardim (1998) a eficiência da fotocatalise depende da competição entre o processo em que o elétron é retirado da superfície do semicondutor e o processo de recombinação do par elétron/lacuna o que consiste na liberação de calor, essa liberação de calor está representada na Equação (4):



Entretanto, a utilização de nanopartículas de TiO_2 em suspensão é um problema para a recuperação do fotocatalisador após o tratamento fotocatalítico. Para resolver essa questão, vários sistemas de fotocatalise que utilizam o TiO_2 foram desenvolvidos para que fosse possível sua recuperação (M'BRA et al., 2019).

3.3.2 Radiação Ultravioleta – UV

Os processos oxidativos podem ser realizados apenas com a presença da radiação ultravioleta (UV), sendo assim chamados de processos fotolíticos. A fotólise direta é quando ocorre a transformação de um composto em consequência de sua própria absorção de luz (ARDILA et al., 2019).

Na fotocatalise a ativação do fotocatalisador pode acontecer com a presença da luz UV (ultravioleta) em determinado comprimento de onda, levando a geração de sítios oxidativos que são capazes de catalisar reações químicas. De acordo com Friedmann et al. (2016) a luz para ativação do fotocatalisador precisa ter energia maior que a da região de bandgap, isto é, a energia entre a BV (onde os elétrons estão ligados a átomos individuais) e a BC (onde os elétrons estão livres para se mover na rede atômica do material). A radiação UV é a mais energética, conseguindo facilmente produzir reações fotoquímicas.

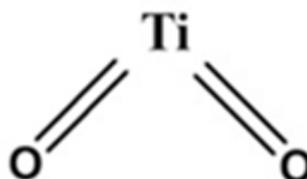
3.3.3 Fotocatalisador - Dioxido de Titânio (TiO₂)

Um fotocatalisador consiste em um determinado composto químico que não altera a composição de uma reação, nem possui relação estequiométrica com os compostos gerados na mesma. Na maioria dos estudos o fotocatalisador utilizado é composto contendo óxido, como é o caso do dióxido de titânio. O TiO₂ se encontra no estado sólido, podendo ser usado para várias aplicações, pois é resistente a fotocorrosão, abundante, tem baixo custo, não é tóxico, fotoquímica e quimicamente estável em uma ampla faixa de pH (SOARES; ALVES, 2018).

A utilização do dióxido de titânio nos processos de fotocatalise tem sido extensivamente estudado devido as suas propriedades fotocatalíticas e sua elevada sensibilidade a luz, podendo ser apresentado em três fases: anátase, rutilo ou brookita, de acordo com as fases cristalinas. As fases anátase e rutilo são as mais estudadas pois possuem uma maior reatividade quando utilizados em processos de fotocatalise (TERAN, 2014; SOUZA, 2019).

A vantagem da utilização do TiO₂ sobre os processos de fotólise é que o fotocatalisador acelera a destruição da matéria orgânica indesejável, visto que a fotólise direta geralmente tem uma eficácia mais baixa (MENA; REY; BELTRÁN, 2018). No entanto, segundo De Lima et al. (2020) a quantidade de TiO₂ utilizada não deve ser muito elevada, pois quantidades excessivas podem diminuir a absorção de radiação UV e isso acarreta na redução da eficiência do sistema estudado. O TiO₂ apresenta a seguinte estrutura molecular mostrada na Figura 4.

FIGURA 4 - Estrutura molecular do TiO₂



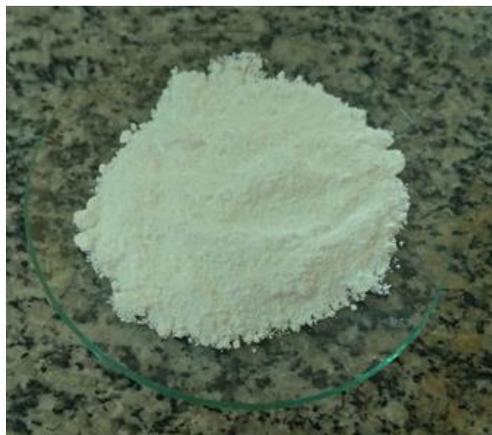
4 METODOLOGIA

Os experimentos foram realizados nas dependências do Laboratório de Pesquisa em Ciências Ambientais (LAPECA) do Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental do Centro de Ciências e Tecnologia da Universidade Estadual da Paraíba (UEPB) - Campus I em parceria com os laboratórios da Unidade Acadêmica de Engenharia de Materiais – UAEMa do Centro de Ciências e Tecnologia da Universidade Federal de Campina Grande (UFCG), ambas localizadas no bairro de Bodocongó na cidade de Campina Grande – PB.

4.1 Caracterização do Fotocatalisador (TiO₂)

A caracterização do TiO₂ comercial (Degussa P25), Figura 5, é necessária para que sejam comprovadas que suas características físicas, químicas, estruturais, intrínsecas e eficiência estão preservadas e adequadas para a aplicação da fotocatalise heterogênea no tratamento do efluente em questão. O TiO₂ utilizado se apresenta na forma de um pó fino (uma mistura de duas fases, 70% anatase e 30% rutilo). Todas as análises de caracterização do TiO₂ foram realizadas nos laboratórios pertencentes a UFCG.

FIGURA 5 - Dióxido de Titânio (TiO₂)



Fonte: Acervo Pessoal (2021).

4.1.1 Análise Granulométrica

A análise granulométrica foi realizada em um Mastersizer 2000 de instrumentos de Malvern, Instruments Ltda. (Malvern, Reino Unido), neste método foi combinada a relação proporcional entre difração a laser, a concentração e o tamanho das partículas.

4.1.2 Análise Textural

As características texturais analisadas foram área superficial, volume de poros e diâmetro médio de poros sendo determinados por meio da técnica de adsorção/dessorção de N_2 , para isso foi utilizado um analisador de textura modelo Quantachrome Nova 3200e. A área superficial específica (S_{BET}) foi determinada pelo método BET desenvolvido por Stephen Brunauer, Paul Hugh Emmett e Edward Teller, e o volume de poros (V_p) e diâmetro médio de poros (D_p) que foram calculados pelo método BJH que foi descrito por Barrett-Joyner-Halenda.

4.1.3 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

As fotomicrografias da morfologia do TiO_2 foram obtidas por microscopia eletrônica de varredura (MEV), que são necessárias para estudar a microestrutura do TiO_2 , identificando o tamanho, o formato e a quantidade de aglomerados das partículas. Para isso foi utilizado o equipamento de marca TESCAN, modelo VEGA3 e operando a tensão de 20 kV.

4.1.4 Espectroscopia de Infravermelho Por Transformada de Fourier (FTIR)

O FTIR do TiO_2 foi obtido pelo espectrômetro modelo 400 FTIR/FT-NIR da marca Perkin Elmer, com varredura de 4000 a 400 cm^{-1} .

4.1.5 Difração de Raios X (DRX)

O TiO_2 foi analisado à temperatura ambiente na análise de DRX, no equipamento Shimadzu XDR-6000 (Tóquio, Japão), usando radiação $K\alpha$ de cobre ($\lambda = 1,541 \text{ \AA}$), 40 kV de tensão, corrente de 30 mA, varredura de 2 a 75 com uma taxa de varredura de 2 min^{-1} .

4.2 Caracterização do Efluente

Para o estudo o efluente utilizado foi proveniente do Laboratório de Desenvolvimento de Membranas da Universidade Federal de Campina Grande (UFCG). As análises referentes ao efluente foram realizadas no LAPECA.

Sendo caracterizado pelo teor de AF contido no efluente proveniente da obtenção da membrana, pela DQO e pela medição do potencial hidrogeniônico (pH), as metodologias utilizadas foram dispostas na Tabela 1 a seguir:

TABELA 1 - Parâmetros e métodos utilizados

Parâmetro	Unidade	Método/Equipamento
pH	Adimensional	pHmetro
AF	mmol.L ⁻¹	Titulométrico
DQO	mg O ₂ .L ⁻¹	Refluxo fechado

Variações nos valores de pH podem ocasionar em alterações na interface semicondutor/líquido, levando a modificações dos potenciais redox e das propriedades de adsorção e dessorção do catalisador. Para a determinação do pH foi utilizado o equipamento pH-metro Tec 3-MP fabricado pela Tecnal.

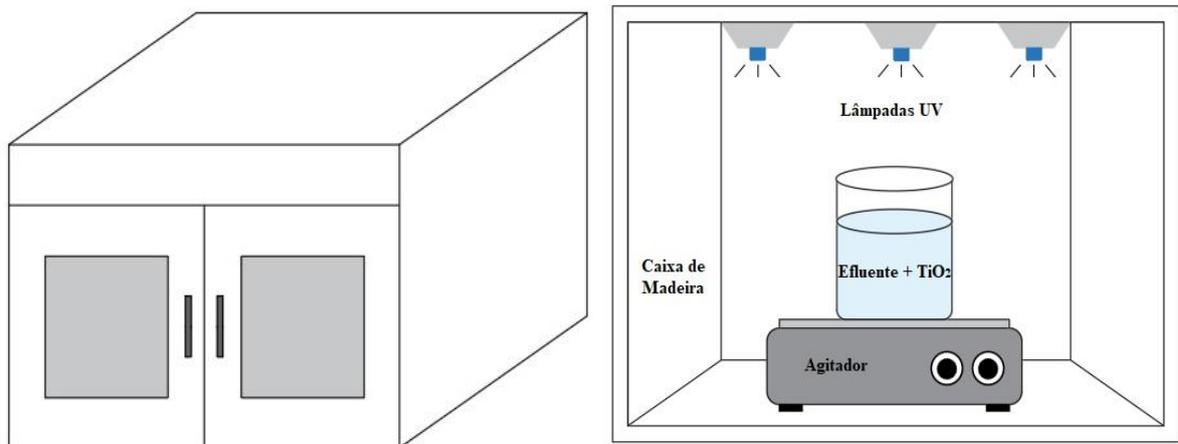
A determinação do teor de ácido aconteceu por método titulométrico com utilização do hidróxido de potássio (KOH) como titulante e da fenolftaleína como indicador. O KOH foi previamente padronizado para que fosse possível calcular a concentração real da solução.

