



**UNIVERSIDADE ESTADUAL DA PARAÍBA**  
**PRÓ - REITORIA DE PÓS - GRADUAÇÃO E PESQUISA**  
**MESTRADO EM CIÊNCIAS E TECNOLOGIA AMBIENTAL**

**BRUNA ALINE ARAUJO**

**FOTOCATÁLISE HETEROGÊNEA  $TiO_2$ /UV PARA O TRATAMENTO DE**  
**EFLUENTES GERADOS NA OBTENÇÃO DE MEMBRANAS**  
**PELA TÉCNICA DE INVERSÃO DE FASES**

**CAMPINA GRANDE – PB**

**2021**

**BRUNA ALINE ARAUJO**

**FOTOCATÁLISE HETEROGÊNEA TiO<sub>2</sub>/UV PARA O TRATAMENTO DE  
EFLUENTES GERADOS NA OBTENÇÃO DE MEMBRANAS  
PELA TÉCNICA DE INVERSÃO DE FASES**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia Ambiental (PPGCTA), da Universidade Estadual da Paraíba, em cumprimento às exigências parciais para obtenção do título de Mestre em Ciência e Tecnologia Ambiental.

**Linha de pesquisa:** Tecnologias de Tratamento de Água e de Resíduos

**Orientador:** Prof. Dr. Carlos Antônio Pereira de Lima

**Coorientadora:** Profa. Dra. Keila Machado de Medeiros

**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.

A663f Araujo, Bruna Aline.  
Fotocatálise heterogênea TiO<sub>2</sub>/UV para o tratamento de efluentes gerados na obtenção de membranas pela técnica de inversão de fases [manuscrito] / Bruna Aline Araujo. - 2021.  
96 p. : il. colorido.  
Digitado.  
Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia 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. Fotocatálise heterogênea. 2. Produção de membranas.  
3. Tratamento de efluentes. I. Título

21. ed. CDD 628.162

**BRUNA ALINE ARAUJO**

**FOTOCATÁLISE HETEROGÊNEA  $\text{TiO}_2$ /UV PARA O TRATAMENTO DE  
EFLUENTES GERADOS NA OBTENÇÃO DE MEMBRANAS  
PELA TÉCNICA DE INVERSÃO DE FASES**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia Ambiental (PPGCTA), da Universidade Estadual da Paraíba, em cumprimento às exigências parciais para obtenção do título de Mestre em Ciência e Tecnologia Ambiental.

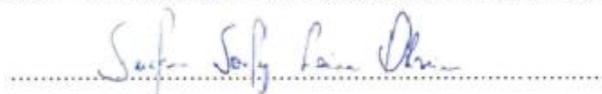
APROVADO EM: 02 / 02/2021.



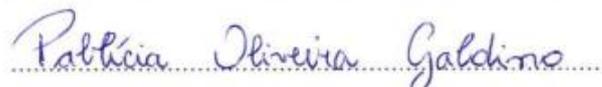
Prof. Dr. Carlos Antônio Pereira de Lima  
Orientador – Universidade Estadual da Paraíba (UEPB)



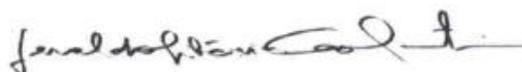
Profa. Dra. Keila Machado de Medeiros  
Coorientadora – Universidade Federal do Recôncavo da Bahia (UFRB)



Profa. Dra. Suelem Sonaly Lima Oliveira  
Examinador Externo – Instituto Federal de Minas Gerais (IFMG)



Profa. Dra. Pablicia Oliveira Galdino Banca externa  
Examinador Externo – Universidade Estadual da Paraíba (UEPB)



Profa. Dra. Geralda Gilvania Cavalcante de Lima  
Examinador Interno – Universidade Estadual da Paraíba (UEPB)

*A minha mãe Sônia, minha avó Antônia, minha tia Socorro, ao meu irmão Bruno e ao meu esposo Leonardo,  
por todo amor e incentivo em todos os momentos da minha vida.*

*Dedico!*

## AGRADECIMENTOS

À Deus, primeiramente, por ser minha base, meu sustento e por nunca me deixar só. Sem Ele não teria forças para essa longa jornada.

Agradeço a minha mãe Sônia, minha avó Antônia e minha tia Socorro por terem sido meu porto seguro em todos os momentos, e a meu irmão Bruno que é meu maior exemplo.

Em especial, agradeço a todo o apoio, compreensão, carinho, cuidado, companheirismo e toda paciência do mundo ao meu amado Leo, a você o meu muito obrigado por tudo.

A Sandriely pela amizade, apoio e incentivo, estando presente em todos os momentos da minha trajetória acadêmica.

Ao professor Dr. Carlos, por ser um excelente orientador e atencioso em todos os momentos e pela oportunidade em trabalhar ao seu lado.

A professora Dra. Keila que estava presente na orientação desde a graduação até a finalização desta pesquisa.

Aos Laboratórios de Engenharia de Materiais da Unidade Acadêmica de Engenharia de Materiais da Universidade Federal de Campina Grande pelas caracterizações realizadas do semicondutor.

Ao Laboratório de Pesquisa em Ciências Ambientais, por permitir realizar todo o meu trabalho.

Ao grupo GRUTAA pelo acolhimento e pela troca de experiência, em especial a Camylla e Karyna por toda ajuda e auxílio nas análises físico-químicas dos efluentes.

Ao Programa de Pós-graduação em Ciência e Tecnologia Ambiental, por todo conhecimento adquirido através dos professores.

A CAPES pelo apoio financeiro.

## RESUMO

Dentre as tecnologias mais limpas e pesquisas em tratamento de águas se destacam os Processos Oxidativos Avançados (POA's), os quais são baseados na utilização de espécies altamente oxidantes para promover uma degradação mais eficaz do poluente. No presente estudo, foi avaliado a fotocatalise heterogênea dióxido de titânio/Ultravioleta (TiO<sub>2</sub>/UV) na degradação dos solventes N,N-dimetilformamida (DMF) e N-metil-2-pirrolidona (NMP). O material semiconductor TiO<sub>2</sub> foi caracterizado por fluorescência de raios - X (FRX), difração de raios - X (DRX), espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), distribuição granulométrica, área superficial, volume e diâmetro médio de poros, microscopia eletrônica de varredura (MEV), calorimetria exploratória diferencial (DSC) e termogravimetria (TG). Os efluentes contendo DMF e NMP foram obtidos do banho de precipitação gerados na obtenção das membranas pela técnica de inversão de fases. Estes efluente orgânicos foram avaliados pelos seguintes parâmetros físico-químicos: potencial hidrogeniônico (pH), condutividade elétrica, turbidez e demanda química de oxigênio (DQO). As variáveis operacionais independentes, como o pH, a concentração do poluente (DMF e NMP) e a carga do fotocatalisador estão diretamente relacionadas com a capacidade de degradação do processo fotocatalítico e foram avaliadas por um planejamento fatorial de experimentos pela ferramenta *Statístic*. De acordo com as caracterizações realizadas por FRX, DRX, FTIR, distribuição granulométrica, MEV, área superficial específica, volume e diâmetro médio de poros, e pelas análises térmicas (DSC e TG) ficou constatado que o semiconductor TiO<sub>2</sub> apresentou características intrínsecas importantes e necessárias para ser aplicado em processos fotocatalíticos. Os ensaios cinéticos foram realizados seguindo o planejamento experimental e os dados cinéticos foram ajustados ao modelo de pseudo-primeira ordem. Para a resposta da degradação fotocatalítica, todas as variáveis apresentaram efeito significativo ao intervalo de confiança de 95%. Além disso, a ferramenta *Statístic* detectou que o pH foi o parâmetro operacional que apresentou maior influência e sua relação foi diretamente proporcional a degradação dos contaminantes. Portanto, foi constatado que a fotocatalise heterogênea TiO<sub>2</sub>/UV apresentou potencial para ser aplicada na fotodegradação dos solventes contidos nos efluentes gerados na obtenção de membranas pela técnica de inversão de fases, obtendo uma remoção de até 95% dos solventes orgânicos DMF e NMP.

**Palavras-chave:** Fotocatalise heterogênea. Produção de membranas. Tratamento de efluentes.

## ABSTRACT

Among the technologies cleaner and research in water treatment, we highlight the Advanced Oxidative Processes (POA's), which are based on the use of highly oxidizing species to promote a more effective degradation of the pollutant. In the present study, heterogeneous photocatalysis of titanium dioxide/Ultraviolet ( $\text{TiO}_2/\text{UV}$ ) was evaluated in the degradation of solvents N, N-dimethylformamide (DMF) and N-methyl-2-pyrrolidone (NMP). The  $\text{TiO}_2$  semiconductor material was characterized by X-ray fluorescence (XFR), X-ray diffraction (XRD), infrared spectroscopy with Fourier transform (FTIR), particle size distribution, surface area, volume and average pore diameter, scanning electron microscopy (SEM), differential scanning calorimetry (DSC) and thermogravimetry (TG). The effluents containing DMF and NMP were obtained from the precipitation bath generated in obtaining the membranes by the phase inversion technique. These organic effluents were evaluated by the following physicochemical parameters: hydrogen potential (pH), electrical conductivity, turbidity and chemical oxygen demand (COD). Independent operational variables such as pH, pollutant concentration (DMF and NMP) and photocatalyst load are directly related to the degradation capacity of the photocatalytic process and were evaluated by factorial design of experiments using the Statistic tool. According to the characterizations performed by FRX, DRX, FTIR, granulometric distribution, SEM, specific surface area, volume and average pore diameter, and by thermal analysis (DSC and TG) it was found that the  $\text{TiO}_2$  semiconductor had important and necessary intrinsic characteristics to be applied in photocatalytic processes. The kinetic tests were performed following the experimental planning and the kinetic data were adjusted to the pseudo-first order model. For the response of the photocatalytic degradation, all variables showed a significant effect at the 95% confidence interval. In addition, the Statistic tool detected that pH was the operational parameter that had the greatest influence and its relationship was directly proportional to the degradation of contaminants. Therefore, it was found that the heterogeneous  $\text{TiO}_2/\text{UV}$  photocatalysis showed potential to be applied in photodegradation of solvents contained in effluents generated in obtaining membranes by phase inversion technique, obtaining a removal of up to 95% of the organic solvents DMF and NMP.

**Keywords:** Heterogeneous photocatalysis. Membranes production. Effluent treatment.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Apresenta um modelo esquemático da morfologia das membranas. ....	21
Figura 2: Representação esquemática das etapas envolvidas na formação de membranas por imersão em banho de não solvente. ....	23
Figura 3: Esquema da fotocatalise $\text{TiO}_2$ . ....	31
Figura 4: Estruturas e células unitárias das fases rutilo e anatase. O empilhamento de octaedros em ambas as estruturas é também ilustrada no lado direito. (a) rutilo, (b) anatase e (c) brookita. ....	33
Figura 5: Representação esquemática da geração do efluente. ....	48
Figura 6: (a) Câmera utilizada no sistema experimental e (b) Sistema experimental no efluente sintético. ....	53
Figura 7: Difratoograma DRX do $\text{TiO}_2$ . ....	59
Figura 8: Espectro de FTIR do $\text{TiO}_2$ . ....	60
Figura 9: Distribuição granulométrica do $\text{TiO}_2$ . ....	61
Figura 10: Fotomicrografias obtidas por MEV do $\text{TiO}_2$ com aumentos de: (a) 5.000x, (b) 10.000x, (c) 15.000x, e (d) 20.000x. ....	63
Figura 11: Curva de DSC do $\text{TiO}_2$ . ....	65
Figura 12: Curva de TG do $\text{TiO}_2$ . ....	66
Figura 13: Curva de eficiência do processo fotocatalítico do DMF (a) pH 5 e (b) pH 9. ....	67
Figura 14: Curva de pH para o DMF (a) pH = 5 e (b) pH 9. ....	68
Figura 15: Curva de turbidez para o DMF (a) pH 5 e (b) pH 9. ....	68
Figura 16: Curva de condutividade para o DMF (a) pH 5 e (b) pH 9. ....	69
Figura 17: Transformação linear em $(\text{DQO}/\text{DQO}_0) = f(t)$ para a degradação do solvente DMF ajustado (a) pH 5 e (b) pH 9. ....	71
Figura 18: Representação do comportamento do pH para o DMF para: (a) superfície e (b) contorno. ....	74
Figura 19: Remoção do solvente DMF. ....	75
Figura 20: Curva de eficiência do processo fotocatalítico do NMP (a) pH 5 e (b) pH 9. ....	76
Figura 21: Curva de pH para o NMP (a) pH = 5 e (b) pH 9. ....	77
Figura 22: Curva de turbidez para o NMP (a) pH 5 e (b) pH 9. ....	78
Figura 23: Curva de condutividade para o NMP (a) pH 5 e (b) pH 9. ....	79

Figura 24: Transformação linear em $(DQO/DQO_0) = f(t)$ para a degradação do solvente NMP ajustado (a) pH 5 e (b) pH 9. ....	80
Figura 25: Representação do comportamento do pH para o NMP para: (a) superfície e (b) contorno. ....	82
Figura 26: Remoção do solvente NMP. ....	83

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Agentes oxidantes comumente utilizados e seus potenciais de oxidação ..	30
Tabela 2 Matriz com os valores codificados do planejamento experimental $2^3$ .....	52
Tabela 3: Pureza do TiO <sub>2</sub> e quantidade de impurezas semiquantificadas .....	58
Tabela 4: Análise textural do TiO <sub>2</sub> .....	62
Tabela 5: Parâmetros cinéticos na degradação do DMF após a reação fotocatalítica	73
Tabela 6: Análise de variância (ANOVA) para os 8 experimentos realizados para o DMF .....	74
Tabela 7: Matriz do planejamento experimental para a fotocatalise TiO <sub>2</sub> .....	76
Tabela 8: Parâmetros cinéticos na degradação do NMP após a reação fotocatalítica	81
Tabela 9: Análise de variância (ANOVA) para os 8 experimentos realizados para o NMP .....	82
Tabela 10: Matriz do planejamento experimental para Fotocatálise TiO <sub>2</sub> .....	84

## LISTA DE QUADROS

Quadro 1: Comparação entre os processos de separação por membranas e os processos clássicos de separação. ....	22
Quadro 2: Estrutura e fórmula molecular do DMF. ....	25
Quadro 3: Estrutura e fórmula molecular do NMP. ....	26
Quadro 4: Classificação dos POAs.....	30
Quadro 5: Parâmetros físico-químicos analisados e equipamentos utilizados. ....	49
Quadro 6: Níveis das variáveis do planejamento experimental .....	52
Quadro 7: Variáveis independentes utilizadas no processo de fotocatalise. ....	53

## LISTA DE ABREVIACOES

AB – cido Benzóico  
AC – cido Cianrico  
ADCA – cido Dicloactico  
AF – cido Fórmico  
AgCl – Cloreto de Prata  
AM – Azul de Metileno  
AnMBR – Biorreator de Membrana Anaeróbia em Escala Piloto  
BPA – Bisfenol A  
CB – Banda de Condução  
CONAMA – Conselho Nacional do Meio Ambiente  
DBO – Demanda Biológica de Oxigênio  
DBD – Descarga de Barreira Diletrica  
DMF - N,N- Dimetilformamida  
DQO – Demanda Química de Oxigênio  
DF – Decomposição Fotocatalítica  
DPT – Dessorção programada por Temperatura  
DSC – Calorimetria Explortora Diferencial  
DRX – Difro de Raios-X  
DRS-UV-Vis – Espectroscopia de Refletância Difusa de Ultravioleta Visível  
EDAX – Análise de Energia Dispersiva de Raios-X  
FRX – Fluorescência de Raios-X  
FTIR – Infravermelho com Transformada de Fourier  
HCl – cido Clorídrico  
H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV – Peróxido de Hidrognio/Radiação Ultravioleta  
IPA – lcool Isopropílico  
IUPAC – International Union of Pure and Applied Chemistry  
LDM – Labortoro de Desenvolvimento de Membranas  
LCM – Labortoro de Caracterização de Materiais  
L-H – Langmuir-Hinshelwood  
MEV – Microscopia Eletrônica de Varredura  
MBR – Biorreator de Membrana

MC – m-Cresol  
MF – Microfiltração  
NaOH – Hidróxido de Sódio  
NF – Nanofiltração  
NO<sup>3-</sup> – Nitrato  
NMP – N-metil-2-Pirrolidona  
OG – Óxido de Grafeno  
OGr – Óxido de Grafeno Reduzido  
OI – Osmose Inversa  
POA's – Processos Oxidativos Avançados  
PSM – Processos de Separação por Membranas  
pH – Potencial hidrogeniônico  
REACH – Registration, Evaluation, Authorization and Restriction of Chemicals  
SBR – Reator de Batelada Sequencial  
Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub> – Silicato de Sódio  
TAC – Custo Anual Total  
TG - Termogravimetria  
TRH – Tempo de Retenção Hidráulica  
TiO<sub>2</sub> – Dióxido de Titânio  
TiO<sub>2</sub>/UV – Fotocatálise com Dióxido de Titânio/Radiação Ultravioleta  
UEPB – Universidade Estadual da Paraíba  
UFMG – Universidade Federal de Campina Grande  
UF – Ultrafiltração  
VB – Banda de Valência  
ZnO – Óxido de Zinco  
WO<sub>3</sub> – Óxido de Tungstênio

## SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO.....	17
2. OBJETIVOS.....	19
2.1. Objetivo Geral.....	19
2.2. Objetivos Específicos.....	19
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	20
3.1 Membranas.....	20
3.1.2 Classificação das Membranas.....	20
3.1.3 Processo de Separação por Membranas.....	21
3.1.4 Produção de Membranas pela Técnica de Inversão de Fases.....	22
3.2 Solventes Orgânicos.....	24
3.2.1 Solvente N, N-Dimetilformamida (DMF).....	25
3.2.2 Solvente 1-Metil-2-Pirrolidona (NMP).....	26
3.3 Legislação para Lançamentos de Efluentes nos Corpos Hídricos.....	28
3.4 Processos Oxidativos Avançados (POAs).....	29
3.4.1 Fotocatálise Heterogênea $TiO_2/UV$ .....	31
3.4.1.2 Dióxido de Titânio ( $TiO_2$ ).....	32
3.4 ANÁLISE CINÉTICA DA DEGRADAÇÃO FOTOCATALÍTICA.....	34
3.5 ESTADO DA ARTE.....	36
3.5.1 Processos de Tratamento do DMF e NMP.....	36
3.5.2 Processos de Tratamento de outros Solventes.....	38
4. MATERIAIS E MÉTODOS.....	46
4.1. Materiais.....	46
4.2 Caracterização do Fotocatalisador.....	46
4.2.1. Fluorescência de Raios-X (FRX).....	46
4.2.2. Difração de Raios X (DRX).....	46
4.2.3. Espectroscopia do Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR).....	47
4.2.4. Distribuição Granulométrica.....	47
4.2.5. Área Superficial, Volume e Diâmetro Médio de Poros.....	47
4.2.6. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	47
4.2.7. Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC).....	48
4.2.8. Termogravimetria (TG).....	48
4.3. Métodos.....	48

4.3.1. Coleta dos Efluentes Gerados na Obtenção das Membranas .....	48
4.3.2. Parâmetros para Análises dos Efluentes .....	49
4.3.2.1 Potencial Hidrogeniônico (pH).....	50
4.3.2.2 Condutividade elétrica .....	50
4.3.2.3 Turbidez .....	50
4.3.2.4 Demanda química de oxigênio (DQO) .....	50
4.4 Planejamento Fatorial .....	51
4.4.1 Sistema Experimental.....	52
4.4.2 Processo de Fotocatálise Heterogênea com TiO <sub>2</sub> /UV .....	54
4.5 ANÁLISE CINÉTICA DA DEGRADAÇÃO FOTOCATALÍTICA .....	55
4.6 CÁLCULO DA EFICIÊNCIA DE DEGRADAÇÃO .....	56
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	58
5.1 Caracterizações do TiO <sub>2</sub> .....	58
5.1.1 Fluorescência de Raios-X (FRX).....	58
5.1.2 Difração de Raios-X (DRX) .....	58
5.1.3 Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR).....	59
5.1.4 Distribuição Granulométrica.....	60
5.1.5 Área Superficial, Volume e Diâmetro Médio dos Poros.....	62
5.1.6 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) .....	63
5.1.7 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC).....	64
5.1.8 Termogravimetria (TG).....	65
5.2 Processo Fotocatalítico TiO <sub>2</sub> /UV .....	66
5.2.1 Influência do pH na Degradação Fotocatalítica para o Solvente DMF .....	66
5.2.2 Análise do pH para o Solvente DMF.....	67
5.2.3 Análise da Turbidez para o DMF .....	68
5.2.6 Análise Estatística para o DMF.....	73
5.2.7 Influência do pH na Degradação Fotocatalítica para o Solvente NMP .....	76
5.2.8 Análise do pH para o Solvente NMP.....	77
5.2.9 Análise da Turbidez para o NMP .....	78
5.2.10 Análise da Condutividade para o NMP .....	79
5.2.12 Análise Estatística para o NMP .....	81
6. CONCLUSÕES .....	85

REFERÊNCIAS .....	86
-------------------	----

# 1. INTRODUÇÃO

Os efluentes de origem doméstica ou industrial são responsáveis por grande parte da carga poluidora do planeta. A implementação de tecnologias mais limpas e pesquisas em tratamento de águas são os caminhos para minimizar os impactos causados ao meio ambiente e melhoria dos recursos hídricos (PAN et al., 2019). O descarte inapropriado desses efluentes tem causado preocupação para a comunidade científica, que tem como desafio aplicar processos de reparação para esses danos ambientais (SILVA, AZEVEDO e ALVES, 2014).

As discussões a respeito do meio ambiente estão ficando cada vez mais importantes e aparecendo de forma mais frequente em todo o mundo juntamente com o tópico das águas naturais o qual tem se identificado que estas são uma das mais degradadas pela população mundial. Com isso, os órgãos vigentes de controle da qualidade contra os diversos poluentes existentes, estão se tornando cada vez mais rigorosos em diversas localizações do globo terrestre. Tais efluentes quando não tratados de forma correta, além de ser mais uma fonte de poluição, torna possível o aumento considerável dos impactos ambientais e, assim, causar danos praticamente permanentes em toda a biota aquática existente. O impacto que esses efluentes podem causar sobre o meio ambiente é de grande preocupação para as autoridades, pois possuem grande potencial cancerígeno (RAUF et al., 2010).