A DQO é uma medição de extrema relevância para o tratamento de efluentes, pois é uma medida indireta da quantidade de matéria orgânica presente, com esta determinação, é possível medir virtualmente todos os compostos orgânicos que podem ser remanescentes do tratamento fotocatalítico. A determinação da DQO aconteceu em equipamento de refluxo fechado (bloco digestor), durante 120 minutos sob aquecimento de 150°C, esse procedimento consiste na oxidação da matéria orgânica utilizando dicromato de potássio (K₂Cr₂O₇) remanescente como oxidante, que ocorre na presença de ácido sulfúrico (H₂SO₄) e de íons de prata como catalisador.

4.3 Sistema Experimental

O sistema experimental compreende de uma câmara fotocatalítica fechada, tipo tanque. Que consiste em uma caixa de madeira tipo MDF, com dimensões de 70 x 50 x 40 cm e uma espessura aproximada de 2,0 cm, possuindo em sua parte frontal, duas aberturas, para placas de vidro com espessura de aproximadamente de 0,5 cm, ilustrada na Figura 6 (a). No interior da caixa fica situado três lâmpadas germicidas de 15 W cada (Philips) que emitem radiações ultravioleta (UV) no comprimento de onda de 254 nm, na parte superior, já na parte inferior fica localizado o agitador magnético para homogeneização do efluente contido no reator (becker de vidro), como mostrado na Figura 6 (b).

FIGURA 6 - Sistema experimental (a) Caixa de madeira (b) Interior da caixa



Fonte: Elaborado pelo Autor (2021).

4.4 Planejamento Experimental

Com o objetivo de aperfeiçoar o processo da fotocatalise heterogênea no tratamento de efluentes gerados na produção de membranas poliméricas, foi realizado um planejamento experimental com dois fatores e dois níveis 2^2 com dois pontos centrais para o TiO_2 no qual se obteve 6 experimentos a serem realizados. Sendo definidos a carga de TiO_2 baixo, (0,1), médio (0,3) e alto (0,5) % m/m e concentração de AF inicial de (1,1) e (2,2) mmol.L^{-1} .

O planejamento experimental consiste em analisar a degradação do efluente frente à influência dos parâmetros: carga do fotocatalisador e concentração inicial do AF. Na Tabela 2 é apresentada a matriz experimental utilizada nesta pesquisa.

TABELA 2 - Planejamento experimental

Parâmetros	Tratamento					
	Exp 1	Exp 2	Exp 3	Exp 4	Exp 5	Exp 6
Carga de TiO_2 (%)	0,1	0,5	0,3	0,3	0,1	0,5
Concentração Inicial do AF (mmol.L^{-1})	1,1	1,1	1,1	2,2	2,2	2,2

4.5 Procedimento Experimental

Os experimentos foram realizados na câmara fotocatalítica já mostrada, com fonte luminosa que totalizava 45 W de potência nominal. Os experimentos continham volume final de 1000 mL com concentração inicial de acordo com a matriz experimental, que foram conduzidos em duas etapas: primeira, com radiação UV e ausência de catalisadores (fotólise),

e uma segunda, com radiação UV e a presença do fotocatalisador (TiO₂). Os experimentos de fotólise foram realizados a fim de identificar a degradação do AF sobre a influência somente da radiação.

O TiO₂ foi utilizado em quantidades variáveis de 0,1%, 0,3% e 0,5% e considerado as 2 concentrações de efluente inicial. Os experimentos foram realizados seguindo o planejamento experimental, objetivando obter respostas.

O efluente permaneceu no reator sob constante agitação durante 4 horas e 30 minutos, nos primeiros 30 minutos o efluente foi mantido no escuro (sem exposição à radiação) e em seguida o efluente foi exposto a radiação, por um período de 4 horas. Durante o processo, foram retiradas a cada 30 minutos uma amostra contendo 50 mL, também foi retirada uma amostra bruta (sem a presença do fotocatalisador).

Os primeiros 30 minutos sem exposição à radiação foi necessário para alcançar o equilíbrio de adsorção/dessorção do AF presente no efluente. Os estudos de equilíbrio de adsorção foram realizados no período de contato do TiO₂ com o efluente na ausência de radiação.

Ao final de cada experimento, as amostras que tinham a presença do fotocatalisador foram centrifugadas, em equipamento centrífuga fabricado no Brasil, tipo Fanem Excelsa II 206BL, com uma velocidade de rotação de 4000 rpm por 30 minutos para que houvesse a sedimentação dos sólidos em suspensão. Com o material sobrenadante foi realizado a caracterização físico-química das amostras para o acompanhamento da taxa de variação da DQO e da concentração de AF, de acordo com os parâmetros estudados como a concentração inicial do efluente e a carga do fotocatalisador.

4.6 Cinética de Degradação do Ácido

Nos processos de fotocatalise heterogênea o modelo de Langmuir-Hinshelwood (L-H) considera a reação entre duas espécies adsorvidas sobre o catalisador (adsorvatos), esse modelo apresenta cinética de ordem variável, podendo ser de ordem zero e primeira ordem dependendo da concentração (RUIZ et al., 2009). A degradação fotocatalítica do AF obedece a pseudo-primeira ordem de cinética através do modelo modificado de (L-H), pois o efluente foi analisado em concentração baixa, dada pela Equação (5):

$$r = -\frac{dC}{dt} = \frac{k_r \cdot k_a \cdot C}{1 + k_a \cdot C} \quad (5)$$

Onde, r ($\text{mmol L}^{-1} \text{ min}^{-1}$), kr ($\text{mmol L}^{-1} \text{ min}^{-1}$), ka (L mmol^{-1}), C (mmol L^{-1}) e t (minutos) são a taxa de reação, constante de taxa de reação, constante de adsorção, concentração de reagente e tempo de irradiação, respectivamente (SANCHEZ; RIVERO; ORTIZ; 2011; SOLTANI; ENTEZARI, 2013; PAPOUTSAKIS et al., 2015; PETER et al., 2017). Para a baixa concentração inicial de ácido, a expressão da taxa (Equação (5)) pode ser escrita na forma da Equação (6):

$$r = -\frac{dC}{dt} = k_r \cdot k_a \cdot C = K \cdot C \quad (6)$$

Onde, K é a constante de taxa de pseudo-primeira ordem, que integrando a Equação (6) com o limite de $C = C_0$ em $t = 0$, muda para a Equação (7):

$$\ln\left(\frac{C}{C_0}\right) = -k \cdot t \quad (7)$$

Onde, C (mmol.L^{-1}) é a concentração no tempo t (minutos) e C_0 (mmol.L^{-1}) é a concentração inicial. Com isso, foram obtidos a constante cinética de velocidade (k), o coeficiente de determinação linear (R^2) e o tempo de meia vida ($t_{1/2}$) (AQUINO et al., 2019).

O gráfico de $\ln(C/C_0)$ versus t para todas as concentrações deve ser linear e os valores de k podem ser obtidos diretamente através de sua inclinação. Para avaliar a taxa de reação da cinética de primeira ordem uma das indicações mais utilizadas é o cálculo da reação do tempo de meia-vida. Visto que é o tempo necessário para reduzir, nestas condições, a concentração do substrato a sua metade. O tempo de meia-vida ($t_{1/2}$) é dado em minutos e foi calculado pela Equação (8):

$$t_{1/2} = \frac{\ln(2)}{k} \quad (8)$$

4.7 Remoção da Matéria Orgânica

A eficiência de remoção da matéria orgânica a um tempo de reação t (minutos) foi calculada conforme a Equação (9):

$$R = \frac{DQO_i - DQO_f}{DQO_i} \times 100 \quad (9)$$

Onde, R (%) é a porcentagem reduzida pelo processo, DQO_i ($\text{mgO}_2\cdot\text{L}^{-1}$) é a concentração inicial de matéria orgânica e a DQO_f ($\text{mg O}_2\cdot\text{L}^{-1}$) é a concentração final de matéria orgânica.

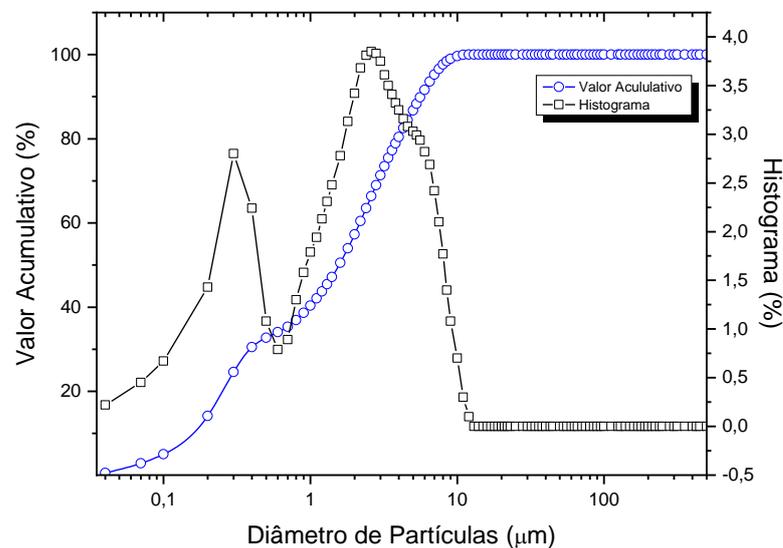
5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 Caracterização do TiO₂

5.1.1 Análise Granulométrica

O conhecimento sobre a distribuição granulométrica se fez necessário, pois há influência significativa na microestrutura, afetando a densidade e as propriedades do TiO₂, o que torna a análise granulométrica de suma importância para a eficiência do processo fotocatalítico. Na figura 7 é possível observar a distribuição granulométrica e o diâmetro médio das partículas de TiO₂.

FIGURA 7 - Distribuição granulométrica do TiO₂



Foi observado que a faixa de distribuição de tamanho das partículas se estende de 0,04 µm a cerca de 10 µm. Sendo que cerca de 57,35% em massa das partículas acumuladas apresentam tamanhos menores que 2 µm. É importante destacar que quanto mais estreita for a distribuição apresentada pela curva do diâmetro das partículas, maior será a homogeneidade em relação à distribuição, tamanho e geometria dessas partículas. Além disso, foi obtido um $d_{10} = 10\%$ das partículas com diâmetros inferiores a 0,15 µm, um $d_{50} = 50\%$ das partículas com diâmetros inferiores a 1,57 µm e um $d_{90} = 90\%$ das partículas com diâmetros inferiores a 5,64 µm, esses resultados estão de acordo com Joseph e Mathew, 2014.

5.1.2 Análise Textural

A determinação da área superficial específica, do volume e do diâmetro médio de poros dos catalisadores é importante, uma vez que esses parâmetros estão relacionados com a acessibilidade à superfície cataliticamente ativa, essa área superficial específica está intimamente relacionada com o volume e o diâmetro do poro (OLIVEIRA, 2017). Os valores de área superficial específica, volume e diâmetro de poros do TiO₂ estão ilustrados na Tabela 3.

TABELA 3 - Análise textural do TiO₂

Análise textural	TiO ₂
Área superficial específica (S_{BET}) ($m^2 \cdot g^{-1}$)	39,14
Volume de poros (V_p) ($cm^3 \cdot g^{-1}$)	0,034
Diâmetro médio de poros (D_p) (nm)	2,26

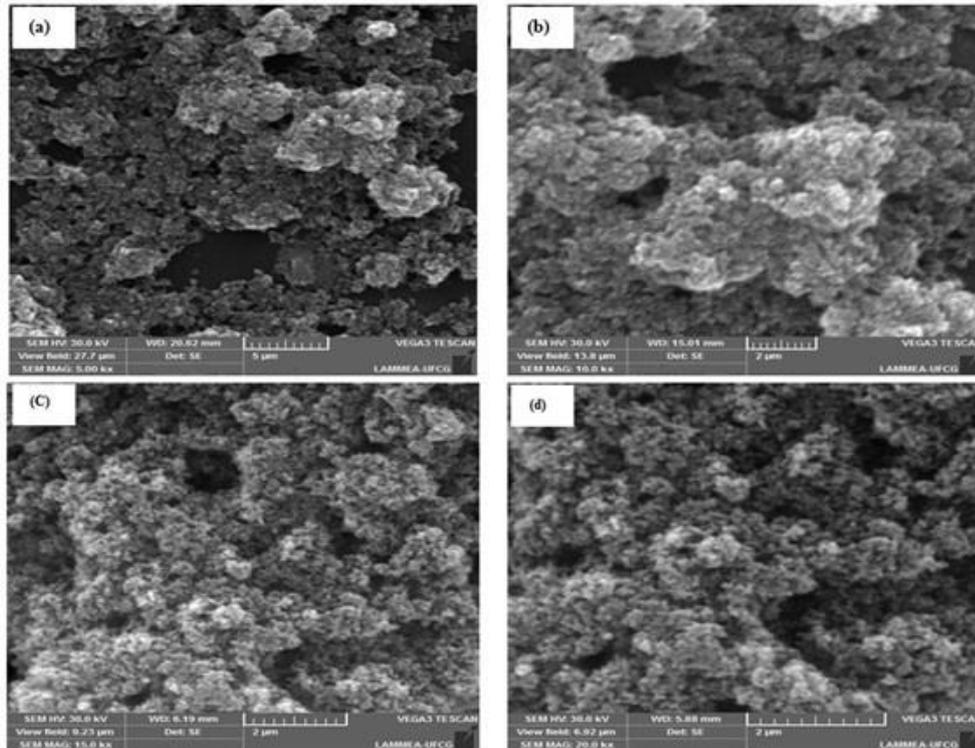
Na Tabela 3 o S_{BET} obtido foi de 39,14 $m^2 \cdot g^{-1}$, sendo considerado um elevado valor de área superficial que é favorável para melhorar a atividade catalítica, sendo a mesma resultante de partículas de pequenas dimensões ou estrutura porosa (VAKROS, 2020). A atividade fotocatalítica do TiO₂ depende de um grande número de parâmetros, incluindo a estrutura cristalina, a relação entre as fases anatase e rutilo, o tamanho da partícula, a área superficial específica e o tamanho médio dos poros (BESSERGENEV et al., 2015).

O método BJH fornece informação sobre a distribuição de mesoporos do material, mais conhecida como mesoporosidade que está relacionada à presença de cavidades, canais ou interstícios, capazes de interagir com átomos, íons, moléculas e nanopartículas, tornando-se de grande importância em aplicações fotocatalíticas, pois proporciona maior acesso aos sítios ativos. Ainda na Tabela 2 o resultado obtido foi de $V_p = 0,034 \text{ cm}^3 \cdot g^{-1}$ e $D_p = 2,26 \text{ nm}$ que pode ser classificado como um material com estrutura mesoporosa, apresentando largura dos poros na faixa de 2-50 nm, segundo a classificação da IUPAC, ocorrendo o preenchimento dos poros por: condensação de poros, que reflete uma transição de fase gás-líquido de primeira ordem (ŠIHOR et al., 2020).

5.1.3 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Para estudar a microestrutura do TiO_2 , identificando o tamanho, o formato e a aglomeração de partículas foram obtidos as fotomicrografias pela microscopia eletrônica de varredura (MEV), como ilustrado na figura 8:

FIGURA 8 - Fotomicrografia do TiO_2 com aumentos de: (a) 5.000x, (b) 10.000x, (c) 15.000x, e (d) 20.000x



Com isso, a Figura 8 contém os aumentos das partículas do fotocatalisador estudado, a partir desses aumentos fica mais evidente uma estrutura microporosa na sua superfície e entre as partículas de TiO_2 . Portanto, para a Figura 8 (a) e (b) os aumentos são de, 5.000x e 10.000x, respectivamente, nota-se amostras com variação morfológica na sua superfície, apresentando grandes aglomerados de partículas de tamanhos diferentes, sem formatos definidos e com pouca distribuição. Ainda na Figura 8 (c) e (d), foi possível observar que os aumentos de, 15.000x e 20.000x, respectivamente, que promoveram a formação de uma estrutura morfológica com partículas de formato esférico e distribuídas uniformemente.

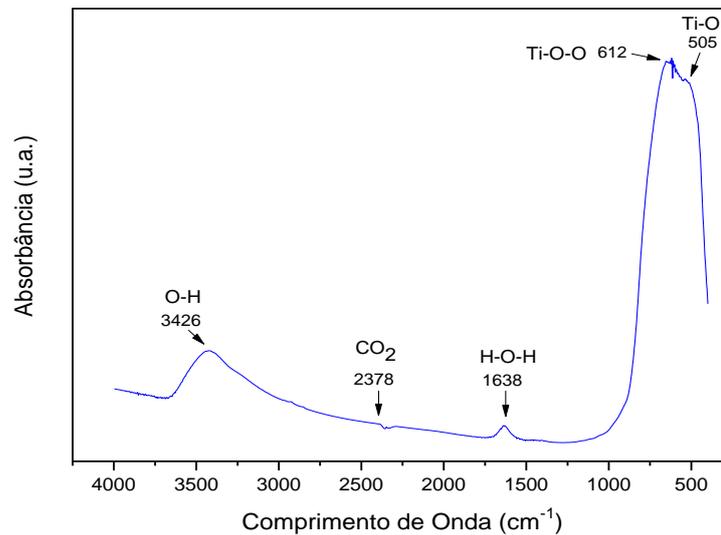
Conforme Vishwanath et al. (2017) o grau de aglomeração das partículas de TiO_2 depende de alguns fatores como o pH da suspensão, a força iônica, o tamanho e a concentração das partículas. Dessa forma, com os resultados obtidos para a microestrutura das partículas de TiO_2 , foi constatado que a sua aplicação no processo fotocatalítico é favorável,

pois muitos fatores têm uma influência significativa sobre o desempenho, incluindo o tamanho, área superficial específica, volume de poros, estrutura de poros, fase de cristal e os aspectos em que a superfície está exposta (CHEN et al., 2010).

5.1.4 Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)

A espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) é realizada para que haja a identificação da estrutura, da composição e da morfologia de fase das bandas características do TiO_2 , os resultados dessa análise podem ser vistos na Figura 9, em que a medição dos espectros foi realizada na região $4000\text{-}500\text{ cm}^{-1}$.