As principais questões de sustentabilidade ambiental nos setores industriais são a geração de efluentes ou águas residuárias, geralmente com alta demanda biológica de oxigênio (DBO) e demanda química de oxigênio (DQO), e seus processamentos devem acatar as exigências da legislação ambiental do Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA) (BRASIL, 2011). Nos efluentes a serem tratados existem substâncias persistentes aos processos comumente aplicados, as substâncias são denominadas de compostos recalcitrantes. Os compostos recalcitrantes ou refratários são substâncias de difícil degradação, ou seja, não são degradados pelos microrganismos comumente existentes em sistemas biológicos de tratamento, sendo então descartados nas vias hídricas receptoras (DIAS et al., 2018).

Os processos de separação por membranas (PMS) são considerados uma tecnologia sustentável, com suas características únicas como um baixo consumo de energia e operação convenientemente compacta. Embora as membranas tenham aumentado a sustentabilidade dos processos químicos, a sua fabricação por si só está longe de ser um processo sustentável. As membranas são barreiras seletivas, separando duas fases, podendo restringir total ou

parcialmente o transporte de uma ou várias espécies químicas presentes nas fases. Além disso, são capazes de promover separações onde os filtros comuns não são eficientes (HABERT, BORGES e NÓBREGA, 2006; WANG et al., 2019).

A fabricação de membranas emprega solventes dipolares tóxicos, como o ácido fórmico (AF), N-metil-2-pirrolidona (NMP) e N,N- dimetilformamida (DMF) pela técnica de inversão de fases que é a mais utilizada para a obtenção de membranas poliméricas microporosas e são produzidas por precipitação de uma solução polimérica espalhada como um filme fino ou extrusada como uma fibra oca, e posterior precipitação em um banho de não-solvente, gerando assim um efluente (ANADÃO, 2010). Estes solventes misturam-se com a água durante a formação da membrana polimérica e, conseqüentemente, são geradas quantidades significativas de efluente ou águas residuárias contendo tais solventes. Devido à natureza poluidora da fabricação das membranas, tem sido observado que a via de processos a jusante da tecnologia de membranas somente se torna mais sustentável quando a quantidade destilada de solvente processado for maior que  $100 \text{ L.m}^{-2}$  (RAZALI et al., 2015).

Para isso, observa-se uma grande necessidade de desenvolver novas maneiras de reduzir os impactos ambientais gerados a partir da obtenção das membranas, com isso serão levantados estudos sobre os Processos Oxidativos Avançados (POA's) como a Fotocatálise com dióxido de titânio/radiação ultravioleta ( $\text{TiO}_2/\text{UV}$ ), Peróxido de Hidrogênio ( $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ ) e o Foto-Fenton que apresentam maior eficiência no tratamento desses efluentes. Os POAs são baseados na utilização de espécies altamente oxidantes para promover uma degradação mais eficaz do poluente a ser tratado, podem ser utilizados em combinação com tratamentos biológicos, com o intuito de aumentar a biodegradabilidade de compostos recalcitrantes (FIOREZE, DOS SANTOS e SCHMACHTENBERG, 2014; ARIMI 2017).

Portanto, o efluente gerado da produção de membranas apresenta uma alta carga orgânica, composta por substâncias sintéticas não biodegradáveis, a exemplo do AF, DMF e NMP, onde o tratamento por métodos convencionais (coagulação, flotação, sedimentação e adsorção) não é suficiente para tratar as substâncias recalcitrantes presentes neles. A fabricação de membranas produz um volume muito grande de água contaminada em decorrência do método de imersão e precipitação do solvente e não-solvente, sendo necessário este efluente gerado passar por tratamentos adequados, eficientes, rápidos e economicamente viáveis. Diante do exposto, o intuito deste trabalho é a aplicação da fotocatalise de  $\text{TiO}_2/\text{UV}$  na degradação dos solventes DMF e o NMP contidos nos efluentes gerados na produção de membranas, onde são substâncias extremamente agressivas ao meio ambiente.

## 2. OBJETIVOS

### 2.1. Objetivo Geral

Aplicar a fotocatalise heterogênea  $\text{TiO}_2/\text{UV}$  na degradação dos solventes N-metil-2-pirrolidona (NMP) e N,N-dimetilformamida (DMF) contidos nos banhos dos efluentes gerados na produção de membranas produzidas pela técnica de inversão de fases.

### 2.2. Objetivos Específicos

- Caracterizar o  $\text{TiO}_2$  para confirmar que suas propriedades físico-químicas, térmicas e características intrínsecas estão adequadas para o tratamento dos efluentes;
- Verificar a influência dos parâmetros operacionais (pH, concentração inicial dos poluentes e do fotocatalisador) para redução da carga poluidora;
- Realizar as análises físico-químicas (pH, turbidez, condutividade elétrica, demanda química de oxigênio (DQO) antes e após o tratamento dos efluentes;
- Avaliar a eficiência da fotocatalise heterogênea ( $\text{TiO}_2/\text{UV}$ ) na degradação do efluente em escala de bancada.

## 3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 3.1 Membranas

As membranas são classicamente definidas como barreiras semipermeáveis capazes de separar duas (ou mais) fases, restringindo total ou parcialmente o transporte de espécies químicas presentes na solução. Esta barreira pode ser de origem orgânica ou inorgânica, simples ou composta e apresenta-se na forma de película (MULDER, 1996; BHAVE, 1991).

As membranas são meios filtrantes que possuem poros de dimensões variadas. Esses poros são responsáveis pelas propriedades que tornam as membranas úteis em suas diversas aplicações, para separar partículas e para fracionar moléculas de diferentes massas molares (BAKER, 2004).

Segundo Figoli, Simone e Drioli (2015), as membranas são preparadas utilizando-se uma ampla variedade de técnicas, dependendo principalmente dos materiais que compõem a membrana como também a sua aplicação, abrangendo desde processos clássicos de pressão, como Microfiltração (MF), Nanofiltração (NF), Ultrafiltração (UF) e Osmose Inversa (OI) até processos emergentes mais recentes como contadores de membrana.

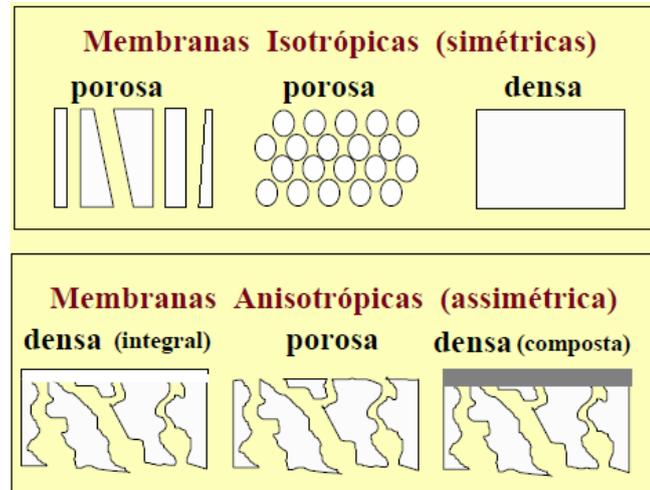
Recentemente, a tecnologia das membranas se desenvolve devido aos diversos benefícios oferecidos pela técnica como a simplicidade do processo, a economia de energia, a eficiência e por ser um método viável para algumas aplicações (WANG et al., 2015).

#### 3.1.2 Classificação das Membranas

De maneira geral, as membranas são classificadas em: naturais ou sintéticas de acordo com a sua natureza química, podendo tanto as membranas naturais quanto às sintéticas, apresentarem uma estrutura porosa ou densa. As membranas são caracterizadas como membranas anisotrópicas, caso as mesmas apresentem uma superfície com pequenos poros e logo abaixo apresente também outra superfície com poros maiores, podendo também ser integrais ou compostas dependendo do material que as constituam, conforme ilustrado na Figura 1. As membranas que são caracterizadas como sendo isotrópicas apresentaram as mesmas estruturas em suas seções transversais e longitudinais, as quais podem ser

classificadas como porosas ou densas, conforme Figura 1 (JOSE, KAPPEN e ALAGAR, 2018).

FIGURA 1: APRESENTA UM MODELO ESQUEMÁTICO DA MORFOLOGIA DAS MEMBRANAS.



Fonte: Habert, Borges e Nobrega (2006).

### 3.1.3 Processo de Separação por Membranas

Desde a década de 70, os processos de separação por membranas (PSM) não eram considerados processos de relevância técnica, hoje em dia eles são considerados processos de grande relevância. Os PSM são definidos como operações que utilizam membranas no fracionamento de misturas, soluções e suspensões envolvendo espécies de tamanho e natureza química diferente (KHULBE, FENG E MATSUURA, 2008). O Quadro 1 ilustra uma comparação entre os principais processos de separação por membranas e os processos clássicos.

Os PSM têm vários potenciais, dentre eles se destaca a contribuição para a solução de diversos problemas, como o tratamento de efluentes provenientes das indústrias, dos esgotos e das redes pluviais, que são lançados no meio ambiente, na forma de líquidos ou de gases. Devido a isto, é notável o crescimento em pesquisas envolvendo a síntese e estudos de membranas (KUNZ, MUKHTAR, 2016).

De acordo com Medeiros et al., (2019), o PSM é uma tecnologia limpa, que não exige maior capacidade técnica de operação, que pode ser combinado com diversos outros

processos, que demanda equipamentos simples e de pequeno porte e que é facilmente escalável, tornando-os bastante atrativos em comparação com as demais técnicas de separação.

QUADRO 1: COMPARAÇÃO ENTRE OS PROCESSOS DE SEPARAÇÃO POR MEMBRANAS E OS PROCESSOS CLÁSSICOS DE SEPARAÇÃO.

Processo	Força Motriz	Material Retido	Material que Permeia	Aplicações
<b>Microfiltração (MF)</b>	$\Delta P$ (0,5–2 atm)	Material em suspensão, bactérias. Massa molar > 500k Da (0,01 $\mu$ m)	Água e sólidos dissolvidos	Esterilização bacteriana; clarificação vinhos e cervejas; concentração de células; oxigenação de sangue
<b>Ultrafiltração (UF)</b>	$\Delta P$ (1-7 atm)	Colóides, Macromoléculas. Massa molar > 5.000 Da	Água (solvente), sais solúveis de baixa massa molar	Fracionamento/ concentração de proteínas, recuperação de pigmentos/óleos
<b>Nanofiltração (NF)</b>	$\Delta P$ (5-25 atm)	Moléculas de massa molar. Média 500 < MM < 2.000 Da	Água, sais e moléculas de baixa massa molar	Purificação de enzimas; biorreatores a membrana
<b>Osmose Inversa (OI)</b>	$\Delta P$ (15-80 atm)	Todo material solúvel ou em suspensão	Água (solvente)	Dessalinização de águas; concentração de suco de frutas; desmineralização de águas
<b>Diálise (D)</b>	$\Delta C$	Moléculas de massa molar > 5.000 Da	Íons e orgânicos de baixa massa molar	Hemodiálise; rim artificial; recuperação de NaOH
<b>Eletrodiálise (ED)</b>	$\Delta E$	Macromoléculas e compostos não iônicos	Íons	Concentração soluções salinas; purificação de águas
<b>Permeação de Gases (PG)</b>	$\Delta P \rightarrow \Delta C$	Gás menos permeável	Gás mais permeável	Recuperação de hidrogênio; separação CO <sub>2</sub> /CH <sub>4</sub> ; fracionamento do ar
<b>Pervaporação (PV)</b>	Pressão de Vapor	Líquido menos permeável	Líquido mais permeável	Desidratação de álcoois; eliminação de VOC da água

Fonte: Adaptado de Habert, Borges e Nobrega (2006).

### 3.1.4 Produção de Membranas pela Técnica de Inversão de Fases

A técnica de inversão de fases é o método mais comum para produção de membranas poliméricas baseando-se na separação de um sistema inicialmente homogêneo em duas fases distintas consistindo de polímero, solvente e eventualmente outros aditivos. A fase sólida ou fase rica em polímero dará origem à matriz da membrana, enquanto que a fase líquida, rica

em solvente ou fase pobre em polímero dará origem aos poros (FIGOLI, SIMONE e DRIOLI, 2015).

No método de imersão-precipitação, a solução é depositada sobre uma placa de vidro e imersa num banho de não solvente, geralmente água destilada, para o polímero, esse processo ocorre por meio de cinco etapas: preparação de uma solução polimérica, deposição da solução formando um filme fino sobre a placa de vidro, imersão do filme polimérico em um banho de precipitação, remoção do solvente residual presente na matriz polimérica formada e secagem da membrana obtida Figura 2. A precipitação ocorre porque o solvente é trocado por um não solvente na solução polimérica (GOHIL e CHOUDHURY, 2019; ANADÃO, 2010).

FIGURA 2: REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DAS ETAPAS ENVOLVIDAS NA FORMAÇÃO DE MEMBRANAS POR IMERSÃO EM BANHO DE NÃO SOLVENTE.



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

Os solventes orgânicos usados no processo de obtenção de membranas como o N-metil-2-Pirrolidona (NMP) e o N-N-dimetilformamida (DMF), podem causar sérios problemas de saúde em quem entra em contato com tais substâncias, entre os perigos associados são que seus líquidos e vapores são inflamáveis, são prejudiciais se em contato com a pele, olhos e sistema respiratório, causando sérias irritações, podendo afetar até o desenvolvimento de fetos, a exemplo de má formação (FIGOLI et al., 2014).

Estima-se que cerca de 50 bilhões de litros de efluentes contaminados com solventes são gerados decorrentes da produção de membranas, fazendo com que seu sistema de produção não seja considerado uma tecnologia limpa. Por isso, a toxicidade, os fatores de produção, a exemplo dos fatores técnicos, econômicos e ambientais, devem ser levados em consideração na escolha do melhor solvente a ser utilizado (WANG et al., 2019).

Apesar do grande interesse de toda a comunidade acadêmica e empresarial na produção de membranas poliméricas, onde inúmeros trabalhos estão sendo desenvolvidos e publicados, observa-se que quase nenhum aborda o problema dos efluentes gerados nos processos de obtenção deste produto. O processo de obtenção destas membranas pelo método de imersão-precipitação por inversão de fases produz um volume considerável de efluentes inadequados para serem descartados diretamente nos corpos receptores de água, então surge à necessidade de estudos de tratamento destes, tanto para o descarte, como para possibilidade de reuso do efluente tratado no próprio processo. O tratamento de efluentes gerados nos processos de produção de membranas é necessário, pois o mesmo é altamente prejudicial ao meio ambiente devido entre outros fatores à elevada DQO, e presença de vários compostos químicos como ácidos orgânicos (RAZALI et al., 2015).

Entre os novos métodos que estão sendo desenvolvidos para descontaminação de efluentes de difícil degradação, temos os POAs, que tem merecido especial atenção, e que se baseia principalmente na formação de radicais hidroxilas ( $\text{OH}\cdot$ ), que podem oxidar e mineralizar compostos orgânicos e reduzir metais, a partir da combinação de diferentes oxidantes químicos com uma fonte de irradiação, para a geração dos referidos radicais. Dentre estes processos, pode-se citar o processo fotocatalítico homogêneo e heterogêneo.

### 3.2 Solventes Orgânicos

A União Internacional de Química Pura e Aplicada (do inglês, International Union of Pure and Applied Chemistry – IUPAC), define solvente, soluções e solutos da seguinte forma: Uma solução é uma fase líquida ou sólida contendo mais de uma substância, quando por conveniência uma (ou mais) substâncias, que é chamado solvente, são tratadas de maneira diferente das outras substâncias, chamadas solutos. A palavra "solvente" é originária do latim, na qual o verbo ‘solvo’ significa afrouxar ou desatar. Isso corresponde à propriedade chave dos solventes, que está “afrouxando” as ligações intermoleculares entre as moléculas do soluto que as separam (CSERI et al., 2018).

Os solventes e a dissolução em geral são parte integrante de várias indústrias há centenas de anos. No século XV, registros mostram que os alquimistas já estavam em busca de solventes para auxiliar em seus processos de pesquisa. Em particular, eles procuravam encontrar o chamado solvente universal que possuía o poder de remover todas às ‘sementes’

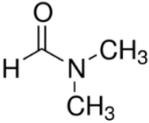
(como eles chamavam) de doenças do corpo humano. Ao longo dos séculos, os solventes ganharam bastante atenção e hoje em dia abrangem toda a nossa vida. Desde a produção de medicamentos que salvam vidas até a fabricação de máquinas de café, os solventes desempenham um papel vital na sociedade moderna. Particularmente nas indústrias químicas, os solventes são auxiliares importantes nos processos e a maioria dos métodos de fabricação exige vários tipos dos mesmos (REICHARDT e WELTON, 2011).

Os solventes podem ser divididos em dois grupos de acordo com suas interações específicas com ânions e cátions, estes podem ser solventes apróticos dipolares e solventes próticos. A distinção é devida principalmente à dipolaridade das moléculas dos solventes e a sua capacidade de formar ligações de hidrogênio. É possível acrescentar a estes dois grupos um terceiro, o de solventes apróticos apolares.

### 3.2.1 Solvente N, N-Dimetilformamida (DMF)

N, N-Dimetilformamida (DMF) é considerado como um solvente orgânico largamente utilizado em diversas indústrias como a de medicamentos, pesticidas, adesivos, couros sintéticos, poliuretano, corantes, borracha, madeira, entre outros. Sendo ele um dos produtos químicos mais encontrados nos efluentes após o tratamento do soluto (CHEN et al., 2016). Além disso, o DMF é caracterizado como um solvente polar aprótico com uma pressão de vapor relativamente baixa. Também, ele é miscível com a maioria dos reagentes podendo dissolver uma ampla variedade de compostos orgânicos, inorgânicos e resinas. Ainda, o DMF é resistente à decomposição devido à sua estabilidade química e biológica no meio ambiente (ZHAO et al., 2018).

QUADRO 2: ESTRUTURA E FÓRMULA MOLECULAR DO DMF.

Estrutura molecular	Fórmula molecular
	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> NO

Fonte: Adaptado de AMATO et al., 2001.

A cada ano o seu consumo vem aumentando, com isso, as preocupações com os impactos causados no meio ambiente e na saúde se tornaram uma grande preocupação. Uma

exposição de curto prazo pode causar dor de cabeça, tontura, náusea e/ou vômito, já uma exposição de longo prazo pode afetar o sistema nervoso, causar prejuízos nas funções do fígado e dos rins, mesmo que em baixas concentrações. Portanto, faz-se necessário encontrar métodos eficientes para degradar o DMF em meio aquoso (SANG et al., 2019).

Uma espécie de regulamentação química na Europa e na China foi adotada para proteger o meio ambiente e os seres humanos contra substâncias perigosas em itens de consumo e os diversos ambientes de trabalho. A denominada “REACH” (Registration, Evaluation, Authorization and Restriction of Chemicals, em inglês, ou Registro, Avaliação, Autorização e Restrição de Produtos Químicos, em tradução direta), possuindo cerca de 163 substâncias pertencentes à categoria SVHC (Substâncias de Elevada Preocupação) e o DMF está presente em tal lista desde 2012 devido às suas características. Essa regulamentação deve ser de interesse para o resto do mundo também, pois algumas substâncias são proibidas por leis de aplicações industriais. Sendo o DMF forte candidato à proibição num futuro bem próximo (KÖHLER, PETEREK e GRIES, 2017).

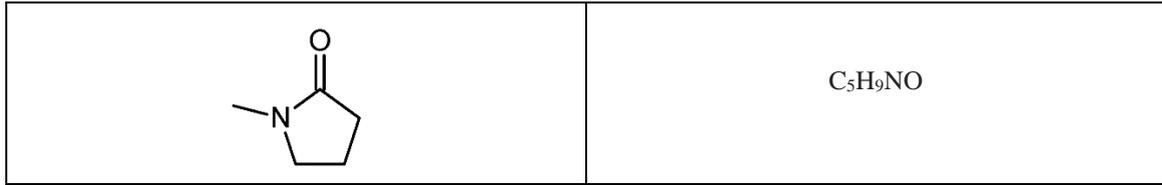
O DMF quando é descarregado no meio ambiente ocasiona sérios danos ao meio ambiente e à saúde humana por conter propriedades químicas estáveis, toxicidade e baixa biodegradabilidade. Assim, é importante encontrar métodos econômicos e eficientes para a degradação do DMF em meio aquoso. O DMF possui dois grupos metil hidrofóbicos na sua molécula, aumentando a dificuldade do processo biológico quando a água é descartada com alta concentração do solvente. No entanto, algumas pesquisas focam na degradação do DMF pelos processos oxidativos avançados (POAs), como a fotocatalítica e o Fenton, podendo gerar muitas espécies ativas durante seu processo de reação (SANG et al., 2019).

### 3.2.2 Solvente 1-Metil-2-Pirrolidona (NMP)

O N-metil-2-pirrolidona (NMP) é um composto orgânico cíclico que contém nitrogênio, sendo considerado um solvente polar aprótico totalmente miscível com água, tem sido amplamente utilizado como solvente para o processamento de polímeros orgânicos naturais e sintéticos em muitas indústrias, como indústria de petróleo, indústria farmacêutica, indústria de microeletrônica, devido ao seu alto ponto de ebulição e propriedades polares (MORENO-MARRODAN, LIGUORI e BARBARO, 2019).

QUADRO 3: ESTRUTURA E FÓRMULA MOLECULAR DO NMP.

Estrutura molecular	Fórmula molecular
---------------------	-------------------



Fonte: Adaptado de MORENO-MARRODAN et al., 2019.

Suas vantagens incluem uma polaridade forte, boa inércia, baixa viscosidade, não corrosão e baixa volatilidade. A alta produção para o amplo uso de NMP como solvente e na indústria química pode resultar em sua liberação para o meio ambiente através de vários fluxos de resíduos. Sendo difícil remover o NMP devido à sua alta solubilidade em água (SHORTT et al., 2014).

De acordo com os dados de inventário de liberação de toxinas da Conferência Americana de Higienistas Industriais Governamentais (do inglês, American Conference of Governmental Industrial Hygienists) realizada em 2008, o NMP é liberado no meio ambiente pelas indústrias químicas em um volume de 2450 toneladas. Não obstante, o NMP mostra ser tóxico para a saúde humana, pois causa dor de cabeça e irritação no sistema respiratório e nos olhos, como também seu contato com a pele pode causar aborto (CAI et al., 2014).

A Agência de Proteção Ambiental dos EUA e a União Européia reconheceram o NMP como causador de toxicidade no desenvolvimento de novos produtos. A Food and Drug Administration – FDA dos EUA colocou o NMP na classe 2 de solventes residuais que devem ser limitados em produtos farmacêuticos devido às suas toxicidades inerentes, sendo necessário investigar seu comportamento e mecanismos de degradação no ambiente (CAI et al., 2014).