FIGURA 9 - Espectro de FTIR de TiO_2

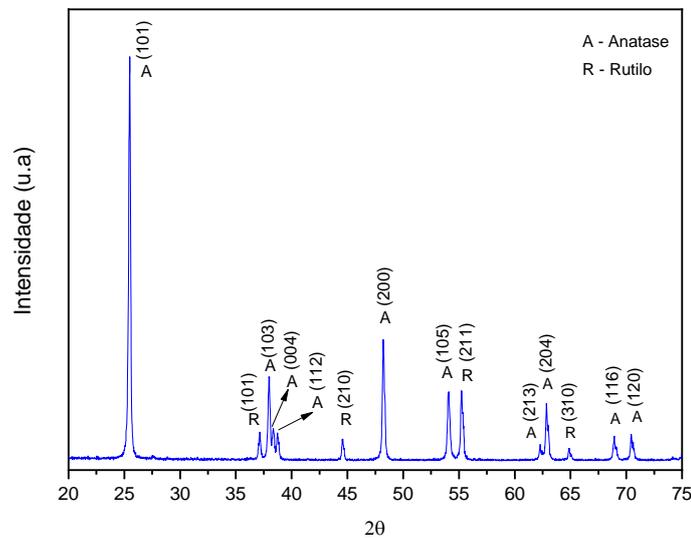


Sendo possível observar na Figura 9 pela faixa do espectro de FTIR a banda 505 cm^{-1} que é devido a ligação Ti-O e a banda a 612 cm^{-1} é atribuída a ligação Ti-OO . Para a banda a 1638 cm^{-1} é atribuída a ligação H-O-H . Já para o CO_2 presente na atmosfera tem-se a a faixa a 2378 cm^{-1} . Por último está a ligação para a amostra de TiO_2 , em que o espectro apresenta uma forte banda de absorção a 3426 cm^{-1} , correspondente ao isolado $-\text{OH}$, relacionado à frequência de estiramento de $-\text{OH}$ atribuída à água superficial adsorvida pela amostra de TiO_2 . A melhora da eficiência fotocatalítica está relacionada a quantidade de grupos O-H adsorvidos na superfície do catalisador (VISHWANATH et al., 2017).

5.1.5 Difração de Raios X (DRX)

A difração de raios X (DRX) está relacionada principalmente à caracterização da estrutura cristalina, bem como a obtenção dos parâmetros de rede, tamanho de cristalito e presença de impurezas (DOS SANTOS, 2017). Com o difratograma foi possível identificar as fases e planos cristalinos da amostra, como pode ser visto na Figura 10, onde observa-se que as fases cristalinas características do TiO_2 foram anatase e rutilo.

FIGURA 10 - Difratograma DRX do TiO_2



Ainda com a Figura 10 identifica-se os picos de difração característicos da fase anatase do TiO_2 que são $2\theta = 25.4^\circ$; 37.9° ; 38.4° ; 38.7° ; 48.3° ; 54.0° ; 62.2° ; 62.9° ; 68.8° ; 70.5° e dos planos cristalinos (101), (103), (004), (112), (200), (105), (213), (204), (116) e (120), respectivamente. Para a fase rútilica do TiO_2 os picos são $2\theta = 37.8^\circ$; 44.5° ; 55.5° ; 64.8° e planos cristalinos (101), (210), (211) e (310), respectivamente. O pico mais intenso ocorreu na fase anatase com plano cristalino correspondente a 101, valor encontrado também por Nunes et al. (2020).

Portanto, as amostras analisadas em sua maioria se encontram na fase anatase, confirmando que o material utilizado como fonte de TiO_2 (Degussa P25), consiste de 70% de anatase e 30% de rutilo, esses dados corroboram com Soltani e Entezari, 2013. Também é possível observar que a maior fase é o anatásio cristalino, que é a característica do dióxido de titânio mais fotoativa, sendo altamente desejável nos processos de oxidação fotocatalítica (DOSTANIĆ et al., 2013).

5.2 Caracterização do Efluente

Na caracterização do efluente real em questão, foi obtido um teor de ácido fórmico de 106,45 mmol.L⁻¹, e para a DQO de 1.993,13 mg O₂.L⁻¹ e pH igual a 2,4. Dessa forma, foi comprovado o grande potencial poluidor deste tipo de efluente.

Teste iniciais de degradação do efluente foram realizados e foi constatado que com uma elevada concentração de ácido não é possível degradar o efluente de forma satisfatória, pois para degradar compostos orgânicos com alta carga poluidora é necessário aumentar o teor do fotocatalisador, porém uma maior quantidade de TiO₂ impede a penetração adequada da radiação UV, tornando o processo ineficiente.

Dessa forma, foram feitas diluições do efluente inicial para as concentrações de 1,1 mmol.L⁻¹ e 2,2 mmol.L⁻¹, a diluição foi realizada com água destilada para preservar as características do efluente. Segundo Riboni et al. (2017) que estudaram a degradação do ácido fórmico, sendo utilizado uma baixa concentração de ácido (1,0 mmol.L⁻¹), com fotocatalisadores de óxidos misto de TiO₂ e Ti-W, obtendo uma degradação de 95% do ácido, a fotoatividade foi testada na fotoativação do AF na fase aquosa sob condições aeróbias ambientais.

A Tabela 4 a seguir contém os valores das determinações de DQO e pH para as concentrações estudadas:

TABELA 4 - Caracterização inicial das concentrações estabelecidas

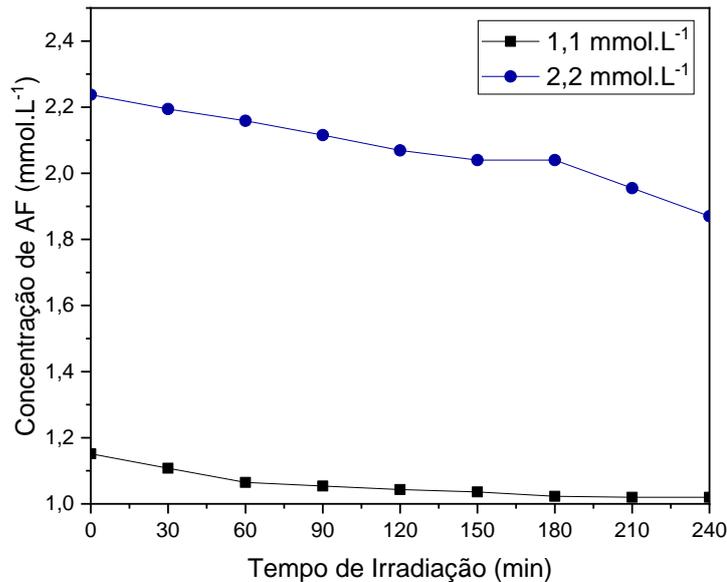
Parâmetros		
Concentração Inicial do Efluente (mmol.L⁻¹)	1,1	2,2
pH	3,4	3,2
DQO (mg O₂.L⁻¹)	164,44	204,59

Visto que quanto maior a concentração de ácido, menor o pH, uma vez que o pH inicial dos experimentos a serem realizados não é um parâmetro para ser alterado, pois o aumento do pH neutralizaria os ácidos presentes. De acordo com Ardila et al. (2019) que estudaram a degradação de ácido fórmico (0,22 mmol.L⁻¹) e fenol (0,1 mmol.L⁻¹) usando dióxido de titânio comercial em um reator fotocatalítico UVA-LED em modo descontínuo com recirculação onde obtiveram cerca de 72% e 60% da remoção de DQO e COT, respectivamente, após 60 min de irradiação com TiO₂, na concentração de 0,5 g L⁻¹.

5.3 Influência do Processo Fitolítico

A Figura 11 mostra os resultados obtidos nos experimentos do processo de fotólise considerando as 2 concentrações iniciais de ácido fórmico do presente estudo, que tinha o intuito de analisar se somente a presença da radiação UV era capaz de degradar o efluente.

FIGURA 11 - Experimentos de fotólise com as 2 concentrações de ácido iniciais



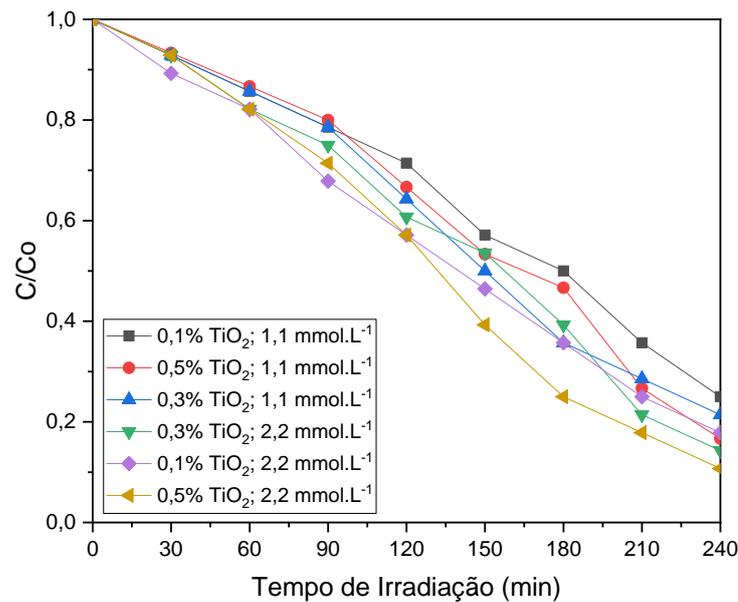
Conforme a Figura 11 ficou constatado que o processo fotolítico não apresentou influência de degradação, obtendo resultados baixos para remoção do AF. Para a concentração de 1,1 mmol.L⁻¹ apresentou remoção de 6,10% e para a concentração de 2,2 mmol.L⁻¹ obteve remoção de 13,92%. Dessa forma, o ácido fórmico se mostra resistente a degradação pela fotólise. A degradação do efluente com a presença somente da irradiação, pode ser detectada como uma medida padrão da atividade fotocatalítica para um efluente com poluentes orgânicos.

5.4 Influência do Processo Fotocatalítico sobre o Ácido Fórmico

Com o estudo do processo fotocatalítico da degradação do AF, foi possível constatar que nos primeiros 30 minutos em que o efluente se encontrava no escuro (sem a presença da radiação), que não ocorre nenhum tipo de degradação, para os 2 níveis de concentrações iniciais do efluente, o que evidencia que durante esse curto período de tempo e só a presença do fotocatalisador não é suficiente para degradar o efluente, isso foi notado em todos os experimentos realizados.

Com o aumento do tempo de exposição do efluente a radiação, a degradação do AF acontecia de forma gradativa. No entanto a diferença de degradação que existe entre as diferentes cargas do fotocatalisador é desconsiderável, por apresentar uma diferença de degradação entre elas muito baixa. Assim é possível observar na Figura 12, o acompanhamento do decaimento da concentração do AF ao longo dos experimentos.