Devido a suas vantagens, o NMP também foi extensivamente aplicado como solvente nos processos de fabricação de membranas e desempenha um papel importante na determinação da morfologia e desempenho finais de membranas. Como solvente, o NMP geralmente está presente em altas concentrações em soluções poliméricas e misturado com outros aditivos inorgânicos e/ou orgânicos (LOH et al., 2018).

Durante o processo de fabricação da membrana, a água é usada como coagulante e, portanto, a maioria do NMP se difunde das membranas produzidas para a água. O NMP de alta resistência contido nas águas do processo não pode ser descartado diretamente nas estações de tratamento de água. Especificamente, estudos recentes revelaram a ecotoxicidade do NMP ao afetar crustáceos planctônicos e os microrganismos marinhos. Assim, para

atender aos padrões de descarte, é necessária a eliminação e a conversão de NMP nas águas residuais do processo em compostos inofensivos ao meio ambiente (LOH et al., 2018).

### 3.3 Legislação para Lançamentos de Efluentes nos Corpos Hídricos

O Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA), Resolução N° 430, de 13 de maio de 2011 é o órgão no Brasil que estabelece as condições e os padrões de lançamento de efluentes, estabelecendo valores de concentração de parâmetros orgânicos e inorgânicos para serem obedecidos por qualquer fonte poluidora que lance seus efluentes diretamente nos corpos receptores. Este órgão determina que os efluentes de fontes antrópicas, somente poderão ser lançados nos corpos receptores de água após receberem tratamento apropriado, atendendo aos padrões e exigências dispostos na resolução. Por exemplo, o Art. 2° da Resolução N° 357, de março de 2005 apresenta definições diversas para tratamentos avançados na remoção ou inativação de contaminantes, os quais podem conferir à água características como cor, odor, sabor, atividade tóxica ou patogênica.

Logo no Capítulo II que trata das condições e padrões de lançamentos de efluentes, entretanto não está incluso na lista de parâmetros orgânicos uma concentração limite de solventes permitidos que possam estar no efluente a ser lançado nos corpos de água. Já o Art. 16 aborda que os efluentes de qualquer fonte poluidora somente poderão ser lançados diretamente no corpo receptor desde que obedeçam às condições e padrões previstos neste artigo, resguardadas outras exigências cabíveis:

I - condições de lançamento de efluentes:

- a) pH entre 5 a 9;
- b) temperatura: inferior a 40°C, sendo que a variação de temperatura do corpo receptor não deverá exceder a 3°C no limite da zona de mistura.

Complementando o Art. 16, o Art. 18 explica que o efluente não deverá causar ou possuir potencial para causar efeitos tóxicos aos organismos aquáticos no corpo receptor, de acordo com os critérios de ecotoxicidade estabelecidos pelo órgão ambiental competente. Com isso, pode-se depreender que se faz necessário uma legislação melhor elaborada que oriente instituições estaduais e/ou municipais sobre os padrões de lançamento, desde que haja uniformização de parâmetros e padrões, respeitando as singularidades locais onde assegure a qualidade físico-química e microbiológica dessas águas.

### 3.4 Processos Oxidativos Avançados (POAs)

Os POAs possuem a geração de radicais hidroxilas ( $\bullet\text{OH}$ ) como sua principal característica. Tais radicais são altamente reativos e não seletivos e são produzidos em quantidades suficientes para oxidar a maioria dos poluentes orgânicos presentes nos efluentes e águas residuais. Dessa forma, ao reagir com o oxigênio, dão início a uma série de reações de degradação resultando em espécies inertes, geralmente o  $\text{CO}_2$  e o  $\text{H}_2\text{O}$  (SAFARZADEH-AMIRI, BOLTON e CATER, 1997).

São métodos utilizados que aceleram o processo de oxidação de substâncias tanto orgânicas quanto inorgânicas resistentes aos meios convencionais de tratamento, tendo a capacidade de removê-las total ou parcialmente, tais processos são caracterizados por ter a capacidade de degradar substâncias recalcitrantes por meio de reações de oxidação que acontecem na geração *in situ* de radicais livres bastante reativos, principalmente o radical hidroxila ( $\bullet\text{OH}$ ) que são altamente reativas e possuem baixa seletividade de ataque, que é adequado para o uso em tratamento de efluentes (BAUER et al., 1999; ESPLUGAS, YUE e PERVEZ, 1994).

Devido os tratamentos convencionais apresentarem baixa eficiência, alto custo e elevada complexidade operacional na remoção de componentes recalcitrantes contidos nos efluentes, é crescente o uso de tecnologias alternativas nos últimos anos. Assim, os POAs são métodos que apresentam bastante potencial na remoção de tais poluentes recalcitrantes e/ou orgânicos tóxicos das soluções aquosas (RIBEIRO et al., 2017).

Os POAs, segundo Ameta (2018), foram introduzidos por Glaze, Kang e Chapin em 1987, como um processo envolvendo radical hidroxila em quantidade suficiente para afetar a purificação da água.

Bila, Azevedo e Dezotti (2008) alegam que os radicais  $\text{OH}\bullet$  liberados na reação possuem qualidades muito reativas e com pouca seletividade que reagem com a maior parte das moléculas orgânicas com constantes de reação na ordem de  $10^6$  a  $10^9 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ .

As vantagens decorrentes do uso dos POAs são:

- Possuem uma alta taxa de reação;
- Têm potencial para reduzir a toxicidade e mineralizar totalmente os contaminantes orgânicos;

- Remoção dos compostos orgânicos;
- Não acumulam resíduos para posterior tratamento como os métodos que utilizam membranas, por exemplo;
- Não criam lodo, como é o caso dos processos físicos, químicos e biológicos;
- Sua baixa seletividade permite o tratamento de diferentes compostos orgânicos por vez;
- Possuem custos relativamente baixos.

Os POAs promissores para degradação e mineralização dos poluentes são: fotocatalise heterogênea ( $\text{TiO}_2/\text{UV}$ ), peróxido de hidrogênio ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ), foto-Fenton ( $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}/\text{UV}$ ) ozônio ( $\text{O}_3$ ) e/ou ultravioleta, como também são divididos em sistemas homogêneos e heterogêneos onde são listados no Quadro 4 (RIBEIRO et al., 2017).

QUADRO 4: CLASSIFICAÇÃO DOS POAs

<b>Sistemas Homogêneos</b>	Com irradiação	$\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ Foto-Fenton $\text{O}_3/\text{UV}$
	Sem irradiação	$\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$ $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ Cavitação
<b>Sistemas Heterogêneos</b>	Com irradiação	$\text{TiO}_2/\text{O}_3/\text{UV}$ $\text{TiO}_2/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ $\text{TiO}_2/\text{UV}$
	Sem irradiação	Eletro-Fenton Eletroquímico

Fonte: Adaptado de Ribeiro et al. (2017).

Os agentes oxidantes mais comumente usados em diferentes POAs e os seus potenciais de oxidação, em volts, estão dispostos na Tabela 1 (AMETA, 2018).

TABELA 1: AGENTES OXIDANTES COMUMENTE UTILIZADOS E SEUS POTENCIAIS DE OXIDAÇÃO

<b>Agente Oxidante</b>	<b>Potencial de Oxidação</b>
Flúor	3,06
Radical Hidroxila	2,80
Oxigênio Atômico	2,42
$\text{TiO}_2 + h\nu$	2,35
Ozônio	2,08
Persulfato	2,01
Perbromato	1,85
Peróxido de Hidrogênio	1,78
Radical Perhidroxila	1,70
Hipoclorito	1,49
Bromato	1,48
Cloro	1,36
Dicromato	1,33

Dióxido de Cloro	1,27
Permanganato	1,24
Oxigênio (molecular)	1,23
Perclorato	1,20
Bromo	1,09
Iodo	0,54

Fonte: Adaptado de Ameta (2018).

#### 3.4.1 Fotocatálise Heterogênea TiO<sub>2</sub>/UV

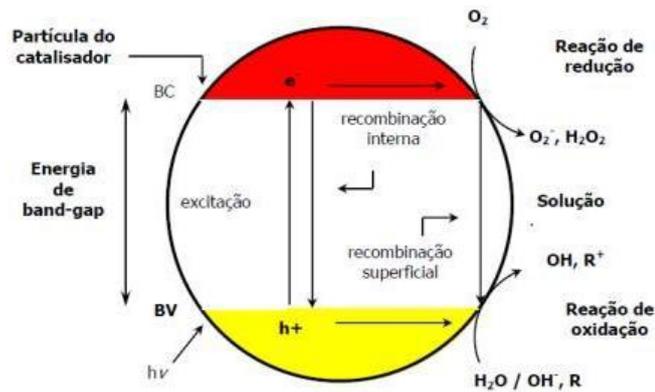
Os sistemas oxidativos heterogêneos se caracterizam pela presença de um catalisador, na maioria das vezes um semicondutor, no qual aumenta a sua velocidade de reação sem alterações (M'BRA et al., 2019).

Os POAs por fotocatálise TiO<sub>2</sub>/UV são capazes de oxidar praticamente todos os contaminantes orgânicos por meio de espécies reativas e, ao mesmo tempo, pode não produzir produtos finais perigosos (ATHANASEKOU, LIKODIMOS e FALARAS, 2018).

Esse processo é baseado na absorção de luz por um semicondutor, usualmente TiO<sub>2</sub>, para produzir pares de elétrons, que reagem com a interface e produzem espécies oxidantes como a hidroxila (OH•) ou radical superóxido, os OH• têm sido considerados como sendo uma espécie de maior atividade durante a reação de oxidação fotocatalítica (M'BRA et al., 2019).

Entretanto, a utilização de nanopartículas de TiO<sub>2</sub> em suspensão é um problema para a recuperação do fotocatalisador após o tratamento. Para resolver tal problema, vários sistemas de fotocatálise que suportam o uso de TiO<sub>2</sub> foram desenvolvidos há alguns anos (M'BRA et al., 2019). O TiO<sub>2</sub> é o semicondutor mais usado na fotocatálise e muitos catalisadores contendo TiO<sub>2</sub> foram desenvolvidos para melhorar a produção do OH•, reduzir a energia do gap da banda, retardar a recombinação e<sup>-</sup>/h<sup>+</sup>, aumentar sua área de reação e afinidade por compostos orgânicos e reduzir custos de recuperação do catalisador após o uso, conforme a Figura 3 (ARCANJO et al., 2018).

FIGURA 3: ESQUEMA DA FOTOCATÁLISE TiO<sub>2</sub>.



Fonte: Adaptado de Bila, Azevedo e Dezotti (2008).

As nanopartículas de  $\text{TiO}_2$  são excitadas pela luz UV na água, gerando  $\text{OH}\cdot$  em contato com o oxigênio dissolvido. O oxigênio é necessário para um processo eficiente de fotocatalise (AFSHARNIA et al., 2018). Para compreender o mecanismo neste processo, as nanopartículas são iluminadas pela luz/UV, então os elétrons das nanopartículas tendem a estar na banda de condução. Este processo gera um gap na banda de valência, na qual a geração de propriedades altamente oxidantes se origina. De fato, a presença de elétrons na banda de condução e uma lacuna na banda de valência são responsáveis por características altamente oxidantes dessas nanopartículas de  $\text{TiO}_2$  (RIBONI et al., 2017).

Portanto, o uso de  $\text{TiO}_2$  oferece uma vantagem sobre os processos de fotólise, acelerando a destruição da matéria orgânica indesejável (MENA, REY e BELTRÁN, 2018). A reação de  $\text{TiO}_2$  na presença de radiação UV é descrita pelas Equações 1, 2 e 3 (BILA, 2008).



O processo fotocatalítico tem sido bastante estudado devido sua grande capacidade de oxidação da matéria orgânica, principalmente em escala de bancada. O catalisador mais comum é o dióxido de titânio ( $\text{TiO}_2$ ).

#### 3.4.1.2 Dióxido de Titânio ( $\text{TiO}_2$ )

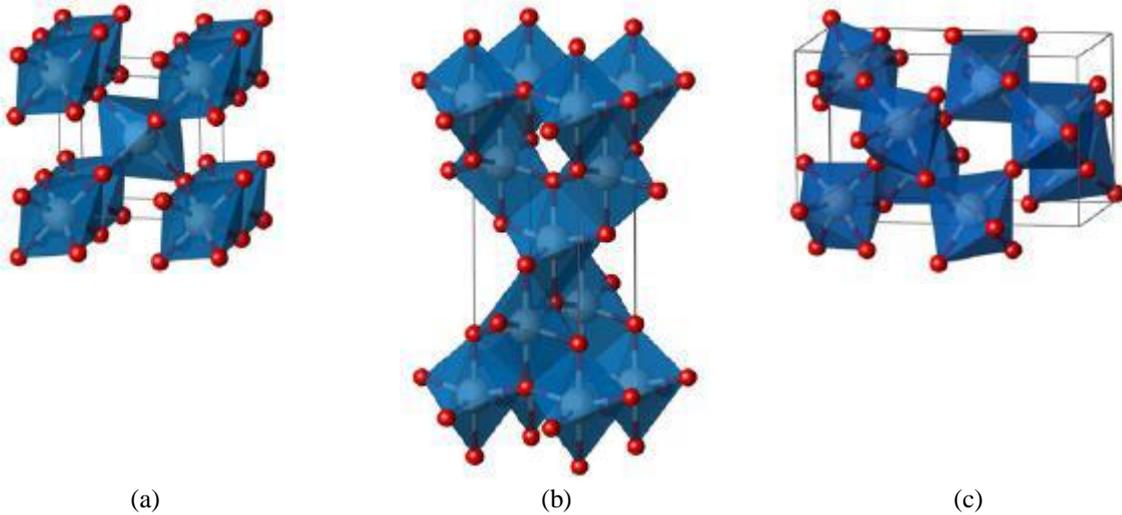
O  $\text{TiO}_2$  ganhou uma rápida expressão no mercado depois de ter sido comercialmente produzido por volta de 1920 devido às suas características, sendo substituto ideal de pigmentos a base de chumbo. No ano de 2012, o principal motivo é que cerca de 70% de toda a sua produção pode ser voltada para este fim (MARCONE et al., 2012).

O  $\text{TiO}_2$  é o composto mais comum de titânio e é conhecido por encontrar-se em várias formas, dentre elas, pode-se destacar as mais abundantes que são: rutilo (tetragona), anatase (tetragonal) e broquita (ortorrômbica). Podendo ainda ser preparado por combinações diretas entre o titânio e o oxigênio, por meio de tratamentos de sais de titânio e por reações de compostos voláteis de titânio com oxigênio (REDDY, MANORAMA e REDDY, 2002).

A estrutura e cela unitária tetragonal para os dois polimorfos mais comuns do  $\text{TiO}_2$  estão ilustrados na Figura 4. A estrutura local do  $\text{TiO}_2$  em ambas as fases cristalinas consiste de octaedros ligeiramente distorcidos de  $\text{TiO}_6$ . A estrutura cristalina resultante é determinada pelo modo como estes octaedros se conectam, assim como o arranjo espacial destes. Enquanto na anatase os octaedros  $\text{TiO}_6$  compartilham faces, no rutilo eles compartilham um vértice. As distâncias Ti-Ti são maiores na anatase (3,79 e 3,04 Å contra 3,57 e 2,96 Å no rutilo), por outro lado as distâncias Ti-O nesta fase são menores do que na rutilo (1,933 e 1,979 Å na anatase contra 1,948 e 1,979 Å na rutilo) (ULLAH et al., 2015).

A fase rutilo é obtida após uma calcinação a altas temperaturas e tem por propriedades fundamentais as propriedades elétricas, ópticas e térmicas. As propriedades da forma anatase não são bem compreendidas. A fase broquita é estável apenas a temperaturas muito baixas, conseqüentemente, não é útil na prática. O dióxido de titânio é insolúvel em água, sendo comercializado na forma de pó branco, possui ponto de fusão em torno de 1855 °C, e excelente estabilidade térmica (DA SILVA et al., 2013).

FIGURA 4: ESTRUTURAS E CÉLULAS UNITÁRIAS DAS FASES RUTILO E ANATASE. O EMPILHAMENTO DE OCTAEDROS EM AMBAS AS ESTRUTURAS É TAMBÉM ILUSTRADA NO LADO DIREITO. (A) RUTILO, (B) ANATASE E (C) BROOKITA.



Fonte: DA SILVA et al., 2013.

O  $\text{TiO}_2$  está sendo estudado em aplicações fotocatalíticas por possuir uma boa estabilidade química, ter alta reatividade sob radiação ultravioleta, sua não toxicidade, baixo custo e grande disponibilidade, baixa resistência ao transporte de cargas e band gap de energia acima do ideal com suas bandas energéticas distribuídas para uma boa fotocatalise, apresentando um forte poder oxidativo à temperatura ambiente (ÂNGELO et al., 2013).

Não pode ser utilizado com uma alta dosagem, pois quando aumentada em excesso pode promover um aumento da eficiência de fotodegradação, causando espalhamento de luz e um aumento da velocidade da recombinação do par elétron-lacuna. Além disso, causa uma diminuição na velocidade dos contaminantes. O mesmo ocorre quando a carga de contaminante é muito alta. A fotocatalise heterogênea pode ter sua eficiência aumentada por meio da superfície do catalisador ou pela adição de aditivos (CHA et al., 2006).

### 3.4 ANÁLISE CINÉTICA DA DEGRADAÇÃO FOTOCATALÍTICA

Qualquer que seja a técnica utilizada para degradação, estas envolvem reações químicas que apresentam algum tipo de cinética reacional, e os POAs não se diferem disto, sendo possível a modelagem de tal reação. O estudo da cinética das reações de oxidação geralmente é feito em função das concentrações dos poluentes que sofrerão os processos de degradação e mantendo-se constantes as demais variáveis, que podem ser carga do fotocatalisador, temperatura, pH, intensidade com que a radiação ultravioleta é emitida e concentração de algum outro reagente a depender do processo oxidativo. Assim, a taxa de

reação de oxidação segue um modelo de cinética de pseudo-primeira ordem que pode ser representada através da Equação 4 a seguir:

$$-r_0 = kC_0 \quad (4)$$

Onde,

$r_0$  é a taxa inicial de oxidação do poluente ( $\text{mg.L}^{-1}.\text{min}^{-1}$ );

$k$  é a constante da taxa de reação ( $\text{min}^{-1}$ ); e

$C_0$  é a concentração inicial do poluente ( $\text{mg.L}^{-1}$ ).

Vários modelos podem avaliar os dados de adsorção, dentre eles se destacam: Langmuir, Freundlich, Elovich, Temkin e Dubinin-Radushkevich (D-R), apresentados de acordo com as Equações 4-9 a seguir.

Langmuir isotherm model:

$$\frac{1}{Q_e} = \frac{1}{K_L Q_m C_e} + \frac{1}{Q_m} \quad (5)$$

Freundlich isotherm model:

$$\ln Q_e = \ln K_F + \frac{1}{n} \ln C_e \quad (6)$$

Elovich isotherm model:

$$\ln \frac{Q_e}{C_e} = \ln(K_E Q_m) - \frac{1}{Q_m} Q_e \quad (7)$$

Temkin isotherm model:

$$Q_e = B \ln K_T + B \ln C_e \quad (8)$$

D-R isotherm model:

$$\ln Q_e = \ln Q_m - K_{DR} \varepsilon^2 \quad (9)$$

Onde,

$Q_e$  está expressando a faixa de moléculas de fenol adsorvidas sobre a superfície do adsorvente em  $\text{mg.g}^{-1}$ ;

$C_e$  denota a concentração de fenol no equilíbrio em  $\text{mg.L}^{-1}$ ;

$Q_m$  representa a capacidade suprema de adsorção em  $\text{mg.g}^{-1}$  e

$n$  está revelando a intensidade de adsorção, que é um fator adimensional.

$K_L$ ,  $K_F$ ,  $K_E$ ,  $K_T$  e  $K_{DR}$  estão expressando as constantes de isoterma de Langmuir, Freundlich, Elovich, Temkin e D-R, respectivamente (ZULFIQAR et al., 2020)

### 3.5 ESTADO DA ARTE

#### 3.5.1 Processos de Tratamento do DMF e NMP

Chang et al. (2005) estudaram a oxidação fotocatalítica do DMF gasosa usando o fotocatalisador de filme fino na fabricação do couro sintético têxtil sintético, utilizando um fotorreator anular de fluxo de tampão revestido com dióxido de titânio. Para descrever o decaimento da atividade do catalisador foi utilizado o modelo cinético de desativação de Levenspiel, caracterizaram a superfície e o mecanismo de desativação do fotocatalisador pela espectroscopia de infravermelho transformada de Fourier (FTIR). Seus resultados revelaram que ácidos carbonílicos, aldeídos, aminas, carbonatos e nitratos foram adsorvidos na superfície do  $\text{TiO}_2$  durante a reação fotocatalítica. Os íons  $\text{NH}_4^+$  e  $\text{NO}_3^-$ , que causaram a desativação de catalisadores, foram detectados na superfície do  $\text{TiO}_2$ . Diversos processos de tratamento foram aplicados para encontrar um procedimento adequado para a regeneração da atividade catalítica. Entre esses procedimentos, o melhor foi o processo  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ .

Zolfaghari, Mortaheb e Meshkini (2011) realizaram a degradação do solvente NMP por meio de um sistema descontínuo aerado por meio do processo fotocatalítico  $\text{TiO}_2/\text{UV}$ . Alguns parâmetros foram analisados como: os efeitos da carga do fotocatalisador de  $\text{TiO}_2$ , temperatura, pH, concentração inicial e o tipo de fase gasosa na taxa de reação, e foram definidas as condições ideais para a taxa máxima de degradação. Observou-se que os resultados desses parâmetros influenciam diretamente a degradação do NMP. A carga ideal do  $\text{TiO}_2$  é de 0,1% em peso, onde verificou-se que fornece uma área de superfície suficiente para a reação em perda de irradiação devido à dispersão da luz UV. A taxa de reação de fotodegradação mais alta é obtida em condição neutra ou levemente ácida, em vez de na faixa

ácida ou alcalina extrema. Como também a expressão da taxa de reação de pseudo-primeira ordem baseada no modelo de Langmuir-Hinshelwood pode simular o processo de degradação fotocatalítica

Chen et al. (2018) avaliaram os efeitos da taxa de carga orgânica (OLR) para remoção de DMF, m-Cresol (MC) e álcool isopropílico (IPA) por um biorreator de membrana anaeróbia em escala piloto (AnMBR) para tratar águas residuais de solventes de base química sintética de antibióticos em um período de melhora da concentração da Demanda Química de Oxigênio (DQO) com diminuição do Tempo de Retenção Hidráulica (TRH). Ao longo dos 249 dias de tempo de operação, a eficiência média de remoção de DMF, MC e IPA foi de 96,9%, 98,2% e 96,4%, respectivamente. A camada acumulada na superfície da membrana atuou como um biofilme secundário dinâmico que levou ao aumento da taxa de remoção física. Além disso, modelos estatísticos matemáticos foram construídos sobre técnicas de regressão linear para explorar a relação interna entre EPS e o desempenho do AnMBR.