FIGURA 12 - Decaimento da Concentração de AF



Ainda é possível observar com a Figura 12 que a degradação do AF nos 240 minutos não ocorre totalmente em nenhum dos experimentos realizados, este fato pode ter ocorrido provavelmente devido compostos inorgânicos presentes na composição das membranas obtidas pela técnica de inversão de fases. Esse comportamento também foi observada por Negishi et. al. (2019) que ao estudarem a degradação de AF por fotocatalise com TiO₂/UV, notaram que a taxa de degradação do AF diminuí com o aumento de substancias inorgânicas presentes no efluente.

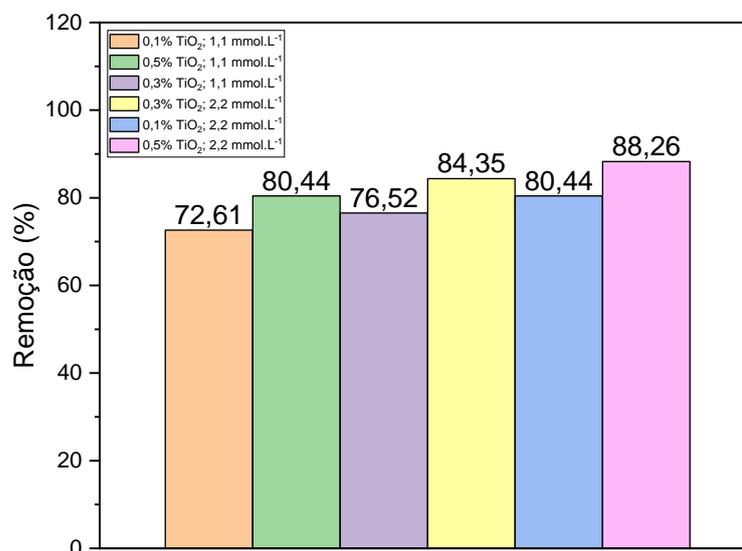
Na Tabela 5 é possível observar os valores das concentrações finais de AF em cada experimento e na Figura 13 é mostrado a porcentagem de remoção do ácido.

TABELA 5 - Concentrações de AF

Experimentos	Carga de TiO ₂ (%)	Concentração Inicial do AF (mmol.L ⁻¹)	Concentração Final do AF (mmol.L ⁻¹)
1	0,1	1,1	0,2975
2	0,5		0,2125
3	0,3		0,2550
4	0,3	2,2	0,3400
5	0,1		0,4250
6	0,5		0,2550

Como mostrado na Tabela 5 para a concentração inicial de AF de 1,1 mmol.L⁻¹ após o tratamento a concentração final (mmol.L⁻¹) foi de 0,2975; 0,2125 e 0,2550, para os níveis de carga do fotocatalisador de 0,1%, 0,5% e 0,3%, respectivamente. Para a concentração inicial de AF de 2,2 mmol.L⁻¹ após o tratamento a concentração final (mmol.L⁻¹) foi de 0,3400; 0,4250 e 0,2550, considerando os níveis de carga do fotocatalisador de 0,3%, 0,1% e 0,5%, respectivamente.

FIGURA 13 - Porcentagem de remoção do AF



Portanto, de acordo com a Figura 13 os experimentos com concentração inicial de 1,1 mmol.L⁻¹ de AF apresentou remoção do ácido (%) de 72,61; 80,44 e 76,52, para os níveis de carga do fotocatalisador de 0,1%, 0,5% e 0,3%, respectivamente. Para concentração de 2,2 mmol.L⁻¹ de AF a remoção do ácido (%) foi de 84,35; 80,44 e 88,26, para os níveis de carga

do fotocatalisador de 0,3%, 0,1% e 0,5%, respectivamente. Sendo importante destacar que os melhores parâmetros relacionando a concentração inicial do efluente e a carga do fotocatalisador foi observado no experimento 6 com a concentração inicial de 2,2 mmol AF.L⁻¹ e carga do fotocatalisador de 0,5%, apresentando uma remoção de ácido em 88,26%.

5.4.1 Cinética de Degradação do AF

Para o estudo cinético da degradação fotocatalítica do AF foi aplicado o método descrito por L-H. Sendo possível apresentar o $\ln(C/C_0)$ em função do tempo com a representação de uma linha reta. A inclinação da regressão linear é igual à constante da taxa cinética de primeira ordem (k). As Figuras 14 e 15 correspondem a transformação linear *do* $\ln(C/C_0)$ em $f(t)$:

FIGURA 14 - Transformação linear em $(C/C_0) = f(t)$ para concentração de 1,1 mmol.L⁻¹

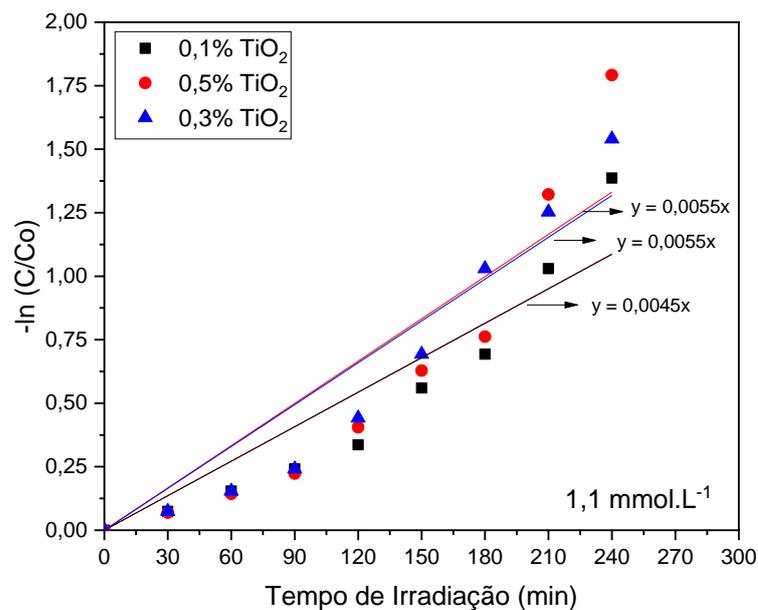
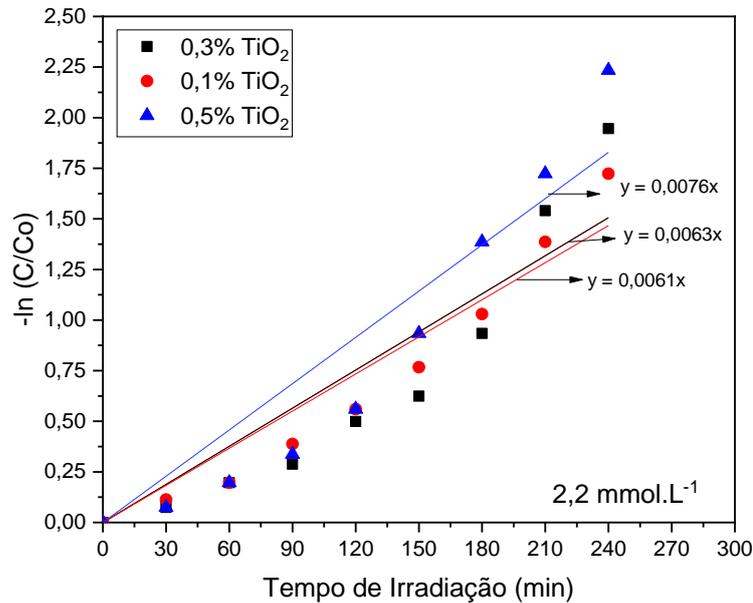


FIGURA 15 - Transformação linear em $(C/C_0) = f(t)$ para concentração de $2,2 \text{ mmol.L}^{-1}$



Com as Figuras 14 e 15 constatou-se que a transformação linear pela cinética de primeira ordem em um único estágio não se adequou perfeitamente ao conjunto de dados obtidos, contudo, foi possível determinar para cada experimento a constante cinética de pseudo-primeira ordem (k), o coeficiente de terminação (R^2) e o tempo de meia vida ($t_{1/2}$) para cada experimento, todos esses dados são mostrados na Tabela 6, considerando que a cinética acontece em um único estágio:

TABELA 6 - Parâmetros cinéticos na degradação do AF ocorrendo em um único estágio

Experimentos	Carga de TiO_2 (%)	Concentração Inicial do AF (mmol.L^{-1})	k (min^{-1})	R^2	$t_{1/2}$ (min)
1	0,1	1,1	0,0045	0,9464	154,03
2	0,5		0,0055	0,9152	126,03
3	0,3		0,0055	0,9604	126,03
4	0,3	2,2	0,0063	0,9271	110,02
5	0,1		0,0061	0,9725	113,63
6	0,5		0,0076	0,9499	91,20

Os valores obtidos de k foram calculados, conforme mostrados na Tabela 6, seus valores para a concentração de AF de $1,1 \text{ mmol}^{-1}$ são iguais a $0,0045 \text{ min}^{-1}$; $0,0055 \text{ min}^{-1}$; $0,0055 \text{ min}^{-1}$ para os níveis de carga do fotocatalisador de 0,1%, 0,5% e 0,3%,

respectivamente e para a concentração de $2,2 \text{ mmol.L}^{-1}$ de AF são iguais a $0,0063 \text{ min}^{-1}$; $0,0061 \text{ min}^{-1}$; $0,0076 \text{ min}^{-1}$ para os níveis de 0,3%, 0,1% e 0,5%, respectivamente. As regressões lineares foram de 0,9464; 0,9152; 0,9604 para a concentração de $1,1 \text{ mmol.L}^{-1}$ de AF e de 0,9271; 0,9725; 0,9499 para a concentração de $2,2 \text{ mmol.L}^{-1}$ de AF. E os $t_{1/2}$ foram 154,03; 126,03; 126,03 para a concentração de $1,1 \text{ mmol.L}^{-1}$ de AF e de 110,02; 113,63; 91,20 para a concentração de $2,2 \text{ mmol.L}^{-1}$ de AF.

Dessa forma, foi observado que os resultados obtidos pela cinética de primeira ordem em um único estágio são consideráveis, mas não significativos já que a regressão linear não se adequou perfeitamente os pontos, com isso foi possível observar que as reações de degradação ocorreram em dois estágios, um rápido (primeiro estágio) entre 0 e 120 minutos e outro lento (segundo estágio) entre 120 e 240 minutos. As Figuras 16 e 17 correspondem a transformação linear do $\ln(C/C_0)$ em $f(t)$, considerando os 2 estágios de degradação.

FIGURA 16 - Transformação linear em $(C/C_0) = f(t)$ para concentração de $1,1 \text{ mmol.L}^{-1}$

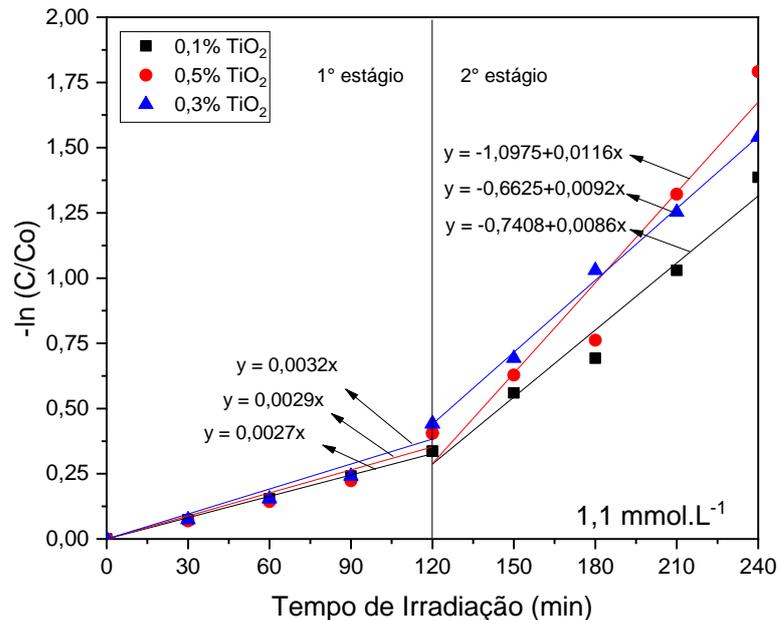
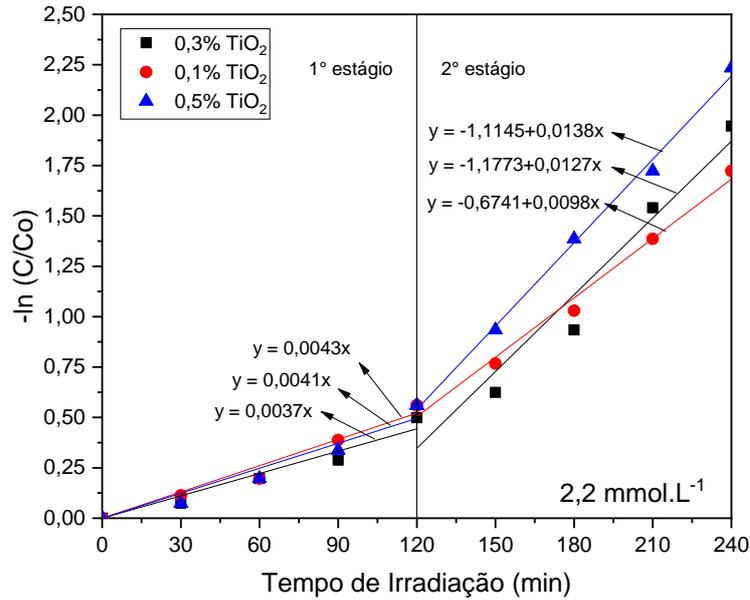


FIGURA 17 - Transformação linear em $(C/C_0) = f(t)$ para concentração de $2,2 \text{ mmol.L}^{-1}$



Para comprovar se a degradação em 2 estágios é realmente a melhor opção para análise em questão, foi calculado a partir das Figuras 16 e 17 a constante cinética de pseudo-primeira ordem (k), o coeficiente de terminação (R^2) e o tempo de meia vida ($t_{1/2}$) para cada experimento e estágio. Conforme mostrado na Tabela 7:

TABELA 7 - Parâmetros cinéticos na degradação do AF ocorrendo em 2 estágios

Experimentos	Carga de TiO_2 (%)	Concentração Inicial do AF (mmol.L^{-1})	Estágio	k (min^{-1})	R^2	$t_{1/2}$ (min)
1	0,1	1,1	1	0,0027	0,9987	256,72
			2	0,0086	0,9707	80,59
2	0,5		1	0,0029	0,9751	239,02
			2	0,0116	0,9408	59,75
3	0,3		1	0,0032	0,9737	216,61
			2	0,0092	0,9971	75,34
4	0,3	1	0,0037	0,9812	187,33	
		2	0,0127	0,9524	54,58	
5	0,1	2,2	1	0,0043	0,9886	161,19
			2	0,0098	0,9889	70,73
6	0,5		1	0,0041	0,9778	169,06
			2	0,0138	0,9965	50,23

De acordo com a Tabela 7 para concentração de AF de $1,1 \text{ mmol.L}^{-1}$ os valores obtidos para k são iguais a $0,0027 \text{ min}^{-1}$ (1 estágio), $0,0086 \text{ min}^{-1}$ (2 estágio), $0,0029 \text{ min}^{-1}$ (1 estágio) e $0,0116 \text{ min}^{-1}$ (2 estágio), $0,0032 \text{ min}^{-1}$ (1 estágio) $0,0092 \text{ min}^{-1}$ (2 estágio) para os

níveis de carga do fotocatalisador de 0,1%, 0,5% e 0,3%, respectivamente. Para concentração de AF de 2,2 mmol.L⁻¹ os valores obtidos para k são iguais a 0,0037 min⁻¹ (1 estágio), 0,0127 min⁻¹ (2 estágio), 0,0043 min⁻¹ (1 estágio) e 0,0098 min⁻¹ (1 estágio), 0,0041 min⁻¹ (1 estágio) 0,0138 min⁻¹ (2 estágio) para os níveis de carga do fotocatalisador de 0,3%, 0,1% e 0,5%, respectivamente.

As constantes de taxa cinética (k) são parâmetros significativos de um processo de degradação que devem ser determinados com precisão, uma vez que apenas uma ligeira alteração nelas resultará em uma alteração considerável nas características finais de um processo de degradação. Pela Tabela 7, ainda é possível observar que as constantes cinéticas das reações de degradação foram aumentando com as cargas do catalisador (0,1, 0,3 e 0,5%).

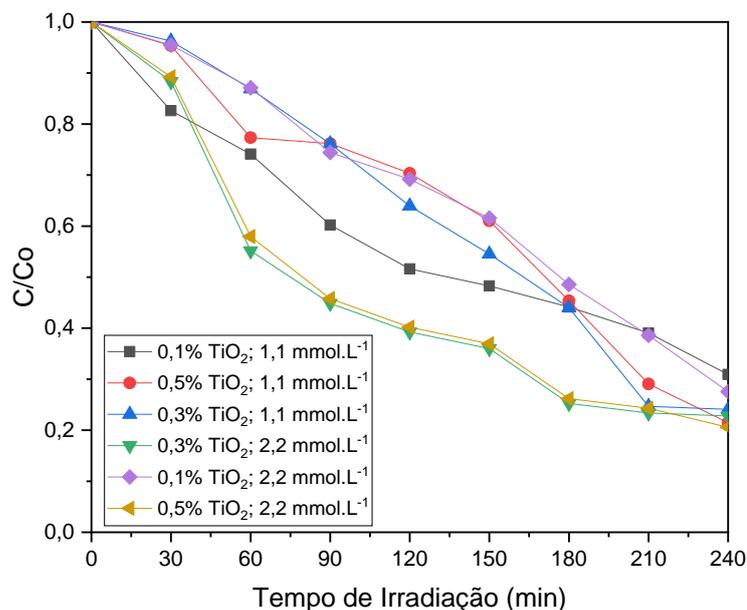
As regressões lineares para as concentrações de AF foram calculadas, para concentração de AF de 1,1 mmol.L⁻¹ os valores obtidos foram, R² = 0,9987 (1 estágio) e R² = 0,9707 (2 estágio); R² = 0,9751 (1 estágio) e R² = 0,9408 (2 estágio); R² = 0,9737 (1 estágio) e R² = 0,9971 (2 estágio) para os níveis de carga do fotocatalisador de 0,1% ,0,5% e 0,3 %, respectivamente. Para concentração de AF de 2,2 mmol.L⁻¹ os valores obtidos para k são iguais a R² = 0,9812 (1 estágio) e R² = 0,9524 (2 estágio); R² = 0,9886 (1 estágio) e R² = 0,9889 (2 estágio); R² = 0,9778 (1 estágio) e R² = 0,9965 (2 estágio) para os níveis de carga do fotocatalisador de 0,3%, 0,1% e 0,5 %, respectivamente.

A cinética em dois estágios não é encontrada por outros autores que só verificaram a cinética da reação em um único estágio para a degradação do ácido fórmico (WANG; SHIRAIISHI; NAKANO, 2002; TURKI et al., 2014). Contudo, os resultados indicam claramente que a reação de degradação do AF presente no efluente obedece a uma cinética de primeira ordem, ocorrendo em dois estágios, de forma que se pode observar de forma significativa a diferença dos resultados obtidos para a cinética em um estágio e para a cinética em dois estágios.