No processo de fabricação das membranas poliméricas, o solvente N-metil-2-pirrolidona (NMP) é bastante utilizado, com uma concentração alta sendo maior que 1000 mg.L<sup>-1</sup>. O seu descarte nas águas residuais é bastante preocupante, logo se faz necessário um tratamento devido a possíveis impactos ambientais negativos. Loh et. al, 2018, estudaram uma maneira para tratar as águas residuais do processo de fabricação das membranas contendo uma maior concentração de NMP por um reator de batelada sequencial (SBR) como também por um biorreator de membrana (MBR). Os autores concluíram que o tratamento através do SBR foi capaz de remover mais de 90% de carbono orgânico dissolvido e aproximadamente 98% do NMP em 2 horas de experimento. Porém, o experimento MBR mostrou uma diminuição da eficiência de 100% para 40% no período de 15 dias de operação (LOH et al., 2018).

Dou et al. (2019) analisaram um novo processo para remoção do DMF em efluentes industriais, sua baixa degradabilidade demanda um tratamento eficaz. Utilizaram um processo que combine com extração, destilação e osmose inversa. Para a extração do DMF usou o clorofórmio, após a extração do DMF foi utilizado a querosene para remoção do clorofórmio dissolvido nos efluentes industriais. No processo da destilação foram projetados extratores para a separação e recuperação do DMF, as simulações mostraram que mais de 99% do DMF poderia ser recuperada com sua pureza de 99%. A salinidade das águas residuais teve uma redução para um nível muito mais baixo através do processo de RO, e a qualidade dos efluentes melhorou bastante. Portanto, a análise econômica mostrou que uma redução

significativa de 72,74% no custo anual total (TAC) pode ser obtida usando o processo proposto.

Sang et al. (2019) analisaram a degradação do DMF utilizando um plasma de descarga de barreira dielétrica (DBD). Através do plasma DBD 1000 mg L<sup>-1</sup> de DMF podem ser degradados sob diferentes potências de entrada, tempo de tratamento e valores iniciais de pH da solução aquosa, depois de 40 minutos com uma descarga plasmática de DBD foram alcançada uma eficiência de degradação de 52,2% na concentração de DMF de 1000 mg L<sup>-1</sup> com uma potência de entrada de 16,19W sob pH inicial de 11,14 em solução aquosa, e a eficiência energética do sistema foi de 13,2 mg kJ<sup>-1</sup>, já a eficiência da remoção diminuiu com a presença de radicais, manifestando que o OH desempenha um papel crítico no processo de degradação.

### 3.5.2 Processos de Tratamento de outros Solventes

Wang, Shiraishi e Nakano (2002) avaliaram o efeito sinérgico da fotocatalise e da ozonização na decomposição do AF dissolvido em uma solução aquosa. No processo fotocatalítico, as taxas de decomposição inicial seguiram o tipo Langmuir – Hinshelwood e o peróxido de hidrogênio gerado durante a reação fotocatalítica desempenhou um papel importante na decomposição do ácido fórmico. Já para a ozonização, a taxa de decomposição do ácido fórmico foi maior para uma menor temperatura do líquido e um maior valor de pH. Os valores experimentais obtidos na ozonização sozinha e na combinação de fotocatalise e ozonização foram comparados utilizando-se também o tipo Langmuir – Hinshelwood. Os resultados obtidos pelos autores indicaram que a taxa de decomposição do ácido fórmico pela combinação de fotocatalise e ozonização foi de 31% maior do que a soma das taxas de decomposição quando o ácido fórmico foi decomposto individualmente pelos dois métodos, indicando a presença de um efeito sinérgico da fotocatalise e da ozonização. Assim, esse efeito pôde ser explicado pela produção de radicais hidroxilas pelo ozônio sobre o óxido de titânio.

Mrowetz e Selli (2006) avaliaram a degradação fotocatalítica do ácido fórmico (AF) e do ácido benzóico (AB), escolhidos como modelo de moléculas orgânicas com propriedades ácidas, e que foram investigados em suspensões aquosas de TiO<sub>2</sub> e óxido de zinco (ZnO) em diferentes condições experimentais. A evolução do peróxido de hidrogênio, formado por meio

de um redutor via iniciada por elétrons da banda de condução, também foi monitorada simultaneamente durante as execuções de degradação. O efeito de diferentes valores iniciais de substratos e a dependência da taxa de reação no pH inicial das suspensões de  $\text{TiO}_2$  foi interpretada sob a luz de um pseudo-estável estado Langmuir-Hinshelwood, taxa de forma e das interações eletrostáticas que ocorrem na interface água-semicondutor. O  $\text{ZnO}$  pareceu o fotocatalisador mais eficaz do que  $\text{TiO}_2$  para AB, mas não para degradação de AF. Uma quantidade muito maior de peróxido de hidrogênio foi detectada em  $\text{ZnO}$  irradiado em suspensões, tanto na presença quanto na ausência dos substratos, principalmente por causa de sua menor taxa de decomposição fotocatalítica nesse óxido. A taxa de evolução do peróxido de hidrogênio durante a oxidação fotocatalítica do AB em  $\text{TiO}_2$  pode estar relacionada à taxa do processo de oxidação, enquanto  $\text{H}_2\text{O}_2$  não pôde ser detectado durante a degradação fotocatalítica do AF neste óxido, principalmente por causa da capacidade de blindagem reduzida deste substrato.

Miller et al. (2010) analisaram o efeito da água na adsorção e decomposição fotocatalítica (DF) do ácido fórmico no  $\text{TiO}_2$  e platina (Pt)/ $\text{TiO}_2$  foi investigado usando estudos de reação transitória, dessorção programada por temperatura (DPT), e espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR). Estudos de reação indicaram que a água fisissorvida aumentou a taxa de DF do ácido fórmico em uma pequena extensão no  $\text{TiO}_2$  e em grande parte na Pt/ $\text{TiO}_2$ , mas esse efeito não ocorreu apenas na presença de água quimicamente adsorvida. A espectroscopia de FTIR e estudos de DPT indicaram que o principal efeito da adição de água ao  $\text{TiO}_2$  que continha ácido fórmico adsorvido foi o deslocamento do ácido fórmico. No entanto, a espectroscopia de FTIR indicou que a adição de água causou uma mudança no adsorvido e na estrutura de formato que pode estar associada à maior reatividade. Essas transformações podem ter uma influência importante nas etapas elementares da decomposição fotocatalítica do ácido fórmico no  $\text{TiO}_2$  e Pt/ $\text{TiO}_2$ .

Mariani et al. (2013) desenvolveram um modelo cinético para a degradação simultânea de ácido dicloroacético (ADCA) e ácido fórmico. A oxidação foi produzida pela combinação de peróxido de hidrogênio (PH) e ultravioleta com radiação (253,7 nm). Um conjunto de quatro equações, três diferenciais e uma algébrica, representou o tempo de evolução da concentração de ADCA, AF, PH e do ácido clorídrico (HCl). O modelo foi baseado em um mecanismo de reação completo, que compreende a fotólise do peróxido de hidrogênio e a decomposição dos ácidos dicloroacético e fórmico. Foi levado em consideração o efeito da distribuição não uniforme da taxa local de fótons absorvidos. O

modelo matemático apresentou resultados de simulação que concordaram com os dados experimentais. Também foi mostrado que o AF decaiu muito mais rápido do que o ADCA.

Wan et al. (2013) estudaram a degradação do Bisfenol A (BPA) que possui compostos intermediários aromáticos e alguns ácidos alifáticos de cadeia curta resultantes da clivagem aromática incluindo o ácido fórmico. No estudo da fotodegradação de BPA utilizando eletrodos de  $\text{TiO}_2$  e óxido de tungstênio ( $\text{WO}_3$ ) na presença de  $\text{Fe}^{3+}$  e  $\text{Cu}^{2+}$ , verificou-se que o comportamento dos íons é muito dependente da atividade fotocatalítica do óxido do metal utilizado. Com  $\text{TiO}_2$  (anatase e rutilo), todos os perfis de tempo de degradação de fenol na água sob irradiação ultravioleta seguiram uma equação de velocidade de primeira ordem. Na adição de  $\text{Cu}^{2+}$ , a degradação de fenol em  $\text{TiO}_2$  e  $\text{WO}_3$  também seguiu a cinética de primeira ordem. Na adição de  $\text{Fe}^{3+}$ , a velocidade inicial de degradação do fenol foi aumentada, mas apenas as reações no  $\text{TiO}_2$  seguiram uma cinética de primeira ordem após meia hora. As constantes de velocidade para a degradação de fenol na presença de  $\text{Fe}^{3+}$  ou  $\text{Cu}^{2+}$  foram maiores do que na ausência dos íons metálicos. A adição dos íons quando se utilizou o  $\text{WO}_3$  também aumentou a degradação do BPA e, conseqüentemente, do ácido fórmico.

Parrino et al. (2014) aplicaram a fotocatalise heterogênea e a ozonização individualmente e em combinação, através de um processo integrado para degradar os compostos orgânicos com ácido fórmico em água contendo também ânions de brometo. Os resultados mostraram que a fotocatalise única não produz íons bromato e, na sua presença, é capaz de reduzir o bromato a íons de brometo inócuos. Assim, com a integração da fotocatalise e ozonização aumentou sinergicamente as capacidades de oxidação. E também, no processo integrado os íons bromato não são produzidos enquanto alguns orgânicos oxidáveis estiverem presentes.

Turki et al. (2014) avaliaram nanomateriais 1D- $\text{TiO}_2$  (nanotubos, nanobastões, nanoplacas, nanoesferas e nanopartículas) com propriedades estruturais e texturais ajustadas para degradação fotocatalítica de ácido fórmico em condições de UV. As isotermas de adsorção do AF seguem o modelo de Langmuir e a cinética de fotodegradação do AF mostra o modelo de Langmuir-Hinshelwood independentemente das morfologias do  $\text{TiO}_2$ . Nanotubos de  $\text{TiO}_2$  (HTNT-400), nanoplacas (HTNW-700) e nanopartículas (HTNT-500 e HTNT-600) mostraram atividades fotocatalíticas interessantes em comparação com nanoesferas de  $\text{TiO}_2$  (P25) e nanobastões (TNR). O  $\text{TiO}_2$  nanotubular (HTNT-400) possuiu uma atividade fotocatalítica 4 vezes maior que o  $\text{TiO}_2$  P25. A atividade intensificada foi

atribuída ao menor tamanho de cristalito da anatase e área de superfície ajustada do fotocatalisador. O estudo de pH mostrou que a coexistência de espécies de  $\text{HCOO}^-$  e do ácido fórmico ( $\text{HCOOH}$ ) em pH natural (3,5) foi favorável para melhorar a adsorção em sítios ativos de nanomateriais de óxido de titânio e, conseqüentemente, melhorar a sua atividade fotocatalítica.

Ma et al. (2015) investigaram a cinética e o mecanismo de degradação do ácido fórmico com partículas semicondutoras de cloreto de prata ( $\text{AgCl}$ ) mediante a presença de luz. Os resultados experimentais mostraram que irradiação de luz de  $\text{AgCl}_{(s)}$  resultou na geração de buracos e elétrons com os orifícios e seu radical carbonato de produto de oxidação inicial, oxidando  $\text{HCOOH}$  para formar  $\text{CO}_2$ . A taxa de degradação do  $\text{HCOOH}$  aumentou a concentração de prata devido ao aumento na taxa de foto-geração de buracos, enquanto o aumento na concentração de cloreto diminuiu com a taxa de degradação de  $\text{HCOOH}$  como resultado da eliminação de buracos pelo  $\text{Cl}^-$ , resultando assim, na diminuição dos buracos e na concentração de radical carbonato. Os resultados obtidos indicaram que uma variedade de outras condições de solução, incluindo a concentração de oxigênio, concentração de bicarbonato e pH influenciam a disponibilidade de orifícios e, portanto, a taxa de degradação  $\text{HCOOH}$ . Com base nos resultados experimentais, foi desenvolvido um modelo cinético capaz de prever a fotodegradação do  $\text{HCOO}^-$  mediada por  $\text{AgCl}_{(s)}$  em uma ampla gama de condições.

El-Alami et al. (2017) estudaram o efeito da fluoração de dois catalisadores de  $\text{TiO}_2$ , ambos com a mesma área superficial, mas um composto apenas de fase anatase pura (SA) e o outro de fases anatase e rutilo mistas (P25), na degradação do fenol, ácido fórmico e anilina. Os autores caracterizaram os catalisadores por FTIR, área superficial específica (BET), análise de energia dispersiva de raios-X (EDAX), microscopia eletrônica de varredura (MEV), difração de raios-X (DRX) e espectroscopia de refletância difusa de ultravioleta visível (DRS-UV-vis). O método utilizado pelos autores para a síntese do F-P25 e F-SA resultou em catalisadores fluorados com propriedades diferentes de outros catalisadores fluorados relatados na literatura. Os resultados obtidos mostram que, ao contrário de outros estudos em que a formação de radicais hidroxilas livres ( $\bullet\text{OH}_{\text{livre}}$ ) foi potencializada com os catalisadores fluorados. Nos catalisadores F-P25 e F-SA ocorreram à formação de radicais hidroxilas de superfície ( $\bullet\text{OH}_{\text{superfície}}$ ) que foi significativamente melhorado. Desta forma, os catalisadores F-P25 e F-SA deram origem a maiores constantes de taxa de degradação de fenol, anilina e ácido fórmico do que os catalisadores P25 e SA.

Hamandi, Berhault e Kochkar (2017) prepararam os fotocatalisadores de óxido de grafeno (OG)/TiO<sub>2</sub> usando amostras de TiO<sub>2</sub> obtidas pela mistura física de diferentes quantidades de anatase e rutilo. As misturas de anatase/rutilo foram então suportadas por OG ou óxido de grafeno reduzido (OGr). A atividade fotocatalítica desses materiais foi investigada na fotodegradação do ácido fórmico como modelo de reação sob irradiação de luz UVA. As amostras de GOr/TiO<sub>2</sub> contendo as fases anatase e rutilo mostraram atividades mais elevadas do que a anatase pura, o máximo sendo alcançado com 88% de anatase e 12% de rutilo. Esse sinergismo observado entre a fase anatase e rutilo é amplificado com a adição do óxido de grafeno, principalmente em sua forma reduzida. Este efeito do aumento foi explicado principalmente em termos de transferência de elétrons de anatase para rutilo e, em seguida, óxido de grafeno ou óxido de grafeno reduzido. A este respeito, a redução parcial do óxido de grafeno parece uma maneira notável de evitar a recombinação de pares elétron-buraco fotogerados. No entanto, curiosamente, a transferência de carga foi eficiente apenas se o rutilo estivesse presente nas amostras de TiO<sub>2</sub>.

Hérissan et al. (2017) realizaram a análise da redução fotocatalítica heterogênea de nitrato (NO<sub>3</sub><sup>-</sup>) na presença de AF usando amostras de TiO<sub>2</sub> puras e modificadas sob irradiação UV-vis em pH 3, como também a evolução dos produtos intermediários. Os autores relataram a formação de nitrito em todos os casos, mas em pequenas quantidades, e sua concentração desprezível ( $\leq 1 \mu\text{M}$ ) após a redução completa de NO<sub>3</sub><sup>-</sup>. Ainda, o amônio foi encontrado como produto final e em quantidades consideráveis ao final da irradiação. Como também, o balanço de nitrogênio foi responsável por uma grande quantidade de produtos de nitrogênio não identificados formados durante a reação fotocatalítica, provavelmente N<sub>2</sub> ou NO; esta quantidade foi maior para as amostras puras P25 e PC500. Portanto, foi constatado que a eficiência do uso de AF como doador foi avaliada e o PC500 mostrou-se a amostra mais eficiente neste sentido.

Riboni et al. (2017) estudaram fotocatalisadores de óxido misto TiO<sub>2</sub> e Ti-W, com razões molares W/Ti na faixa de 0 a 5%, foram preparados por meio de um método sol-gel simples, seguido de recozimento a 500 ou 700 °C, e sua fotoatividade foi testada na foto-oxidação do ácido fórmico na fase aquosa sob condições aeróbicas ambientais. A análise de difração de raios-X em pó evidenciou que na presença de tungstênio a fase anatase era estável mesmo após calcinação a 700 °C, com uma área de superfície progressivamente maior e menores dimensões de partícula com teor crescente de tungstênio. O tungstênio pode entrar na rede de titânia, conforme demonstrado pela análise microscopia eletrônica de transmissão e de

varredura de imagem anular de campo escuro de alto ângulo, e também segregar como  $\text{WO}_3$  amorfo na superfície dos fotocatalisadores, conforme sugerido pela análise da espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios-X. O fotocatalisador de óxido de Ti/W de melhor desempenho é aquele contendo 1,0% de mol W/Ti, principalmente devido ao efeito de estabilização induzido pelo tungstênio da fase anatase, enquanto a transferência de elétrons de  $\text{TiO}_2$  para o tungstênio óxido de tungstênio ( $\text{WO}_3$ ), embora compatível com as medições de ressonância paramagnética eletrônica aqui realizadas, pareceu não ter efeito benéfico na reação investigada, provavelmente devido ao baixo nível de energia da banda de condução de  $\text{WO}_3$ , da qual os elétrons não podem ser transferidos de forma eficiente para o oxigênio adsorvido.

Negishi et al. (2019) avaliaram os efeitos do silicato de sódio ( $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ ) em água em um fotocatalisador de cerâmica com  $\text{TiO}_2$ , foi determinado os efeitos do  $\text{SiO}_3$  na taxa de degradação fotocatalítica do ácido fórmico (como um contaminante modelo) e na taxa de inativação fotocatalítica de *Escherichia coli* em solução aquosa. Tanto a taxa de degradação do ácido fórmico quanto a taxa de esterilização diminuíram com o aumento da concentração de  $\text{SiO}_3$ . Por outro lado, em uma dada concentração do  $\text{SiO}_3$ , a atividade do fotocatalisador não diminuiu ao longo de 120 h, e a estrutura da superfície do fotocatalisador não mudou (ou seja, nenhum precipitado foi formado na superfície). As diminuições na atividade fotocatalítica devido à presença de  $\text{SiO}_3$  poderia ser recuperado por lavagem do aparato experimental com água destilada. Esses resultados mostraram que a razão para a menor atividade fotocatalítica na presença de  $\text{SiO}_3$  do que em sua ausência foi devido à adsorção de  $\text{SiO}_3$  na superfície do fotocatalisador de  $\text{TiO}_2$  e que a adsorção do  $\text{SiO}_3$  foi o resultado de um processo de equilíbrio na água.

Kwon, Lin e Iglesia (2020) analisaram os detalhes do mecanismo das rotas de decomposição do  $\text{HCOOH}$ . Essas rotas também foram amplamente utilizadas como uma sonda das propriedades ácido-base da superfície dos óxidos. Além disso, foi estudado a identidade por espectros de infravermelho das amostras de  $\text{TiO}_2$  contendo  $\text{HCOOH}$  e a relevância cinética dos intermediários ligados, estados de transição, e as etapas elementares foram relatadas para a desidratação do  $\text{HCOOH}$  nas superfícies do  $\text{TiO}_2$  através de avaliações complementares cinética, isotópica, teórica e sob condições controladas de temperatura e pressão. Essas rotas de desidratação foram consistentes com a superfície química esperada para pares ácido-base de Lewis na superfície do  $\text{TiO}_2$  sem a necessidade da presença ou envolvimento de centros reduzidos ou titanóis no ciclo catalítico. As rotas de reação

mostraram espécies fortemente ligadas e evidentes na presença e na natureza não reativa do espectro de infravermelho *in-situ*, fornecendo um modelo orgânico permanente para reações de espécies fracamente ligadas que são frequentemente invisíveis em espectroscopia. Portanto, foi constatado que ocorreu a decomposição do HCOOH na superfície do TiO<sub>2</sub>, fornecendo informações valiosas sobre as reações que envolveram os intermediários, para formar produtos de CO e H<sub>2</sub>O sem a formação detectável de produtos de desidrogenação.

De Lima et al. (2020) avaliaram uma solução de azul de metileno (AM) que foi submetida a um processo fotocatalítico, como base para estudos de compostos mais complexos, como os efluentes de laboratórios de universidades. AM é um composto padrão para muitos testes fotocatalíticos. O uso do TiO<sub>2</sub> comercial na degradação de compostos tóxicos é muito adequado, pois é barato e eficaz. Portanto, sua caracterização confirmou que suas propriedades físico-químicas atendem a esse propósito. Partículas de TiO<sub>2</sub> foram caracterizados por fluorescência de raios-X (FRX), difração de raios-X (DRX), espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), microscopia eletrônica de varredura (MEV) e análise de tamanho de partícula. A composição química do dióxido de titânio por FRX indicou uma pureza de 98,6%. Por meio do DRX, foi possível perceber que o TiO<sub>2</sub> apresentou as fases cristalina anatase e rutilo, com predomínio da fase anatase. Por FTIR, duas bandas características de TiO<sub>2</sub> foram encontradas em 505 e 612 cm<sup>-1</sup>. Por MEV, foi visualizado que o TiO<sub>2</sub> tinha uma estrutura com partículas esféricas uniformemente distribuídas. A distribuição do tamanho de partícula do TiO<sub>2</sub> apresentou diâmetro médio de 2,23 µm. O processo de degradação do efluente foi avaliado por fotólise e fotocatalise. No processo de degradação do AM por fotólise, foi obtida uma eficiência máxima de 15% com o uso de três intensidades de irradiação. No processo de fotocatalise, foi observado que em pH 10,0 e concentração inicial de AM de 2,0 µmol. L<sup>-1</sup>, a fotodegradação foi superior. Isso se deve à superfície das partículas de TiO<sub>2</sub> em meio alcalino e à presença de fotocatalisadores promovendo a formação de radicais hidroxila, resultando em eficiência superior a 93,0%. Portanto, o processo de tratamento ultravioleta (UV) causou uma redução menor na degradação do AM, enquanto a técnica de UV/TiO<sub>2</sub> foi mais eficiente, apresentando potencial para esta aplicação.

Sadi et al. (2020) estudaram as atividades fotocatalíticas de materiais de dióxido de titânio na degradação do ácido fórmico (AF) como molécula modelo sob UV. Os raios-X e Raman mostraram o sucesso da formação da fase anatase em baixa temperatura sem qualquer pós-calcinação. A análise de infravermelho com refletância atenuada total confirmou o

enxerto do ácido cianúrico (AC) em  $\text{TiO}_2$  identificado pela formação da banda de vibração entre Ti e triazina. O mapeamento por microscopia eletrônica de varredura mostrou que C, O, Ti e N estão homogeneamente distribuídos no nanomaterial. A fotoluminescência e a espectroscopias de UV-visível mostraram (i) a captura de elétrons pela vacância de oxigênio identificada por espectroscopia de Raman e (ii) o buraco foi confinado pelo nitrogênio. Portanto, o elétron excitado pode mover-se do  $\text{TiO}_2$  para os novos subníveis iniciados pela introdução de nitrogênio que resultou na extinção da intensidade da fotoluminescência. As atividades fotocatalíticas dos vários nanomateriais aumentaram em relação ao carregamento de AC, e conseqüentemente, aumentando a degradação fotocatalítica AF.

Pascoal et al. (2020) observaram que as membranas de poliamida desempenham um papel importante nos processos de separação. Entretanto, a produção dessas membranas gera efluentes contaminados com alta concentração de ácido fórmico (AF), que é facilmente oxidado e altamente tóxico ao meio ambiente. O dióxido de titânio ( $\text{TiO}_2$ ) utilizando radiação ultravioleta (UV) é uma alternativa promissora para o tratamento de efluentes contaminados por compostos orgânicos. O objetivo deste artigo é tratar um efluente gerado a partir da produção de membranas poliméricas, pelo processo fotocatalítico. Através das análises físico-químicas  $1.993,13 \text{ mg O}_2 \text{ L}^{-1}$  foram obtidos para DQO e  $106,45 \text{ mmol L}^{-1}$  de teor de AF para o efluente bruto. O tratamento por radiação UV apresentou baixa degradação do AF, enquanto a técnica com  $\text{TiO}_2/\text{UV}$  foi mais eficiente, atingindo 89,5% de degradação do AF e 79,44% da DQO, apresentando-se como um processo bastante promissor para a degradação desse efluente.

## 4. MATERIAIS E MÉTODOS

A pesquisa foi desenvolvida no Laboratório de Pesquisa em Ciências Ambientais - LAPECA, do Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental - DESA do Centro de Ciências e Tecnologia da Universidade Estadual da Paraíba - UEPB em parceria com os Laboratórios de Desenvolvimento de Membranas (LDM) e de Caracterização de Materiais (LCM) da Unidade Acadêmica de Engenharia de Materiais - UAEMa do Centro de Ciências e Tecnologia - CCT da Universidade Federal de Campina Grande - UFCG.

### 4.1. Materiais

Materiais que foram utilizados para o desenvolvimento desta pesquisa:

- O dióxido de titânio ( $\text{TiO}_2$ ) foi o P-25, identificado como Aeroxide® com grau de pureza de 99,5% em forma de pó fino fornecido pela Evonik Industries Degussa, que consiste em 70% da fase anatase e 30% da fase rutilo.
- N, N- Dimetilformamida (DMF), 99,8%, fornecido pela Labsynth.
- O 1-Metil 2-Pirrolidona (NMP) com 99,5% de pureza, fornecido pela Labsynth.

### 4.2 Caracterização do Fotocatalisador

#### 4.2.1. Fluorescência de Raios-X (FRX)

A análise química de  $\text{TiO}_2$  foram realizada em um aparelho de espectroscopia de energia dispersiva de raios-X no instrumento Shimadzu EDX 700 do LCM/UAEMa/UFCG.

#### 4.2.2. Difração de Raios X (DRX)

O  $\text{TiO}_2$  foi analisado à temperatura ambiente, no equipamento Shimadzu XDR-6000, do LCM da UAEMa/UFCG, utilizando radiação  $\text{Cu } \alpha$  ( $\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$ ), tensão de 40 kV de tensão, corrente de 30 mA, varredura de  $2^\circ$  a  $75^\circ$  e uma taxa de varredura de  $2^\circ \cdot \text{min}^{-1}$ , do LCM/UAEMa/UFCG.

#### 4.2.3. Espectroscopia do Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

O FTIR do  $\text{TiO}_2$  foi obtido pelo espectrômetro modelo 400 FTIR/FT-NIR da marca Perkin Elmer, entre 4000 e  $400\text{ cm}^{-1}$ , com resolução de  $4\text{ cm}^{-1}$  e 20 varreduras, que pertence ao Laboratório de Síntese de Materiais Cerâmicos - LabsMac da UAEMA/UFCG.

#### 4.2.4. Distribuição Granulométrica

A distribuição granulométrica foi realizada em um Mastersizer 2000 de instrumentos de Malvern, neste método será combinada a relação proporcional entre difração a laser e concentração e tamanho de partícula. Esta análise foi realizada no LabsMac da UAEMA/UFCG.

#### 4.2.5. Área Superficial, Volume e Diâmetro Médio de Poros

As características texturais das estruturas obtidas, tais como área superficial, volume de poros e diâmetro médio de poros serão determinados por meio da técnica de adsorção/dessorção de  $\text{N}_2$ , para isso será utilizado um equipamento Quantachrome, modelo Nova 3200 pertencente ao LabsMac/UAEMA/UFCG e, para a determinação destas características será utilizada a teoria desenvolvida por Braunauer, Emmet e Teller conhecida com método BET.

#### 4.2.6. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

As fotomicrografias da morfologia do  $\text{TiO}_2$  foram obtidas por microscopia eletrônica de varredura utilizando o equipamento de marca TESCAN, modelo VEGA3 e tensão de 20 kV. A amostra de  $\text{TiO}_2$  foi revestida com ouro ("sputtering" – Metalizador Shimadzu-IC-50, utilizando uma corrente de 4mA por um período de 3 minutos), que pertence ao Laboratório de Microscopia de Engenharia Mecânica da Universidade Federal de Campina Grande DEM/UFCG.

#### 4.2.7. Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

Para analisar o  $\text{TiO}_2$  foi utilizado em torno de 5 mg da amostra, aquecida com uma taxa de  $10\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$  em atmosfera de nitrogênio e faixa de temperatura de  $20^\circ\text{C}$  até  $360^\circ\text{C}$ . A análise será feita no equipamento, DSQ20 da TA Instruments que pertence ao LCM/UAEMa/UFCG.

#### 4.2.8. Termogravimetria (TG)

A análise termogravimétrica do  $\text{TiO}_2$  foi realizada em um analisador térmico, modelo RB – 3000 – 20, com taxa de aquecimento de  $10\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ , em atmosfera de nitrogênio, usando um cadinho de alumina e faixa de temperatura ambiente ( $25^\circ\text{C}$ ) até a temperatura máxima de  $1000^\circ\text{C}$ , e com 5 mg da amostra. O ensaio foi realizado no LCM/UAEMa/UFCG.

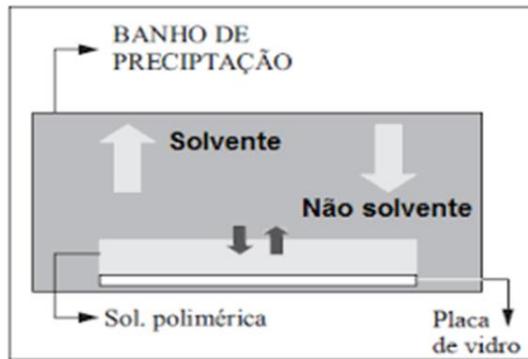
### 4.3. Métodos

#### 4.3.1. Coleta dos Efluentes Gerados na Obtenção das Membranas

A inversão de fases (Figura 5) é o método mais utilizado para a obtenção de membranas poliméricas microporosas, que são produzidas por precipitação de uma solução polimérica espalhada como um filme fino ou extrusada como uma fibra oca e, posterior, precipitação em um banho de não solvente, gerando assim um efluente (ANADÃO, 2010).

Os efluentes sintéticos foram preparados para simular o efluente real, nestes estão contidos os compostos recalcitrantes de forma separada: o N,N-Dimetilformamida (DMF) P.A./ACS,  $\text{C}_7\text{H}_7\text{ON}$ , com 99,8% de pureza nas concentrações de  $13,68\text{ }\mu\text{M}$  e  $68,41\text{ }\mu\text{M}$  e o 1-Metil 2-Pirrolidona (NMP) P.A./ACS,  $\text{C}_5\text{H}_9\text{NO}$ , com 99,5% de pureza nas concentrações de  $1,01\text{ }\mu\text{M}$  e  $5,04\text{ }\mu\text{M}$ ; Onde são substâncias agressivas ocasionando danos ao meio ambiente, caso não haja nenhum tipo de tratamento antes do descarte.

FIGURA 5: REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DA GERAÇÃO DO EFLUENTE.



Fonte: Susuki et al., 2016.

Em cada experimento foi utilizado 1000 mL do efluente onde a este era introduzido quantidades variáveis do fotocatalisador ( $\text{TiO}_2$ ), que foram de 0,1% e 0,3%. Antes de começar os experimentos, o pH do efluente foi ajustado em 5 com o uso de 0,1M de ácido clorídrico (HCl) e em 9 com 0,1M de hidróxido de sódio (NaOH).

O efluente gerado a partir da produção das membranas apresenta uma alta carga orgânica, composta por substâncias sintéticas não biodegradáveis, a exemplo do DMF e do NMP, onde o tratamento por métodos convencionais (coagulação, flotação, sedimentação e adsorção) não é suficiente para tratar as substâncias recalcitrantes presentes neles. A fabricação de membranas produz um volume de água muito grande, pela necessidade do seu banho de imersão e remoção do solvente residual, além disso, toda esta água presente no sistema gera uma descarga de efluentes considerável e que precisam passar por tratamentos adequados, eficientes, rápidos e que sejam economicamente viáveis.

#### 4.3.2. Parâmetros para Análises dos Efluentes

Os parâmetros físico-químicos (Quadro 5) analisados foram o pH, condutividade elétrica e turbidez. As metodologias utilizadas para obter todos os parâmetros físico-químicos das águas provenientes do banho de precipitação gerados na produção das membranas estão preconizadas no *Standard Methods for Examination of Water and Wastewater* (BAIRD, EATON e RICE, 2017). As análises foram realizadas no laboratório LAPECA/UEPB.

QUADRO 5: PARÂMETROS FÍSICO-QUÍMICOS ANALISADOS E EQUIPAMENTOS UTILIZADOS.

Parâmetro	Unidade	Método/Equipamento
-----------	---------	--------------------

pH	adimensional	pHmetro
Condutividade elétrica	$\mu\text{Scm}^{-1}$	Condutivímetro
Turbidez	UNT	Nefelométrica
DQO	$\text{mgO}_2\text{L}^{-1}$	Refluxo fechado

#### 4.3.2.1 Potencial Hidrogeniônico (pH)

O pH é um parâmetro importante e de grande influência nos processos fotocatalíticos. Variações no valor do pH acarretam alterações na interface semicondutor/líquido, levando a modificações dos potenciais redox e das propriedades de adsorção e dessorção do catalisador. Em alguns casos, o pH é o principal fator de influência sobre a taxa de degradação do substrato submetido ao processo fotocatalítico.

#### 4.3.2.2 Condutividade elétrica

A condutividade é a medida resultante da aplicação de uma dada força elétrica, que é diretamente proporcional à quantidade de sais presentes em uma solução. Esse parâmetro não determina, especificamente, quais os íons que estão presentes em determinada amostra de água, mas pode contribuir para possíveis reconhecimentos de impactos ambientais que ocorram na bacia de drenagem por lançamentos de resíduos industriais ou domésticos.

#### 4.3.2.3 Turbidez

A medida da turbidez é levada a efeito com o uso de um nefelômetro e é baseada na comparação da intensidade de luz desviada pela amostra, com a intensidade de luz desviada por uma suspensão padrão de referência. A magnitude da turbidez é diretamente relacionada à intensidade de luz desviada. Uma suspensão padrão de formazinha de 40 UNT tem uma turbidez aproximada de 40 UNT, portanto as unidades nefelométricas de turbidez baseadas num padrão de formazinha, serão aproximadas às unidades de turbidez obtidas num turbidímetro Jackson, mas não serão iguais. O modelo utilizado foi o Turbidímetro AP 2000 do LAPECA/UEPB.

#### 4.3.2.4 Demanda química de oxigênio (DQO)

A determinação da DQO consistiu no procedimento baseado na oxidação da matéria orgânica utilizando dicromato de potássio ( $K_2Cr_2O_7$ ) remanescente como oxidante, a reação ocorreu na presença de ácido sulfúrico ( $H_2SO_4$ ) e com a ação íons de prata como catalisador. A solução aquosa foi aquecida em refluxo fechado, durante 120 minutos a  $150^\circ C$ .

#### 4.4 Planejamento Fatorial

A capacidade de degradação dos processos fotocatalíticos depende de algumas variáveis operacionais, tais como o pH, a concentração do poluente e a carga do fotocatalisador. Para avaliar o efeito destas variáveis na degradação dos solventes, foi realizado um planejamento fatorial de experimentos. Para analisar a efetividade dos processos na degradação dos solventes, os ensaios foram do tipo  $2^3$ , para a fotocatalise ( $TiO_2/UV$ ). Este planejamento determina o número de experimentos realizados, para identificar a influência dos parâmetros operacionais na eficiência do tratamento (ZANGENEH et al., 2015; SOYLAK et al., 2005; BENINCÁ et al., 2012; SOUZA et al., 2011). Esta metodologia empregou a ferramenta estatística com o intuito de verificar a eficiência do sistema, onde permitiu estudar as variáveis estudadas e suas interações que influencia na resposta adquirida.

A finalidade, utilizando-se planejamento fatorial baseado em princípios estatísticos, é retirar do sistema experimental em estudo o máximo de informações, realizando um número mínimo de experimentos. Para realizar cada experimento de forma eficiente, deve ser utilizado uma abordagem científica. Sabendo-se que pode ser identificada pelo planejamento estatístico experimental, que está relacionado ao procedimento onde os dados sejam coletados e analisados. A análise desses dados foi feita por meio de técnicas estatísticas.

A execução do planejamento experimental se deu pela quantidade de níveis que cada solvente foi estudado, os valores dos fatores foram especificados nos experimentos. Cada um deles foi submetido a um conjunto de níveis definidos. A principal análise é o efeito do fator sobre a variável resposta.

Para a estatística dos dados a avaliação foi feita através da análise de variância (ANOVA), onde podemos obter a significância dos efeitos principais e das interações entre as variáveis. Para Rizzo et al., 2009, em seu estudo aborda que essa análise da variância é utilizada para verificar se os efeitos das interações são significativos.

A matriz do planejamento experimental, com os seus valores codificados das variáveis independentes, é apresentada na Tabela 3. Quanto aos níveis das variáveis do planejamento experimental, o valor do  $\text{TiO}_2$  (+) é equivalente a 0,1% e (-) a 0,3%. O pH (+) é referente a 5 e o (-) ao pH 9, o solvente DMF (+) é 13,68 $\mu\text{M}$  e o (-) 68,41  $\mu\text{M}$  o que muda em relação ao planejamento para o NMP é a sua quantidade de solvente, para (+) é 1,01 $\mu\text{M}$  e para o (-) 5,04 $\mu\text{M}$ , conforme Tabela 3.

QUADRO 6: NÍVEIS DAS VARIÁVEIS DO PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL

Variáveis Independentes	Níveis	
	+	-
$\text{TiO}_2$ (%)	0,1	0,3
pH	5	9
DMF ( $\mu\text{M}$ )	13,68	68,41
NMP ( $\mu\text{M}$ )	1,01	5,04

TABELA 2 MATRIZ COM OS VALORES CODIFICADOS DO PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL  $2^3$

Experimento	Variáveis		
	$\text{TiO}_2$	DMF	pH
1	-	-	-
2	+	-	-
3	-	+	-
4	+	+	-
5	-	-	+
6	+	-	+
7	-	+	+
8	+	+	+
Experimento	Variáveis		
	$\text{TiO}_2$	NMP	pH
9	-	-	-
10	+	-	-
11	-	+	-
12	+	+	-
13	-	-	+
14	+	-	+
15	-	+	+
16	+	+	+

#### 4.4.1 Sistema Experimental

As variáveis a serem analisadas no processo de fotocatalise heterogênea  $\text{TiO}_2/\text{UV}$  serão: concentração de solvente (DMF e NMP), a carga do catalisador do  $\text{TiO}_2$  e o pH, conforme apresentado no Quadro 6.

QUADRO 7: VARIÁVEIS INDEPENDENTES UTILIZADAS NO PROCESSO DE FOTOCATÁLISE.

Processo	Variáveis independentes
Fotocatálise Heterogênea com $\text{TiO}_2/\text{UV}$	Concentração do solvente Carga do Catalisador pH

O trabalho experimental foi realizado utilizando o processo de fotocatalise heterogênea ( $\text{TiO}_2/\text{UV}$ ). Os estudos de oxidação fotocatalítica para degradação dos solventes (DMF e NMP) foram realizados em escala laboratorial. O sistema é composto por uma câmara de madeira com (0,7x0,7x0,40) m, conforme, Figura 6 (a). As amostras foram irradiadas em um reator do tipo batelada. Na parte superior da câmara foram acopladas três lâmpadas germicidas, de 15W cada, com uma intensidade total de irradiação  $1,679 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$ , as quais podem ser ligadas individualmente e que emitem radiações ultravioleta (UV) no comprimento de onda de 254 nm. A distância entre a superfície das soluções e as lâmpadas foi de 0,25 m. Estas foram à fonte de radiação ultravioleta do processo. O efluente foi colocado em um becker de 1000 mL, o qual ficou mantido sob agitação por meio de um agitador magnético, Figura 6 (b). As amostras foram coletadas a cada 30 minutos por um período total de 4 horas e centrifugadas a uma velocidade de 4000 rpm, em uma centrífuga do tipo Fanem Excelsa II 206BL, cada amostra ficou por um período de 25 minutos. A temperatura de trabalho foi de  $23 \text{ }^\circ\text{C}$  (temperatura ambiente). A carga do catalisador utilizado no experimento do POA para a degradação dos solventes foi o dióxido de titânio P-25.

FIGURA 6: (A) CÂMERA UTILIZADA NO SISTEMA EXPERIMENTAL E (B) SISTEMA EXPERIMENTAL NO EFLUENTE SINTÉTICO.



(a)

(b)

Para o sistema experimental foi utilizado um efluente sintético, com as condições definidas pelo planejamento experimental. A variável resposta esperada para a degradação foi obtida através da Demanda Química de Oxigênio (DQO). Os ensaios foram realizados seguindo o planejamento experimental, objetivando obter respostas.

#### 4.4.2 Processo de Fotocatálise Heterogênea com $\text{TiO}_2$ /UV

Os estudos da oxidação fotocatalítica para degradação dos solventes foram feitos em um reator de vidro com capacidade de 1000 mL, em temperatura ambiente durante os ensaios e com agitação magnética para manter o semicondutor  $\text{TiO}_2$  em suspensão na solução Figura 6(b). A radiação ultravioleta foi fornecida por três lâmpadas germicidas, de 15W cada, o volume utilizado foi de 1000 mL, e os valores de pH e a quantidade de fotocatalisador  $\text{TiO}_2$  foram otimizados para a realização da fotocatalise, onde o pH dos efluentes foi ajustado utilizando HCl ou NaOH.

A atividade fotocatalítica de um semicondutor ocorre em decorrência da produção de elétrons excitados sob irradiação UV em sua banda de condução, juntamente com correspondentes lacunas positivas na banda de valência, que reagem com contaminantes adsorvidos na superfície do fotocatalisador. A concentração do fotocatalisador utilizada não pode ser muito alta pois quantidades excessivas prejudicam a passagem da luz na solução de trabalho, diminuindo a eficiência do sistema (DE LIMA et al., 2020).

Na fotocatalise, à medida que a luz UV ativa o  $\text{TiO}_2$ , são gerados buracos e elétrons na banda de valência (VB) e na banda de condução (CB). Como a maioria dos semicondutores são compostos por sólidos nanocristalinos, as cargas dos elétrons/ lacunas podem migrar para a superfície da partícula, vindo a reduzir a molécula de oxigênio quando

os radicais superóxido foram formados. Os furos em VB oxidam os grupos hidroxila e a água formando radicais hidroxila e peróxido. Os radicais decompõem as moléculas orgânicas desidratadas até os produtos finais não tóxicos (REZA, KURNY E GULSHAN, 2017).

#### 4.5 ANÁLISE CINÉTICA DA DEGRADAÇÃO FOTOCATALÍTICA

Os POAs que evoluem o método fotocatalítico são comumente expressos segundo a cinética de Langmuir-Hinshelwood (L-H), que obedece ao modelo de cinética de pseudo-primeira ordem, onde a relação negativa  $\ln(C/C_0)$  dada em função do tempo, resulta em um comportamento relativamente linear. O modelo HS é expresso pela Equação 10 a seguir:

$$-\ln(C/C_0) = kt \quad (10)$$

Onde,

$C$  é a concentração ( $\text{mg.L}^{-1}$ ) em determinado tempo ( $t$ );

$C_0$  é a concentração inicial ( $\text{mg.L}^{-1}$ );

$k$  é a constante da taxa de reação ( $\text{min}^{-1}$ );

$t$  é o tempo (min).