5.5 Influência do Processo Fotocatalítico sobre a DQO

A degradação da carga orgânica do efluente é representada pela redução da DQO que foi determinada no decorrer dos experimentos, a Figura 18 ilustra o decaimento da carga de DQO.

FIGURA 18 - Decaimento da carga de DQO



A seguir é apresentado na Tabela 8 os valores de DQO inicial, DQO final e o percentual de redução para que fosse possível identificar quais os melhores parâmetros para uma maior redução da DQO.

TABELA 8 - Percentual de redução da DQO

Experimentos	Carga de TiO ₂ (%)	Concentração Inicial do AF (mmol.L ⁻¹)	DQO Inicial (mg O ₂ .L ⁻¹)	DQO Final (mg O ₂ .L ⁻¹)	% Redução
1	0,1	1,1	164,44	50,85	69,08
2	0,5		164,44	35,32	78,52
3	0,3		164,44	39,60	75,92
4	0,3	2,2	204,59	46,61	77,22
5	0,1		204,59	56,39	72,44
6	0,5		204,59	42,07	79,44

Conforme a Tabela 8 para DQO inicial de 164,44 mg O₂.L⁻¹ que corresponde a concentração de 1,1 mmol.L⁻¹ de AF a DQO após o tratamento foi de 50,85; 35,32 e 39,60, para os níveis de carga do fotocatalisador de 0,1%, 0,5% e 0,3%, respectivamente. Para a DQO inicial de 204,59 mg O₂.L⁻¹ que corresponde a concentração de 2,2 mmol.L⁻¹ de AF a DQO após o tratamento foi de 46,61; 56,39 e 42,07, considerando os níveis de carga do fotocatalisador de 0,3%, 0,1% e 0,5%, respectivamente.

O percentual de redução também foi obtido ainda de acordo com Tabela 8 para concentração de $1,1 \text{ mmol.L}^{-1}$ de AF a redução (%) foi de 69,08; 78,52 e 75,92, para os níveis de carga do fotocatalisador de 0,1%, 0,5% e 0,3%, respectivamente. Para concentração de $2,2 \text{ mmol.L}^{-1}$ de AF a redução (%) foi de 77,22; 72,44 e 79,44, para os níveis de carga do fotocatalisador de 0,3%, 0,1% e 0,5%, respectivamente. Dessa forma ficou comprovado que os melhores parâmetros relacionando a concentração inicial do efluente e a carga do fotocatalisador, foi com a concentração inicial de $2,2 \text{ mmol.L}^{-1}$ de AF e carga do fotocatalisador de 0,5%, apresentando uma redução de DQO de 79,44%.

Portanto, foi possível observar que à medida que o ácido fórmico era degradado, a taxa de redução da DQO aumentava, isso significa que a matéria orgânica presente no efluente era decomposta em CO_2 e H_2O . Segundo Miller et al. (2010) que estudaram o efeito da água na decomposição fotocatalítica do ácido fórmico no TiO_2 e platina (TiO_2/Pt) sendo constatado que essa decomposição do ácido fórmico forma CO_2 e H_2O em TiO_2 , mas forma CO_2 e H_2 em Pt/TiO_2 . Dessa forma, tem-se que a matéria orgânica foi mineralizada, causando a redução da DQO.

6 CONCLUSÕES

Com base nos resultados obtidos pode-se concluir com as análises de TiO_2 que pela análise granulométrica a distribuição de tamanho das partículas se estende de $0,04 \mu\text{m}$ a cerca de $10 \mu\text{m}$, sendo que cerca de $57,35\%$ em massa das partículas acumuladas apresentam tamanhos menores que $2 \mu\text{m}$. Pela análise textural foi obtido a área superficial específica de $39,14 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ que permite uma melhora da atividade fotocatalítica. Por MEV visualizou-se que o TiO_2 apresentou uma estrutura superficial com partículas esféricas, distribuídas de maneira uniforme. Por FTIR e DRX, foram observados que o TiO_2 apresentou bandas características e estrutura cristalina do semicondutor.

Foram observadas diferenças significativas na degradação do efluente utilizando o processo de fotólise e fotocatalise (TiO_2/UV) como já era esperado, nenhuma degradação significativa foi observada por fotólise UV direta, degradando apenas $13,92\%$ de AF. No processo fotocatalítico, a degradação do ácido fórmico se mostrou eficiente para a concentração de $2,2 \text{ mmol AF} \cdot \text{L}^{-1}$ do efluente e de $0,5\%$ de TiO_2 , apresentando uma remoção de AF de $88,26\%$ e de redução da DQO de $79,44\%$. Além disso, a cinética pseudo-primeira ordem calculada do processo indicou que a degradação do AF para ser melhor representada deve ser dividida em dois estágios, um mais rápido até 120 minutos e um mais lento entre 120 e 240 minutos.

Portanto, ficou constatado que o dióxido de titânio apresentou características importantes e necessárias para ser aplicado em processos fotocatalíticos. Enfim, conclui-se que a fotocatalise heterogênea com a aplicação do dióxido de titânio e ativação por radiação UV (TiO_2/UV) se mostrou uma alternativa promissora para fotodegradação do ácido fórmico.

REFERÊNCIAS

- AQUINO, R. V. S.; BARBOSA, A. A.; FELICIANO, A. R. S.; CARVALHO, R. F.; SANTANA, I.L.S.; LUCENA, A.L.A.; ROCHA, O.R.S.; **Estudo cinético da degradação do corante alimentício Azul Brillante FCF por fotocatalise combinada de TiO₂ P25/ZnO**. Congresso Brasileiro de Catálise, 2019.
- ARAÚJO, B. A.; SOUZA, J. E. S.; SARMENTO, K. K. F.; REBOUÇAS, L. D.; MEDEIROS, K. M.; DE LIMA, C. A. P.; **Processos oxidativos avançados aplicados no tratamento de efluentes da produção de membranas: revisão de literatura**. Research, Society and Development, v. 10, n. 4, e27210414253, 2021.
- ARAÚJO, K. S.; ANTONELLI, R.; GAYDECZKA, B.; GRANATO, A. C.; MALPASS, G. R. P.; **Processos Oxidativos Avançados: Uma Revisão de Fundamentos e Aplicações no Tratamento de Águas Residuais Urbanas e Efluentes Industriais**. Ambiente & Água – Na Interdisciplinary Journal of Applied, v. 11, n. 2, Taubaté, 2016.
- ARDILA, P. L. K.; SILVA, B. F. da; SPADOTO, M.; RISPOLI, B. C. M.; AZEVEDO, E. B.; **Which route to take for diclofenac removal from water: Hydroxylation or direct photolysis?**; Journal of Photochemistry & Photobiology A: Chemistry 382, 111879, 2019.
- ARIMI, M. M.; **Modified natural zeolite as heterogeneous Fenton catalyst in treatment of recalcitrants in industrial effluent**. Progress in Natural Science: Materials International, v. 27, n. 2, p. 275-282, 2017.
- BELLINCANTA, T.; POLLETO, P.; THURMER, M. B.; DUARTE, J.; TOSCAN, A. ZENI, M.; **Preparação e Caracterização de Membranas Poliméricas a partir da Blenda Polissulfona/Poliuretano**. Polímeros, v. 21, n. 3, p. 229-232, 2011.
- BESSERGENEV, V. G.; MATEUS, M. C.; REGO, A. M. B.; HANTUSCHC, M.; BURKEL, E.; **An improvement of photocatalytic activity of TiO₂ degussa P25 powder**. Applied Catalysis A: General, v. 500, p. 42-50, 2015.
- BRASIL; **Objetivos de Desenvolvimento Sustentável (ODS)**. 6. Água Potável e Saneamento, 2019.
- BRITO, N. N.; SILVA, V. B. M.; **Processo Oxidativo Avançado e Sua Aplicação Ambiental**. REEC – Revista eletrônica de engenharia civil, v. 1, n. 3, p. 36-47, 2012.
- CADORE, I. R.; **Preparação De Membranas De Poli (Tereftalato De Etileno) (Pet) Pela Técnica De Inversão De Fases**, 2019. Tese apresentada ao Programa de Pós Graduação em Engenharia Química. Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2019.
- CHEN, D.; CAO, L.; HUANG, F.; IMPERIA, P.; CHENG, Y. B.; CARUSO, R. A.; **Synthesis of monodisperse mesoporous titania beads with controllable diameter, high surface areas, and variable pore diameters (14-23 nm)**. Journal American Chemical Society, v. 132, p. 4438-4444, 2010.
- ÇELEBICAN, O.; İNCI, İ.; BAYLAN, N.; **Modeling and optimization of formic acid adsorption by multiwall carbon nanotube using response surface methodology**. Journal of Molecular Structure, v. 1203, n. 5, p. 1-6, 2019.

DE LIMA, C. A. P.; ARAUJO, B. A.; SILVA, K. S.; SILVA, C. B.; LIMA, G. G. C.; VIEIRA, F. F.; MEDEIROS, K. M. **Advanced oxidative process by heterogeneous photocatalysis for chemical laboratories effluents treatment.** Desalination and Water Treatment, v. 174, p. 248–257, 2020.

DHINESHKUMAR, V.; RAMASANY, D.; **Review on membrane technology applications in food and dairy processing.** Journal of Applied Biotechnology & Bioengineering. v. 3, p. 399-407, 2017.

DIAS, F. F.; SILVA, P. B. V.; SANTOS, A. F. M. S.; ANDRADE, J. G. P.; ALBUQUERQUE, I. L. T. **Tratamento de efluente têxtil através de processo oxidativo avançado (H₂O₂/TiO₂/UV).** Revista GEAMA – Ciências Ambientais e Biotecnologia Scientific Journal of Environmental Sciences and Biotechnology, Garanhuns – Pe. v. 4, n. 3, p. 4-9, 2018.