A degradação fotocatalítica dos solventes DMF e NMP obedece a pseudo-primeira ordem de cinética, onde foi ajustado os dados experimentais da degradação, o modelo modificado utilizado no estudo foi o de Langmuir-Hinshelwood (L-H) proposto a partir da Equação (11):

$$r = -\frac{dC}{dt} = \frac{k_r \cdot k_a \cdot C}{1 + k_a \cdot C} \quad (11)$$

Nesta equação,  $r$  ( $\mu\text{mol L}^{-1} \text{min}^{-1}$ ),  $k_r$  ( $\mu\text{mol L}^{-1} \text{min}^{-1}$ ),  $k_a$  ( $\text{L } \mu\text{mol}^{-1}$ ),  $C$  ( $\text{L } \mu\text{mol}^{-1}$ ) e  $t$  (min) são a taxa de reação, constante de taxa de reação, constante de adsorção, concentração de reagente e tempo de irradiação, respectivamente (PAPOUTSAKIS et al, 2015; PETTER et al., 2017; SOLTANI e ENTEZARI 2013 e SANCHEZ, RIVERO e ORTIZ 2011). Com a concentração do solvente inicial baixa, a expressão de taxa Eq. (12) pode ser escrita na forma de Equação 10:

$$r = -\frac{dc}{dt} = k_r \cdot k_a \cdot DQO = k \cdot DQO \quad (12)$$

Onde,  $k$  é a constante de taxa de pseudo-primeira ordem e pela integração da Eq. (12) com o limite de  $DQO = DQO_0$  em  $t = 0$ , muda para a Equação 13:

$$\ln\left(\frac{DQO}{DQO_0}\right) = -k \cdot t \quad (13)$$

Na Eq. (13),  $DQO_0$  é a quantidade de matéria orgânica inicial e  $DQO$  é a soma das degradações de superfície e solução do solvente em cada momento. De acordo com a Eq. (13), o gráfico de  $\ln(DQO/DQO_0)$  versus  $t$  para todas as degradações deve ser linear e os valores de  $k$  podem ser obtidos diretamente através de sua inclinação. Uma das indicações mais úteis para avaliar a taxa de reação da cinética de primeira ordem é o cálculo da reação do tempo de meia-vida. A meia-vida ( $t_{1/2}$ ) foi calculada pela Equação 14 como segue:

$$t_{1/2} = \frac{\ln(2)}{k} \quad (14)$$

#### 4.6 CÁLCULO DA EFICIÊNCIA DE DEGRADAÇÃO

A eficiência de degradação ( $\eta$ ) dos solventes em um tempo de reação  $t$  (min) foi calculada baseada na DQO dos poluentes, conforme apresentado na Equação 15:

$$\eta = \frac{DQO_0 - DQO}{DQO_0} \times 100\% \quad (15)$$

Onde,  $DQO_0$  é a demanda química de oxigênio inicial do efluente ( $\text{mgO}_2\text{L}^{-1}$ ) e  $DQO$  é a demanda química de oxigênio do efluente ( $\text{mgO}_2\text{L}^{-1}$ ) no tempo de reação  $t$  (min).



## 5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 5.1 Caracterizações do TiO<sub>2</sub>

#### 5.1.1 Fluorescência de Raios-X (FRX)

A composição química do TiO<sub>2</sub> foi determinada através de dados de fluorescência de raios-X. A Tabela 3 apresenta a composição química em % em peso, normalizada para 100% de óxidos.

TABELA 3: PUREZA DO TiO<sub>2</sub> E QUANTIDADE DE IMPUREZAS SEMIQUANTIFICADAS

Constituinte	TiO <sub>2</sub>	Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	K <sub>2</sub> O	SO <sub>3</sub>	NbO	ZrO <sub>2</sub>
Porcentagem (%)	98.603	0.468	0.409	0.362	0.101	0.034	0.023

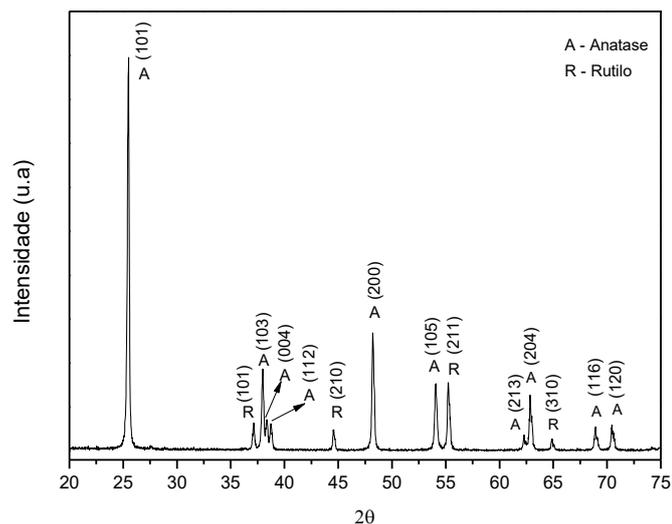
Pode-se comprovar que no TiO<sub>2</sub> foi obtido uma pureza de 98,6%, com a presença de óxidos minerais secundários, utilizando uma técnica semiquantitativa (KAZEMI et al., 2016). Os dados obtidos corroboram com a composição do material Degussa P25, conforme descrito na ficha do fabricante (TiO<sub>2</sub> min 98%). A detecção de pentóxido de fósforo pela FRX é prevista pelo fabricante (0-2%) e pode indicar a presença de algum tipo de aditivo à base de fosfato e potássio como dispersante devido à sua principal aplicação como pigmento. A presença de óxidos secundários pode acelerar ou retardar a transformação da fase anatase-rutilo, devido ao aumento ou diminuição da concentração de vagas presentes nas fases cristalinas da amostra.

#### 5.1.2 Difração de Raios-X (DRX)

Por difração de raios X, foi possível identificar as fases e planos cristalinos da amostra, como pode ser visto na Figura 7. De acordo com o difratograma ilustrado na Figura 7, pode-se observar que as fases cristalinas características do TiO<sub>2</sub> foram anatase e rutilo. Os picos de difração característicos da fase anatase do TiO<sub>2</sub> são  $2\theta = 25,4^\circ; 37,9^\circ; 38,4^\circ; 38,7^\circ; 48,3^\circ; 54,0^\circ; 62,2^\circ; 62,9^\circ; 68,8^\circ; 70,5^\circ$  e dos planos cristalinos (101), (103), (004), (112), (200), (105), (213), (204), (116) e (220), respectivamente. Também no padrão DRX, foram

visualizados picos característicos da fase rutilica  $\text{TiO}_2$  a  $2\theta = 37,8^\circ$ ;  $44,5^\circ$ ;  $55,5^\circ$ ;  $64,8^\circ$  e planos cristalinos (101), (210), (211) e (310), respectivamente. Portanto, as amostras prevaleceram na fase anatase, confirmando que o material utilizado como fonte de  $\text{TiO}_2$  foi o Degussa P25, que consiste de 70% de anatase e 30% de rutilo, os dados obtidos corroboram com SOLTANI e ENTEZARI, 2013 e GALDINO et al., 2014.

FIGURA 7: DIFRATOGRAMA DRX DO  $\text{TiO}_2$ .

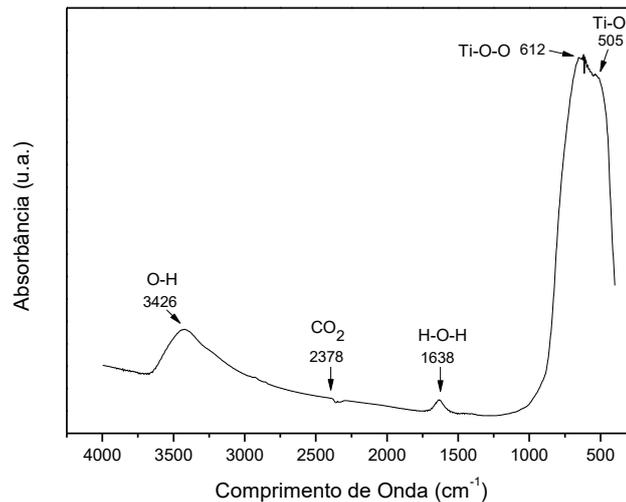


A atividade fotocatalítica do  $\text{TiO}_2$  é fortemente dependente do tamanho do seu cristalito, estrutura de fase, estrutura porosa e área de superfície específica. Devido a um gap maior (3,2 eV) de anatase do que o rutilo (3,0 eV), o anatase possui menor capacidade de absorção em relação à luz solar do que o rutilo (ZANGENEH et al., 2015). Além disso, a atividade fotocatalítica do anatase é aparentemente superior ao rutilo. Isto deve-se que a taxa de recombinação de portadores de menor carga do anatase e maior capacidade de adsorção de superfície aos grupos hidroxilo do que o rutilo (MATIOLI, MIAGAVA e GOUVÊA, 2012). O anatásio cristalino é a fase maior, esta característica é importante porque é a fase mais fotoativa do dióxido de titânio, o que é altamente desejável em processos de degradação fotocatalítica (MORO, LANSARIN e BAGNARA, 2012; DOSTANIĆ et al., 2013).

### 5.1.3 Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)

A espectroscopia de infravermelho é uma das técnicas mais utilizadas para verificar a composição das amostras. Seu uso é mais focado na verificação de compostos orgânicos, mas também pode ser usado para elucidar compostos inorgânicos. Os resultados da análise FTIR das bandas características do dióxido de titânio podem ser vistos na Figura 8.

FIGURA 8: ESPECTRO DE FTIR DO  $\text{TiO}_2$ .

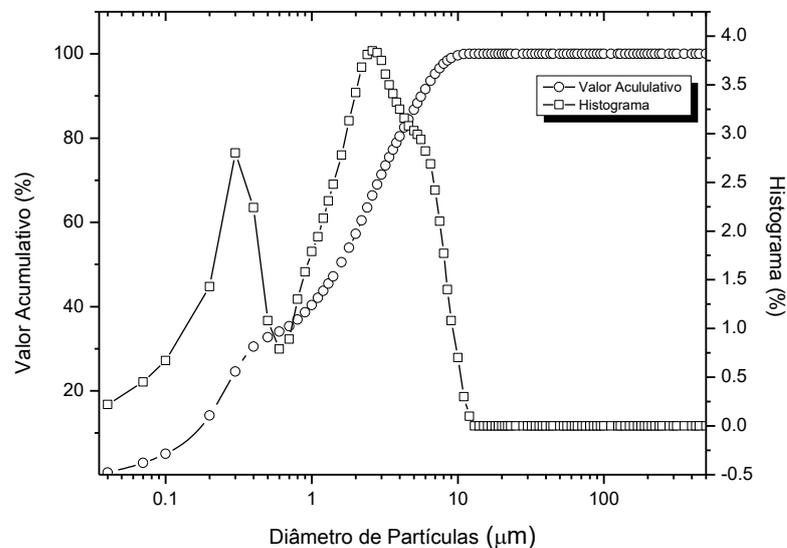


Na Figura 8 foi observado pela faixa do espectro de FTIR, a  $505 \text{ cm}^{-1}$  é devido à vibração da ligação Ti-O (SOHRABNEZHAD, 2011) e a banda a  $612 \text{ cm}^{-1}$  é atribuída à vibração da ligação Ti-OO (SALEIRO, et al., 2010). Um pico observado na faixa entre  $403\text{-}978 \text{ cm}^{-1}$  deve-se às vibrações de seis octaedros de  $\text{TiO}_6$  coordenados e quatro por titulação coordenada de Ti-O de anatase titânia. A banda a  $1638 \text{ cm}^{-1}$  é atribuída ao modo de vibração de ligação H-O-H da água fisissorvida (CHOUDHURY e CHOUDHURY, 2012). Ainda na faixa a  $2378 \text{ cm}^{-1}$  é atribuída ao  $\text{CO}_2$  presente na atmosfera (DEVI et al., 2009). Para a amostra de  $\text{TiO}_2$ , o espectro apresenta uma forte banda de absorção a  $3426 \text{ cm}^{-1}$ , correspondente ao isolado -OH, relacionado ao estiramento -OH atribuída à água superficial adsorvida pela amostra de  $\text{TiO}_2$ . A quantidade de grupos O-H adsorvidos na superfície do catalisador é responsável por melhorar a eficiência fotocatalítica (GANDHI, MISHRA e JOSHI, 2012).

#### 5.1.4 Distribuição Granulométrica

A Figura 9 ilustra a distribuição granulométrica e o diâmetro médio das partículas de  $\text{TiO}_2$ . Na Figura 9 pode ser observado que a distribuição de tamanho de partículas é bimodal com uma faixa de diâmetro médio de partícula de 2,23  $\mu\text{m}$ . A faixa de distribuição de tamanho se estende de 0,04  $\mu\text{m}$  a cerca de 10  $\mu\text{m}$ . Ainda, foi visto que cerca de 57,35% em massa das partículas acumuladas apresentam tamanhos menores que 2  $\mu\text{m}$ . 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  $\mu\text{m}$ , um  $d_{50} = 50\%$  das partículas com diâmetros inferiores a 1,57  $\mu\text{m}$  e um  $d_{90} = 90\%$  das partículas com diâmetros inferiores a 5,64  $\mu\text{m}$  (JOSEPH e MATHEW, 2014).

FIGURA 9: DISTRIBUIÇÃO GRANULOMÉTRICA DO  $\text{TiO}_2$ .



A diminuição do tamanho das partículas é acompanhada por um aumento na relação superfície/volume, o que faz com que a energia superficial contribua significativamente para a energia total do material. Isso significa que, para partículas de tamanho reduzido, a forma polimórfica com menor energia superficial exibe a mais alta estabilidade termodinâmica, o que contribui para um melhor desempenho do processo fotocatalítico (DAI et al., 2007).

### 5.1.5 Área Superficial, Volume e Diâmetro Médio dos Poros

A Tabela 4 ilustra os valores da análise textural que correspondem à área superficial específica ( $S_{\text{BET}}$ ) que 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 que foi descrito por Barrett-Joyner-Halenda (BJH) e ficou conhecido como o método BJH.

TABELA 4: ANÁLISE TEXTURAL DO  $\text{TiO}_2$

Análise textural	$\text{TiO}_2$
Área superficial específica ( $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ )	39,14
Volume de poros ( $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ )	0,034
Diâmetro médio de poros (nm)	2,26

O método de BET descreve a adsorção física de moléculas de gás sobre uma superfície sólida e serve como base para uma técnica de análise importante para medição de área superficial específica de um material. O  $S_{\text{BET}}$  obtido na Tabela 4 foi de  $39,14 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ , que é 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; QIN et al., 2009). A atividade fotocatalítica do  $\text{TiO}_2$  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).

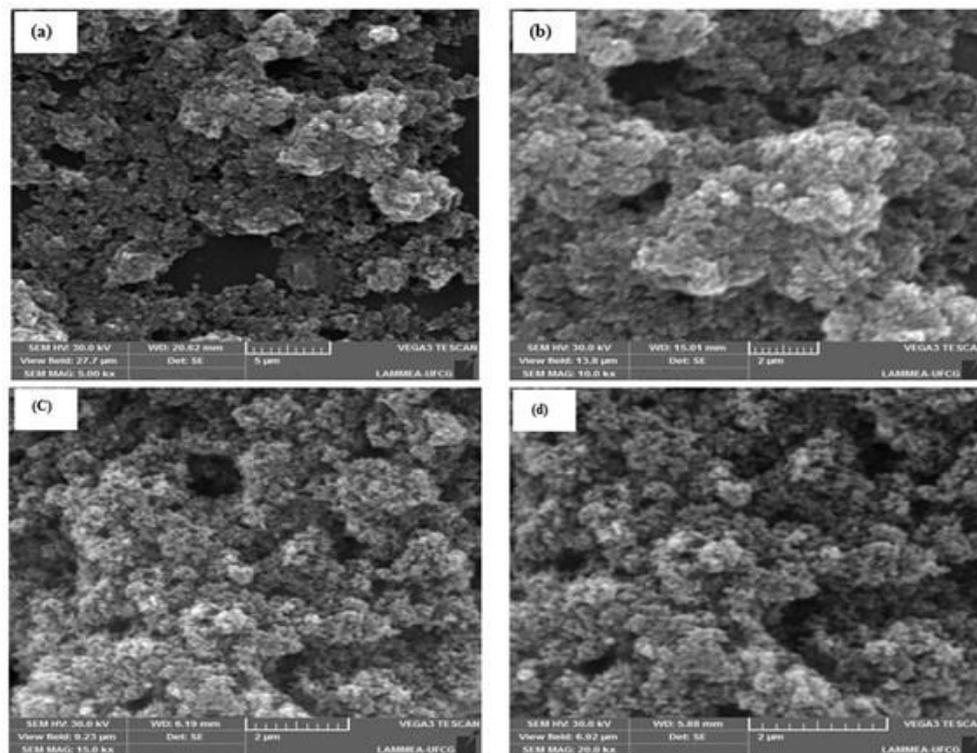
A adsorção de nitrogênio utilizando o método BJH fornece informação sobre a mesoporosidade do material. De acordo com o resultado obtido de  $V_p = 0,034 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ , além de um  $D_p = 2,26 \text{ nm}$  (Tabela 4) que pode ser classificado como um material com estrutura mesoporosa (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). A classificação da IUPAC baseia-se em medições de adsorção e dessorção de nitrogênio gasoso na sua temperatura de ebulição, e na largura estatística das camadas de  $\text{N}_2$  gasoso adsorvidas. O  $\text{TiO}_2$  mesoporoso é o resultado de poros formados em suas partículas, apresentando uma grande área superficial por estrutura porosa confinada e elevada relação superfície/volume (EL-SHEIKH et al., 2017). Além disso, a mesoporosidade está relacionada à presença de cavidades, canais ou interstícios, capazes de

interagir com átomos, íons, moléculas e nanopartículas, não apenas em suas superfícies, mas também em toda a massa, tornando-a de grande importância em aplicações fotocatalíticas.

#### 5.1.6 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

As fotomicrografias obtidas por MEV foram necessárias para estudar a microestrutura do  $\text{TiO}_2$ , identificou o tamanho, o formato e a aglomeração de partículas, conforme ilustrado na Figura 10.

FIGURA 10: FOTOMICROGRAFIAS OBTIDAS POR MEV DO  $\text{TiO}_2$  COM AUMENTOS DE: (A) 5.000x, (B) 10.000x, (C) 15.000x, E (D) 20.000x.



Das fotomicrografias, podem-se observar na Figura 10 (a) e (b), aumentos de 5.000x e 10.000x, respectivamente, que as amostras possuem uma variação morfológica na sua superfície, com grandes aglomerados de partículas de tamanhos diferentes, sem formatos definidos e com pouca distribuição homogênea desses agregados. De maneira geral, a maioria das nanopartículas comercialmente disponíveis são grandes aglomerados com cerca de  $1 \mu\text{m}$  de dimensão máxima, compostos por partículas primárias com tamanhos variando de 5 a 50

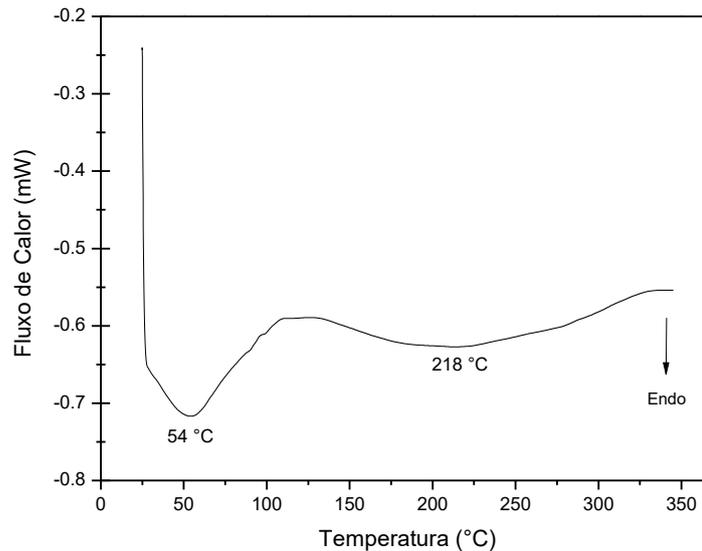
nm. Os grandes aglomerados dispersam a luz e não são diretamente adequados para sistemas ópticos (As partículas primárias podem ser mantidas juntas por interações fracas de Van der Waals, no caso de aglomerados ou por interações fortes, no caso de agregados. O grau de aglomeração das partículas de  $\text{TiO}_2$  depende de fatores como o pH da suspensão, a força iônica, o tamanho das partículas e a concentração de partículas (VENKOV e HADJIIVANOV, 2003 e VISHWANATH et al., 2017).

Ainda na Figura 10 (c) e (d), foi possível observar que os aumentos maiores de 15.000x e 20.000x, respectivamente, promoveram a formação de uma estrutura morfológica com partículas esféricas e distribuídas de maneira uniforme. A microestrutura das partículas de  $\text{TiO}_2$  obtida, favoreceu a sua aplicação no processo fotocatalítico, porque 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 (DUVARCI e ÇIFTÇIOĞLU, 2012).

#### 5.1.7 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

A calorimetria exploratória diferencial é uma técnica usada para determinar o fluxo de calor dentro e fora de uma amostra quando submetida a um programa de temperatura em atmosfera controlada. A partir do DSC, ao aquecer uma amostra, mudanças térmicas em um material são acompanhadas por uma troca de calor, daí a temperatura dessas transformações e fluxo de calor podem ser determinados. A Figura 11 ilustra a curva de DSC.

Na curva DSC apresentada na Figura 11, pode ser observada os seguintes eventos endotérmicos: em 54 °C que pode estar relacionada com a água fisicamente adsorvida na superfície do catalisador; e em 218 °C pode ser atribuída a saída da água de formação do  $\text{TiO}_2$ . E, estas águas mencionadas, contidas no material estudado é um fator positivo para ser aplicado na fotocatalise. É importante ressaltar que uma faixa de temperatura mais ampla até 1000 °C poderia revelar outros eventos, que possibilitaria atribuir a temperaturas de transições da fase amorfa para anatase e da anatase para rutilo. Entretanto, o instrumento de análise de DSC utilizado não permitiu obter eventos acima de 350 °C, por isso foi necessário realizar outra análise térmica para ampliar essa faixa de temperatura e poder observar as transições de fases ocorridas no  $\text{TiO}_2$  (MARINESCU et al., 2011).

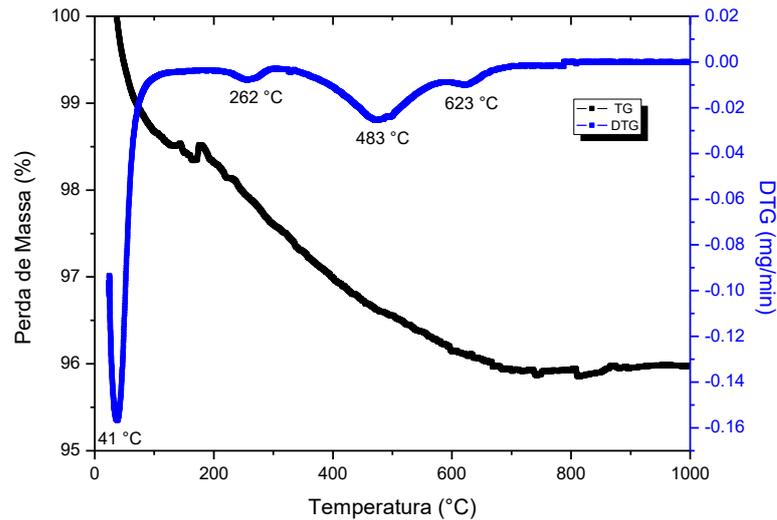
FIGURA 11: CURVA DE DSC DO TiO<sub>2</sub>.