DOS SANTOS, L. M.; **Síntese e caracterização de TiO₂ com modificações superficiais para aplicação em fotocatalise heterogênea.** Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química, da Universidade Federal de Uberlândia – MG, Minas Gerais, 2017.

DOSTANIĆ, J.; GRBIĆ, B.; RADIĆ, N.; STOJADINOVIĆ, S.; VASILJIĆ, R.; VUKOVIĆ, Z.; **Preparation and Photocatalytic Properties of TiO₂-P25 Film Prepared by Spray Pyrolysis Method.** Applied Surface Science, v. 274, p. 321–327, 2013.

FERREIRA, E. S. B.; FERREIRA, R. S. B.; LUNA, C. B. B.; ARAÚJO, E. M.; LIRA, H. L.; **Membranas de fibra oca de diversos materiais e suas aplicações.** Research, Society and Development, v. 10, n. 1, e55910111206, 2021.

FERREIRA, R. S. B.; PEREIRA, C. H. Ó.; FILHO, E. A. S.; LEITE, A. M. D.; ARAÚJO, E. M.; LIRA, H. L. **Coagulation Bath in The Production of Membranes of Nanocomposites Polyamide 6/Clay.** Materials Research, v. 20, p. 117-125, 2017.

FRIEDMANN, D.; HAKKI, A.; KIM, H.; CHOIC, W.; BAHNEMANN, D.; **Heterogeneous photocatalytic organic synthesis: state-of-the-art and future perspectives.** Green Chem, v. 18, p. 5391-5411, 2016.

GOHIL, J. M.; CHOUDHURY, R. R.; **Introduction to Nanostructured and Nano-enhanced Polymeric Membranes: Preparation, Function, and Application for Water Purification.** Nanoscale Materials in Water Purification, p. 25–57, 2019.

HABERT, A. C.; BORGES, C. P.; NÓBREGA, R.; **Processo de Separação com Membranas.** 1a ed. Rio de Janeiro. E-papers Serviços Editoriais Ltda. 2006.

JOSEPH, S.; MATHEW, B.; **Microwave assisted biosynthesis of silver nanoparticles using the rhizome extract of alpinia galanga and evaluation of their catalytic and antimicrobial activities.** Journal of Nanoparticles, p. 1-9, 2014.

KAHRS, C.; METZE, M.; FRICKE, C.; SCHWELLENBACH, J.; **Thermodynamic analysis of polymer solutions for the production of polymeric membranes.** Journal of Molecular Liquids, v. 291 p. 1-12, 2019.

KUNZ, A; MUKHTAR, S.; **Hydrophobic membrane technology for ammonia extraction from wastewaters.** Journal of the Brazilian Association of Agricultural Engineering, Jaboticabal, v. 36, n. 2, p. 377-386, 2016.

M'BRA, I. C.; GARCÍA-MUÑOS, P.; DROGUI, P.; KELLER, N. TROKOUREY, A. ROBERT, D.; **Heterogeneous photodegradation of Pyrimethanil and its comercial formulation with TiO₂ immobilized on SiC foams.** Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, v. 368, p. 1-6, 2019.

MENA, E.; REY, A.; BELTRÁN, F. J.; **TiO₂ photocatalytic oxidation of a mixture of emerging contaminants: A kinetic study independent of radiation absorption based on the direct-indirect model.** Chemical Engineering Journal, v. 339, p. 369-380, 2018.

MILLER, K. L.; LEE, C. W.; FALCONER, J. L.; MEDLIN, J. W.; **Effect of water on formic acid photocatalytic decomposition on TiO₂ and Pt/TiO₂.** Journal of Catalysis, v. 275, p. 294-299, 2010.

NEGISHI, N.; SUGASAWA, M.; MIYAZAKI, Y.; HIRAMI, Y.; KOURA, S.; **Effect of dissolved silica on photocatalytic water purification with a TiO₂ ceramic catalyst.** Water Research. v. 150, p. 40-46, 2019.

NUNES, T. B. O.; NETO, N. F. A.; GARCIA, L. M. P.; NASCIMENTO, R. M.; BOMIO, M. R. D.; MOTTA, F. V.; **Effect of temperature on the photocatalytic properties of TiO₂-CeO₂ multilayer thin films obtained by spin coating method;** Cerâmica v. 66. p. 145-153, 2020.

NOGUEIRA, R. F. P.; JARDIM, W. F.; **A Fotocatálise Heterogênea e Sua Aplicação Ambiental.** Química Nova, v. 21, n. 1, 1998.

OLIVEIRA, A. C. M.; **Síntese De TiO₂, Híbridos Celulose/TiO₂ e Pt/TiO₂ Para a Produção De Hidrogênio Sob Luz Solar Simulada.** Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Processos da Universidade de Tiradentes, Aracaju – SE, 2017.

PAPOUTSAKIS, S.; MIRALLES-CUEVAS, S.; GONDREXON, N.; BAUP, S.; MALATO, S.; PULGARIN, C.; **Coupling between high-frequency ultrasound and solar photo-Fenton at pilot scale for the treatment of organic contaminants: An initial approach.** Ultrasonics sonochemistry, v. 22, p. 527-534, 2015.

PETER, A.; MIHALY-COZMUTA, A.; NICULA, C.; MIHALY-COZMUTA, L.; JASTRZEBSKA, A.; OLSZYNA, A.; BAIÁ, L.; **UV light-assisted degradation of methyl orange, methylene blue, phenol, salicylic acid, and rhodamine B: photolysis versus photocatalysis.** Water, Air, & Soil Pollution, v. 228, n. 1, p. 41, 2017.

RAZALI, M.; KIM, J. F.; ATTFIELD, M.; BUDD, P. M.; DRIOLI, E.; LEE, Y. M.; SZEKELY, G.; **Sustainable wastewater treatment and recycling in membrane manufacturing.** Green Chemistry. v. 17, p. 5196-5205, 2015.

RIBONI, F.; DOZZI, M. V.; PAGANINI, M. C. GIAMELLO, E; SELLI, E.; **Photocatalytic activity of TiO₂-WO₃ mixed oxides in formic acid oxidation,** Catalysis Today, v. 287, p. 176-181, 2017.

RUIZ, Q.; SANMIGUEL, F.; GARGORI, C.; GALINDO, F.; MONRÓS, G.; **Estudo da Capacidade de Degradação Fotocatalítica de Vidrados Cerâmicos.** Cerâmica Industrial, v. 14, n. 3, 2009.

SANCHEZ, M.; RIVERO, M. J.; ORTIZ, I.; **Kinetics of dodecylbenzenesulphonate mineralisation by TiO₂ photocatalysis.** Applied Catalysis B: Environmental, v. 101, n. 3-4, p. 515-521, 2011.

ŠIHOR, M.; RELI, M.; VAŠTYL, M.; HRÁDKOVÁ, K.; MATEJOVÁ, L.; KOCÍ, K.; **Photocatalytic oxidation of methyl tert-butyl ether in presence of various phase compositions of TiO₂.** Catalysts, v. 10, p. 35-47, 2020.

SOARES, L.; ALVES, A.; **Photocatalytic properties of TiO₂ and TiO₂/WO₃ films applied as semiconductors in heterogeneous photocatalysis.** Materials Letters., v. 211 p. 339–342, 2018.

SOLTANI, T.; ENTEZARI, M. H.; **Photolysis and Photocatalysis of Methylene Blue By Ferrite Bismuth Nanoparticles under Sunlight Irradiation.** Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, v. 377, p. 197-203, 2013.

SOUZA, M. A. C.; **Estudo De Perovisquita Baseada em Titânio Para a Aplicação em Fotocatálise Heterogênea;** Dissertação apresentada como requisito para obtenção do Título de Mestre em Engenharia e Ciência de Materiais na Universidade Estadual de Ponta Grossa. Ponta Grossa, 2019.

TERAN, F.; **Aplicação de fotocatalise heterogênea e homogênea para a remoção de cor em efluentes provenientes de indústria de processamento de couro.** Revista Monografias Ambientais – REMOA, v. 14, n. 3, p. 3316-3325, 2014.

TURKI, A.; GUILLARD, C.; DAPPOZZE F.; BERHAULT, G.; KSIBI, Z.; KOCHKAR, H.; **Design of TiO₂ nanomaterials for the photodegradation of formic acid – adsorption isotherms and kinetics study.** Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, v. 279, p. 8-16, 2014.

VAKROS J.; **The influence of preparation method on the physicochemical characteristics and catalytic activity of Co/TiO₂ catalysts.** Catalysts, v. 10, p. 88-103, 2020.

VISHWANATH, A. D.; SHANKAR, J. S.; EKNATH, N. M.; EKNATH, A. A.; HARIBHAU, K. N.; **Preparation, Characterization and Photocatalytic Activities of TiO₂ towards Methyl Red Degradation.** Oriental Journal of Chemistry, v. 33, p. 104-112, 2017.

WANG, H. H.; JUNG, J. T.; KIM, J. F.; KIM, S.; DRIOLI, E.; LEE, Y. M.; **A novel green solvent alternative for polymeric membrane preparation via nonsolvent-induced phase separation (NIPS).** Journal of Membrane Science. v. 574, p. 44-54, 2019.

WANG, S.; SHIRAIISHI, F.; NAKANO, K.; **A synergistic effect of photocatalysis and ozonation on decomposition of formic acid in an aqueous solution.** Chemical Engineering Journal, v. 87, p. 261–271, 2002.

ZANGENEH, H.; ZINATIZADEH, A. A. L.; HABIBI, M.; AKIA, M.; ISA, M. H. **Photocatalytic Oxidation of Organic Dyes and Pollutants in Wastewater Using Different Modified Titanium Dioxides: A Comparative Review.** Journal of Industrial and Engineering Chemistry, v. 26, p.1-36, 2015.