#### 5.1.8 Termogravimetria (TG)

A termogravimetria segue as mudanças de massa em uma amostra submetida ao tratamento térmico. Uma análise termogravimétrica pode ser registrada como uma alteração na massa da amostra com a temperatura e tempo, e com a composição de pressão e gás. A Figura 12 apresenta a curva de TG.

A curva de termogravimetria da Figura 12 evidencia uma perda total de massa de 4%. Os eventos de perda de massa detectados do TiO<sub>2</sub> ocorreram em 41 °C referente à dessorção de água; em 262 °C inerente a perda de água quimissorvida do TiO<sub>2</sub> cristalino, eliminando grupo hidroxila como vapor de água por condensação de grupos Ti-OH, produzindo a ligação Ti-O-Ti; em 483 °C relacionado à conversão de Ti(OH)<sub>4</sub> em TiO<sub>2</sub>, indicando início da organização estrutural do sistema, que possivelmente induzirá a cristalização da fase amorfa para anatase; e em 623 °C provavelmente corresponde a transição da fase anatase para rutilo (DELEKAR et al., 2012; YU et al., 2002; VISHWANATH, et al., 2017).

Ainda de acordo com a TG ficou constatado que os picos endotérmicos entre a temperatura ambiente até 100 °C foi proveniente da água livre e de moléculas de água fisicamente adsorvida na superfície do TiO<sub>2</sub> por ligações de hidrogênio, pois a água molecular e a dissociada (grupos -OH) adsorvida no semicondutor atuam favorecendo o processo fotocatalítico (JANITABAR DARZI, MAHJOUB e NILCHI, 2010; LIU et al.; 2014).

FIGURA 12: CURVA DE TG DO TiO<sub>2</sub>.

## 5.2 Processo Fotocatalítico TiO<sub>2</sub>/UV

### 5.2.1 Influência do pH na Degradação Fotocatalítica para o Solvente DMF

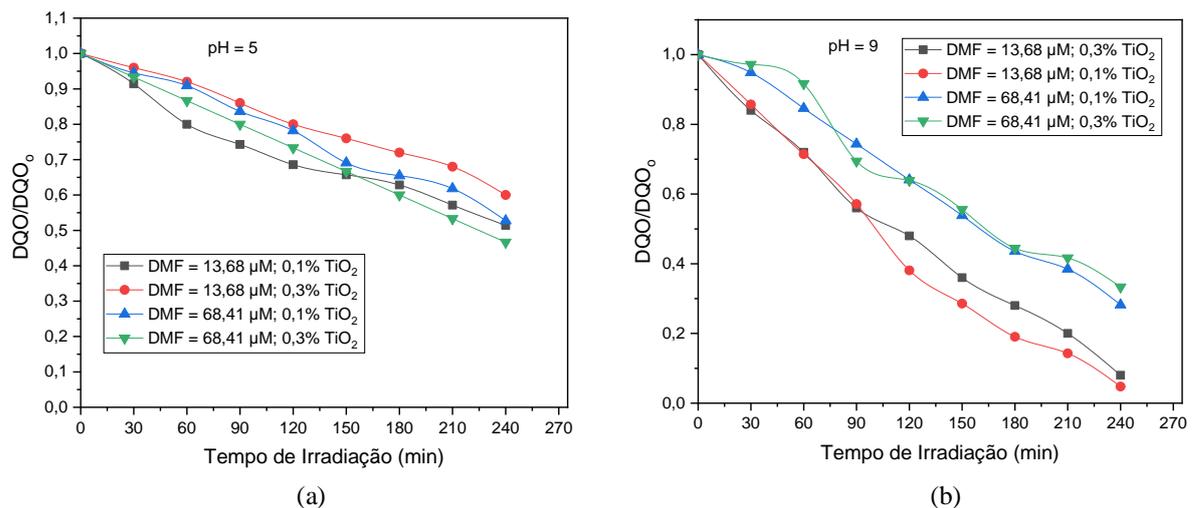
Um dos parâmetros mais importantes que influenciam a degradação fotocatalítica do solvente é o pH, devido ao seu efeito sobre as propriedades relacionadas a superfície do fotocatalisador e às influências nas espécies iônicas da solução. O pH da solução tratada é uma das variáveis de maior influência na degradação fotocatalítica dos poluentes, uma vez que ela afeta diversas propriedades físico-químicas do fotocatalisador que tende a aumentar ou reduzir a eficiência de degradação (DE LIMA, 2020). Portanto, os efeitos do pH foram investigados na atividade fotocatalítica do efluente contendo o solvente DMF.

Diferentes experimentos foram realizados com valores de pH de 5 e 9, conforme apresentado na Figura 13 (a) e (b). As concentrações dos solventes foram variadas em 13,68  $\mu\text{M}$  e 68,41  $\mu\text{M}$  de DMF, com a carga do fotocatalisador variando em 0,1% e 0,3%, conforme o planejamento experimental. As suspensões com os diferentes percentuais das cargas foram preparadas com o intuito de atingir um equilíbrio de adsorção-dessorção entre o fotocatalisador e o solvente.

Os experimentos foram realizados ao mesmo tempo, levando em consideração o tempo total de exposição de 240 minutos para a efetivação do processo fotocatalítico (TiO<sub>2</sub>/UV). Foi possível observar que a degradação aumentou com o aumento do pH. A maior degradação foi observada em pH 9 atingindo 95% na menor concentração de DMF e menor

percentual do  $\text{TiO}_2$ , resultando na maior eficiência na degradação do solvente. Já para o pH 5, a degradação máxima foi de 53,33% na maior concentração de DMF e maior percentual do  $\text{TiO}_2$ . Portanto, foi possível perceber que ocorreu uma variação na taxa de degradação do solvente orgânico DMF, porque em alguns casos a degradação ocorre melhor em pH ácido (MAYA-TREVIÑO et al, 2018) e em outros em pH alcalino (DARIANI et al, 2016). A variação do pH altera a carga na superfície das partículas do  $\text{TiO}_2$ , variando desta forma, o potencial das reações do catalisador.

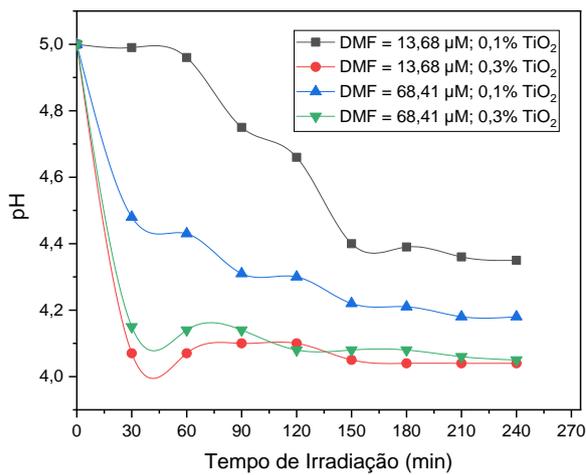
FIGURA 13: CURVA DE EFICIÊNCIA DO PROCESSO FOTOCATALÍTICO DO DMF (A) pH 5 E (B) pH 9.



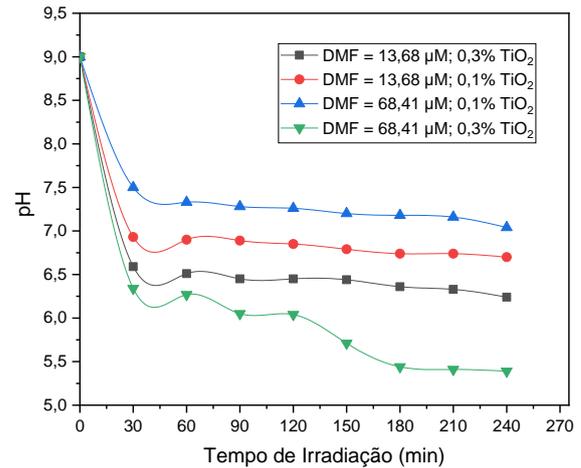
### 5.2.2 Análise do pH para o Solvente DMF

A Figura 14 (a) e (b) ilustra a análise do pH para o solvente DMF. Em pH 5, Figura 14 (a), o efeito da concentração inicial do solvente junto com a carga do catalisador não foi tão significativo. Neste caso, as soluções mais concentradas absorveram a radiação UV, competindo com o fotocatalisador ( $\text{TiO}_2$ ) e, conseqüentemente, menos fótons irão absorver o fotocatalisador para gerar radicais hidroxila para promover as reações (JAWAD et al, 2016). Para o pH 9, Figura 14 (b), observa-se que no início do processo já ocorre uma queda considerável do mesmo em apenas 30 minutos de análise, o efeito do pH foi bastante relevante para as taxas de degradação. Geralmente, quanto maior o pH maior a taxa de degradação fotocatalítica.

FIGURA 14: CURVA DE PH PARA O DMF (A) PH = 5 E (B) PH 9.



(a)

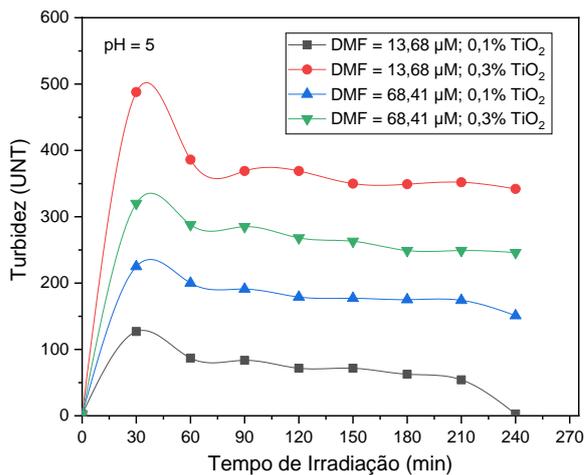


(b)

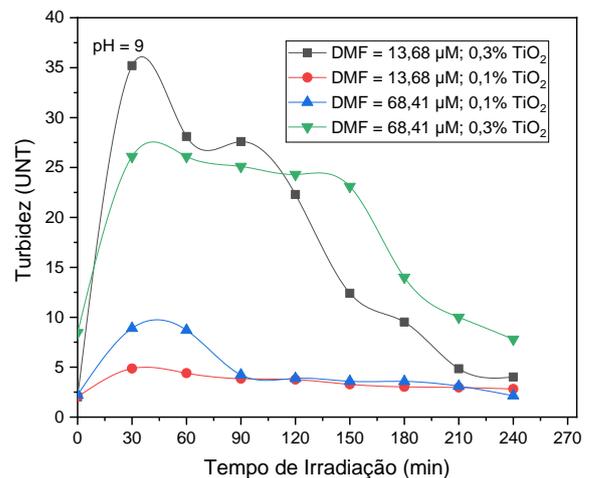
### 5.2.3 Análise da Turbidez para o DMF

NA FIGURA 15 (A) E (B) PODEMOS OBSERVAR A ANÁLISE DA TURBIDEZ PARA O SOLVENTE DMF.

FIGURA 15: CURVA DE TURBIDEZ PARA O DMF (A) PH 5 E (B) PH 9.



(a)



(b)

O tratamento dos efluentes sintéticos resultou em uma redução significativa da turbidez. Inicialmente a turbidez no tempo 0 é mínima devido à ausência do  $\text{TiO}_2$ , posteriormente, o índice de turbidez aumenta, pois, as partículas do  $\text{TiO}_2$  são adicionadas, conforme ilustrado na Figura 15 (a), onde a turbidez chega a 488 UNT com 13,68  $\mu\text{M}$  e 0,3% de  $\text{TiO}_2$  em 30 minutos, percebe-se uma alta carga do catalisador, em seguida se mantém constante durante a realização do tratamento. A turbidez para o DMF com pH 9 na Figura 15

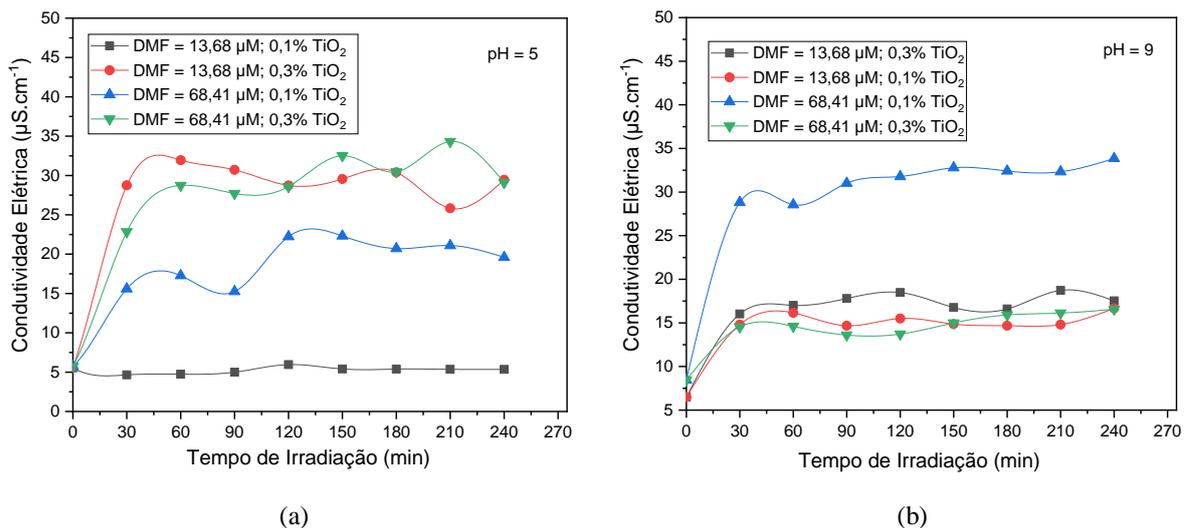
(b), teve um comportamento bem diferente em comparação a Figura 15 (a), embora a carga do catalisador seja a mesma, a turbidez se manteve baixa.

O experimento com a concentração de 68,41  $\mu\text{M}$  e 0,3% de  $\text{TiO}_2$  teve uma turbidez mais elevada em relação as demais, isso devido à alta carga do catalisador e a alta concentração do solvente terem interferido na passagem da luz. Gogate e Pandit (2004) observaram que o excesso de  $\text{TiO}_2$  pode causar aumento da turbidez da solução, dificultando a passagem da luz (através da solução heterogênea e até o sítio fotocatalítico), isto é, um efeito de blindagem na penetração da energia fotônica diminuindo a fotodegradação. Além disso, estes autores também citam que a dosagem ótima do catalisador depende do tipo e da concentração dos poluentes, bem como do índice de geração dos radicais livres, que está relacionado às condições de operação do foto-reator utilizado.

## 5.2.4 Análise da Condutividade Elétrica para o DMF

A Figura 16 (a) e (b) apresenta a análise da turbidez para o solvente DMF.

FIGURA 16: CURVA DE CONDUTIVIDADE PARA O DMF (A) PH 5 E (B) PH 9



A condutividade elétrica relaciona-se ao teor iônico presente em uma solução, e indica a capacidade da água de transmitir a corrente elétrica em função da presença de substâncias dissolvidas que se dissociam em ânions e cátions, sendo, por consequência, diretamente proporcional à concentração iônica. De maneira geral, foi constatado que as condutividades dos efluentes aumentaram devido à mineralização. Além disso, é possível identificar que, pelo

fato de os solventes serem orgânicos, a condutividade apresentou-se ligeiramente baixa (MANDZY et al., 2005).

### 5.2.5 Cinética da Degradação do DMF

O modelo cinético de Langmuir-Hinshelwood (L-H) é comumente empregado para explicar o mecanismo de degradação fotocatalítica de diferentes poluentes orgânicos. O modelo cinético L-H tem uma forte capacidade de explicar as características de adsorção de substratos selecionados sobre a superfície do fotocatalisador (ZULFIQAR et al., 2020).

As atividades fotocatalíticas do solvente DMF foram medidas através da cinética de degradação. Sabe-se que a atividade fotocatalítica do  $\text{TiO}_2$  é fortemente influenciada pela fase cristalina, cristalinidade, área superficial e porosidade (WANG et al., 2013). De maneira geral, a área superficial específica e a cristalinidade podem ser fatores colidentes na determinação da atividade fotocatalítica, pois uma grande área superficial resulta frequentemente de uma estrutura porosa e corresponde a semicondutores com menor cristalinidade (HE et al., 2011). Essa menor cristalinidade é atribuída aos defeitos presentes na estrutura cristalina onde facilita a recombinação do par elétron-lacuna reduzindo assim a atividade fotocatalítica.

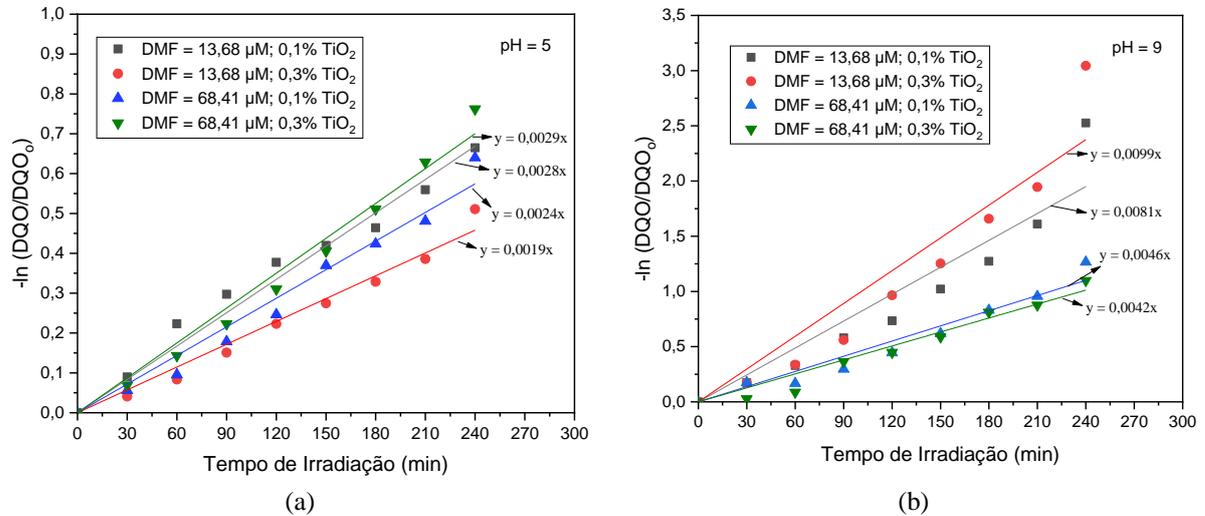
Chen et al. (2018) avaliaram os efeitos da carga orgânica para remoção do DMF junto com outros solventes, chegando a uma eficiência média de remoção de 96,9%. Trabalhos na literatura mostram que existem um efeito sinérgico resultante do pH que é capaz de melhorar a eficiência dos catalisadores na degradação dos compostos orgânicos (DE LIMA et al, 2020 e PASCOAL et al, 2020).

A Figura 17 (a) e (b) apresenta o  $\ln(DQO/DQO_0)$  em função do tempo e representam uma linha reta. A inclinação da regressão linear é igual à constante da taxa aparente de primeira ordem  $k$ . Seus valores correspondentes para dois níveis de pH (5 e 9) e diferentes concentrações iniciais são reagrupados na Tabela 5, pode-se analisar que existe uma excelente relação entre o tempo de irradiação e o  $\ln(DQO/DQO_0)$ , o que mostra que a degradação fotocatalítica de compostos orgânicos segue evidentemente uma cinética de primeira ordem.

A taxa de reação varia com a complexidade da degradação, a quantidade de substrato adsorvido na superfície do catalisador e os espectros de absorção do substrato. Quando substratos com altos coeficientes de absorção de UV são usados em excesso, eles cobrem a

superfície do catalisador e impedem a penetração da radiação (VALENTE, PADILHA e FLORENTINO, 2006).

FIGURA 17: TRANSFORMAÇÃO LINEAR EM  $(DQO/DQO_0) = f(t)$  PARA A DEGRADAÇÃO DO SOLVENTE DMF AJUSTADO (A) PH 5 E (B) PH 9.



No presente estudo, quando o nível de pH foi de 5 com concentração de 13,68 μM e 68,41 μM para o solvente DMF, o processo de degradação foi lento e insuficiente no tempo de 240 minutos, conforme visto na Figura 17 (a). Já para o nível de pH 9 para as mesmas concentrações do substrato, a fotocatalise ocorreu de maneira satisfatória, conforme visualizado na Figura 17 (b).

Chang et al. (2005) estudaram a oxidação fotocatalítica do DMF gasoso, descrevendo o decaimento da atividade do catalisador através do modelo cinético de desativação proposto por Levenspiel (1999) onde tem sido amplamente utilizado na área da cinética de desativação do catalisador para calcular a perda de atividade catalítica ao longo do tempo de reação. Onde em geral, a desativação depende da concentração dos reagentes. A reação de decaimento pode ser descrita como segue:

$$-\frac{da}{dy} = k_d C_D^n a^d \quad (16)$$

$$a = \frac{r_D}{r_{D_0}} \quad (17)$$

Sabendo-se que  $a$  é a atividade do catalisador,  $k_d$  é a constante de taxa para a desativação do catalisador,  $C_D$  é a concentração de entrada de DMF,  $n$  é a ordem de

concentração,  $d$  é a ordem de desativação,  $r_D$  é a taxa de reação de DMF e  $r_{D_0}$  é a taxa de reação inicial de DMF. A taxa de oxidação é considerada dependente da concentração do DMF, temperatura de reação, vapor d'água e o seu conteúdo de oxigênio. Já o presente estudo evidência a influência do pH com a carga do fotocatalisador  $\text{TiO}_2$  para a degradação do DMF, seguindo o modelo de cinética de degradação descrita pelo modelo de Langmuir-Hinshelwood (L-H).

De acordo com o mecanismo de degradação, elétrons foto gerados ( $e^-$ ) foram excitados através da irradiação de luz visível da banda de valência (VB), que foram transitados para a banda de condução (CB) fornecendo buracos para o VB, eles exibiram excelente poder para gerar radicais  $\text{OH}\cdot$  na solução dos solventes por meio da captura dos elétrons foto gerados. Os radicais  $\text{OH}\cdot$  eram conhecidos por serem as espécies oxidantes mais importantes e poderosas, que poderiam efetivamente oxidar vários compostos orgânicos em  $\text{CO}_2$  e  $\text{H}_2\text{O}$  o que cria uma vacância de oxigênio que diminui a taxa de decomposição (PARTON et al, 2020).

Nessa pesquisa, o modelo de reação em cadeia envolve os radicais  $\text{OH}\cdot$  e pares de buracos de elétrons foto gerados na presença dos solventes com o  $\text{TiO}_2$  pela produção do grande número de produtos hidroxilados, que são degradados. Os principais sítios tensoativos oxidam principalmente as moléculas dos solventes via o  $\text{TiO}_2$  onde foram considerados como buracos de elétrons foto gerados e radicais  $\text{OH}\cdot$ . Os elétrons foto gerados disponíveis no CB podem ser alocados no CB a partir do  $\text{TiO}_2$  para produzir radicais superóxido ( $\cdot\text{O}_2^-$ ) após reagir com as moléculas de oxigênio. O  $\text{TiO}_2$  como fotocatalisador presente na interface entre a fase orgânica e aquosa torna possível a degradação dos solventes sobre a superfície do  $\text{TiO}_2$  e reage facilmente com os radicais  $\text{OH}\cdot$  produzidos no sistema de degradação fotocatalítico, resultando em uma excelente degradação dos solventes (WANG et al, 2013).

A Tabelas 5 apresenta as constantes de taxa de primeira ordem ( $k$ ) para os diferentes níveis de pH, solventes e carga do fotocatalisador  $\text{TiO}_2$ . Foi verificado bons ajustes lineares do modelo de pseudo-primeira ordem em todos os experimentos.

As constantes de taxa aparente de primeira ordem ( $k$ ) para as variáveis independentes, foram calculadas a partir das Figuras 17 (a) e (b). Para o solvente DMF nos níveis de pH 5, os valores obtidos de  $k$  foram calculados a partir dos dados experimentais, conforme mostrados na Tabela 5, seus valores são iguais a  $0,0028 \text{ min}^{-1}$ ;  $0,0019 \text{ min}^{-1}$ ;  $0,0024 \text{ min}^{-1}$ ;  $0,0029 \text{ min}^{-1}$  e para o pH 9 os valores obtidos de  $k$  são  $0,0081 \text{ min}^{-1}$ ;  $0,0099 \text{ min}^{-1}$ ;  $0,0046 \text{ min}^{-1}$  e  $0,0042 \text{ min}^{-1}$  com as concentrações do solvente de  $13,68 \mu\text{M}$  e  $68,41 \mu\text{M}$  com a carga do fotocatalisador de 0,1% e 0,3% respectivamente.

Analisando o solvente DMF é possível observar que o pH 9 tem grande êxito nas taxas de degradação. As regressões lineares para o pH 5 do DMF são 0,99; 0,99; 0,99 e 0,96, para o pH 9 obtivemos 0,96; 0,98; 0,99 e 0,98. Isso indica nitidamente que a reação de degradação fotocatalítica obedece a uma cinética de primeira ordem. Em meio alcalino a eficiência é maior que em meio ácido, e o processo é mais efetivo quando forem menores os valores da concentração do solvente e da carga do fotocatalisador.

TABELA 5: PARÂMETROS CINÉTICOS NA DEGRADAÇÃO DO DMF APÓS A REAÇÃO FOTOCATALÍTICA

Exp.	Solvente	Conc. do sol. ( $\mu\text{M}$ )	Carga do catalisador (%)	pH	DQO <sub>o</sub>	DQO <sub>f</sub>	$\eta$ (%)	$k$ ( $\text{min}^{-1}$ )	$t_{1/2}$ (min)	$R^2$
1	DMF	13,68	0,10	5	1780,26	915,56	48,57	0,0028	247,55	0,99
2	DMF	13,68	0,30	5	2543,23	1525,94	40,00	0,0019	364,81	0,99
3	DMF	68,41	0,10	5	2811,86	1482,62	47,27	0,0024	288,81	0,99
4	DMF	13,68	0,30	9	1271,62	101,73	92,00	0,0081	85,57	0,96
5	DMF	13,68	0,10	9	1068,16	50,86	95,24	0,0099	70,01	0,96
6	DMF	68,41	0,10	9	1971,69	556,11	71,79	0,0046	150,68	0,98
7	DMF	68,41	0,30	5	1533,74	715,75	53,33	0,0029	239,02	0,99
8	DMF	68,41	0,30	9	1904,76	634,92	66,67	0,0042	165,03	0,98

#### 5.2.6 Análise Estatística para o DMF

A partir da Figura 18, podemos observar em (a) as curvas de superfície e em (b) as curvas de contorno. Foi possível perceber que as regiões mais escuras indicam as melhores condições dos fatores referentes à eficiência de remoção da DQO. O eixo Z é a variável resposta que queremos analisar, a degradação. O eixo y refere-se ao pH onde mostra sua grande influência sob a variável resposta, e o eixo X mostra a variação do  $\text{TiO}_2$  com influência relativamente baixa.

Para a variável resposta, a degradação fotocatalítica que apresenta melhores valores de resposta é na região de maior pH e menor carga do fotocatalisador, que podem ser visualizadas pela região de cor vermelha Figura 18 (a) e (b), observa-se que o pH tem mais influência sob a degradação apresentando melhores efeitos e, conseqüentemente, melhor resposta para o modelo, onde são considerados efeitos significativos. Os fatores utilizados no planejamento são potencialmente capazes de aumentar a resposta (degradação fotocatalítica).

Por meio da técnica estatística de dados experimentais que envolvem medidas quantitativas, a Análise de Variância (ANOVA) que é verificada a significância da regressão e da falta de ajuste ao nível de 95% de confiança ( $p < 0,05$ ) para a degradação fotocatalítica, utilizando o teste F, conforme ilustrado na Tabela 6.

Figura 18: Representação do comportamento do pH para o DMF para: (a) superfície e (b) contorno.

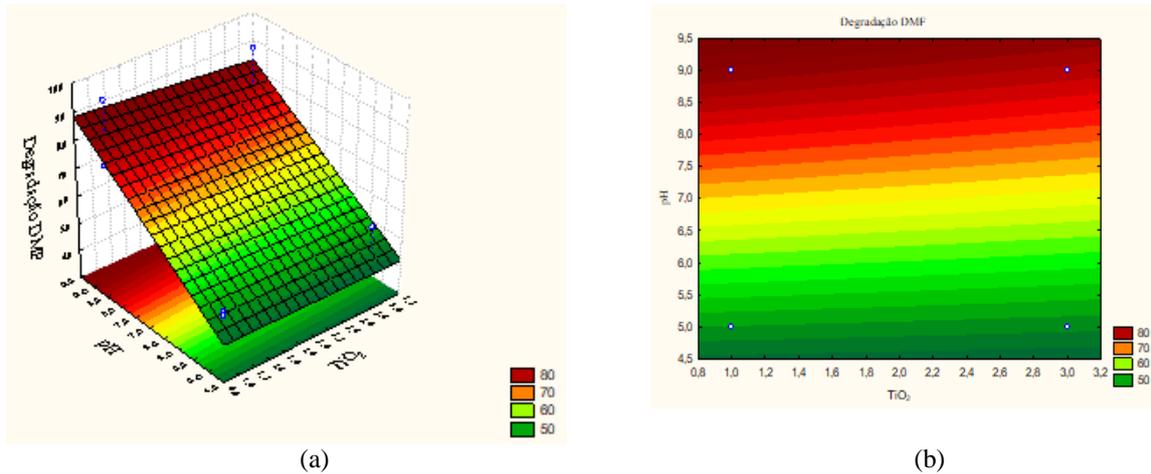


TABELA 6: ANÁLISE DE VARIÂNCIA (ANOVA) PARA OS 8 EXPERIMENTOS REALIZADOS PARA O DMF

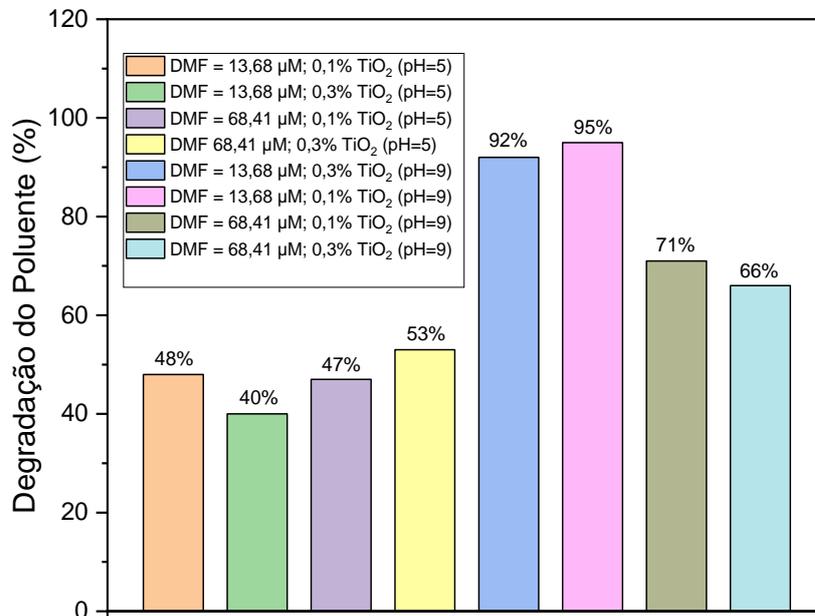
Experimentos	Causas de variações	Grau de liberdade (GL)	Soma de Quadrados (SQ)	Quadrados Médios (QM)	Valor de $F_{calculado}$	F de significação*
Exp. 1	Regressão	1	0,364236	0,364236	394,8844	$2,04E^{-07}$
	Resíduo	7	0,006457	0,000922		
	Total	8	0,370693			
Exp. 2	Regressão	1	0,227142	0,227142	448,0938	$1,32E^{-07}$
	Resíduo	7	0,003548	0,000507		
	Total	8	0,23069			
Exp. 3	Regressão	1	0,365487	0,365487	353,9029	$2,98E^{-07}$
	Resíduo	7	0,007229	0,001033		
	Total	8	0,372716			
Exp. 4	Regressão	1	4,66986	4,66986	77,60756	$4,9E^{-05}$
	Resíduo	7	0,421209	0,060173		
	Total	8	5,091069			
Exp. 5	Regressão	1	7,27322	7,27322	91,52672	$2,86E^{-05}$
	Resíduo	7	0,556259	0,079466		
	Total	8	7,829479			
Exp. 6	Regressão	1	1,479138	1,479138	249,2956	$9,9E^{-07}$
	Resíduo	7	0,041533	0,005933		
	Total	8	1,520671			
Exp. 7	Regressão	1	0,531134	0,531134	601,2044	$4,78E^{-08}$
	Resíduo	7	0,006184	0,000883		
	Total	8	0,537318			
Exp. 8	Regressão	1	1,234767	1,234767	300,9528	$5,2E^{-07}$
	Resíduo	7	0,02872	0,004103		
	Total	8	1,263487			

\*Estatisticamente significativo com  $\alpha = 5\%$  de probabilidade.

Pode-se observar por meio da Tabela 6, que o modelo apresentou regressão significativa em nível de 95% de confiança (F de significação), evidenciando que os modelos resultaram em valores superiores a 95% da variação dos dados experimentais para a redução da degradação fotocatalítica do solvente DMF. Analisando os resultados obtidos através dos

experimentos, a melhor resposta obtida através do planejamento experimental teve uma degradação fotocatalítica de 95%, conforme apresentado na Figura 19.

FIGURA 19: REMOÇÃO DO SOLVENTE DMF.



De acordo com a Figura 19, nota-se que a eficiência de remoção da matéria orgânica foi ainda maior quando a carga do fotocatalisador foi reduzida, partindo de 0,3% para 0,1%, com o pH em 9 e a concentração dos solventes em 13,68μM de DMF combinado com a radiação ultravioleta. Desta forma, verifica-se uma eficiência de remoção em torno de 95%, valor este considerado muito interessante devido a complexidade de tratamento da matéria orgânica presente no efluente gerado a partir da produção das membranas. Observando a eficiência de remoção do experimento 5 que possui 13,68μM do solvente DMF com 0,1 % de TiO<sub>2</sub> ajustado com pH 9, partindo da concentração inicial de 1.068,16 mgO<sub>2</sub>L<sup>-1</sup> para a concentração final de 50,8647 mgO<sub>2</sub>L<sup>-1</sup>, expressando uma taxa de remoção eficiente, com pouca matéria orgânica presente no efluente, sendo possível destacar também que visivelmente não há redução de cor e sim presença da carga do catalisador.

A Tabela 7 ilustra os níveis experimentais e as suas respectivas variáveis para a degradação do DMF. A atividade fotocatalítica das amostras visualizada na Tabela 7 foi avaliada por meio da degradação do solvente DMF e estes valores foram estimados mediante estudos de trabalhos realizados e ensaios preliminares. Vale salientar que todos os experimentos foram realizados em triplicata.

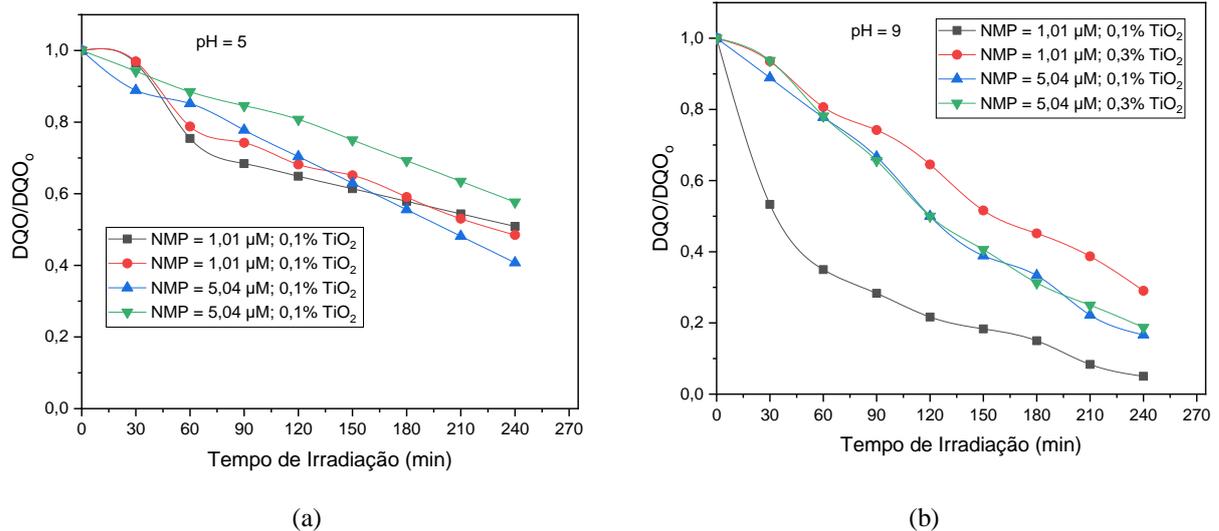
TABELA 7: MATRIZ DO PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL PARA A FOTOCATÁLISE  $\text{TiO}_2$ 

Experimento	Variáveis			% Degradação
	$\text{TiO}_2$	DMF	pH	
1	-	-	-	48
2	+	-	-	40
3	-	+	-	47
4	+	+	-	53
5	-	-	+	92
6	+	-	+	95
7	-	+	+	71
8	+	+	+	66

### 5.2.7 Influência do pH na Degradação Fotocatalítica para o Solvente NMP

O valor do pH no processo fotocatalítico desempenha um papel importante, durante a degradação do contaminante NMP, conforme ilustrado na Figura 20 (a) e (b). Por meio do pH é possível identificar a característica intrínseca do fotocatalisador onde permite determinar se a superfície da solução está carregada negativa ou positivamente (YOGI et al., 2008).

FIGURA 20: CURVA DE EFICIÊNCIA DO PROCESSO FOTOCATALÍTICO DO NMP (A) PH 5 E (B) PH 9.



Os experimentos foram realizados com valores de pH fixados antes da análise em pH 5 e pH 9 como apresentado na Figura 20 (a) e (b), as concentrações dos solventes foram variadas em  $1,01 \mu\text{M}$  e  $5,04 \mu\text{M}$  de NMP com as cargas do fotocatalisador em 0,1% e 0,3%, seguindo o planejamento experimental. A análise para o solvente NMP é semelhante ao do DMF, antes de iniciar o sistema, foi garantido o equilíbrio da adsorção-dessorção entre a carga do fotocatalisador e o solvente. Logo em seguida o efluente foi exposto a uma

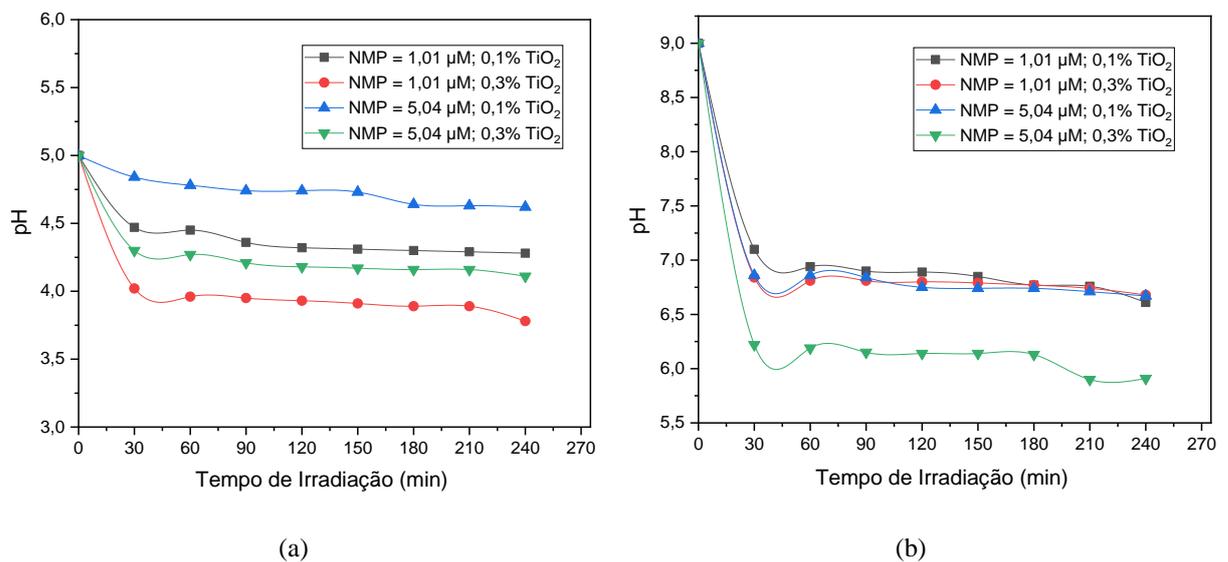
irradiação por um tempo de exposição período de 240 minutos para garantir o processo fotocatalítico ( $\text{TiO}_2/\text{UV}$ ).

Ainda a partir da Figura 20 foi possível observar que quando maior o pH maior a degradação do solvente. A degradação que apresentou a melhor performance chegou a 95%. Para o pH fixado em 5 a degradação máxima chegou 59%. A variação do pH altera a carga na superfície das partículas de  $\text{TiO}_2$ , variando o potencial das reações do catalisador. A eficiência da degradação do solvente foi mais efetiva em baixas concentrações da carga do catalisador com a menor concentração do solvente NMP, este fato foi mais evidente em pH 9.

### 5.2.8 Análise do pH para o Solvente NMP

A análise do pH para todos os experimentos com o solvente NMP pode ser visualizado na Figura 21 (a) e (b).

FIGURA 21: CURVA DE PH PARA O NMP (A) PH = 5 E (B) PH 9.



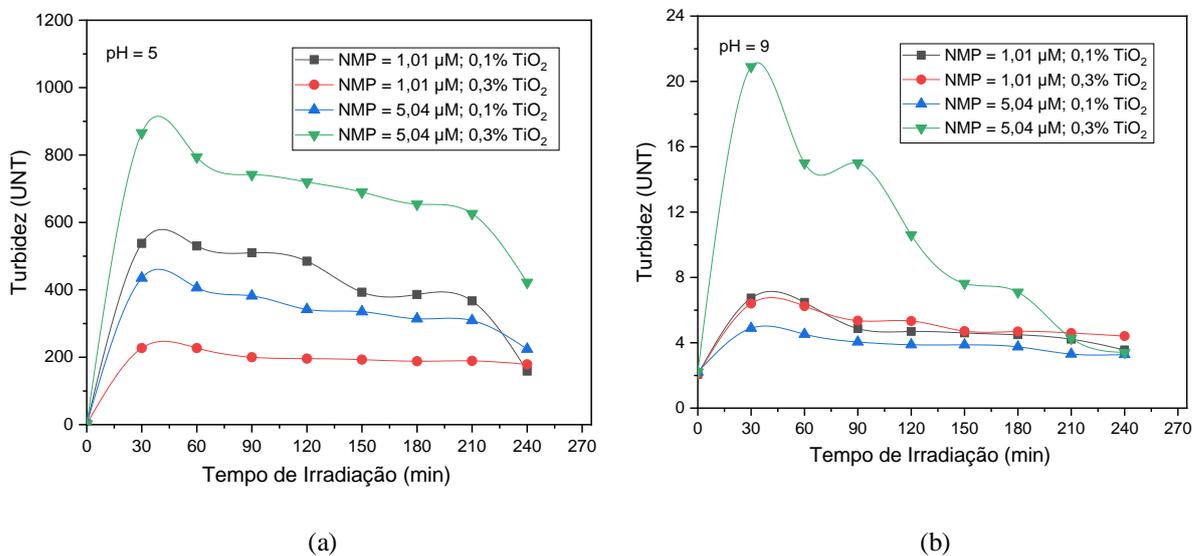
A Figura 21 (a) ilustra o pH fixado em 5, onde o efeito da concentração inicial do solvente NMP junto com a carga do catalisador não foi tão significativo se comparado com o pH 9, Figura 21 (b). Neste caso, as soluções mais concentradas absorverão a radiação UV, competindo com o fotocatalisador ( $\text{TiO}_2$ ) e, conseqüentemente, menos fótons irão absorver o fotocatalisador para gerar radicais hidroxila para promover as reações (JAWAD et al, 2016). A Figura 21 (b) apresenta o pH 9, onde observa-se que a partir que começa o processo, já ocorre uma diminuição considerável no intervalo de tempo de 30 minutos. Este fato

demonstra que o efeito do pH é bastante relevante para as taxas de degradação. Portanto, de maneira geral, foi visualizado que quanto maior o pH maior é a taxa de degradação.

### 5.2.9 Análise da Turbidez para o NMP

A turbidez para o solvente NMP ilustrado na Figura 22 (a) e (b) apresenta um comportamento semelhante ao do solvente DMF. No tempo 0 a turbidez é baixa para todos os experimentos, pois não há presença do  $\text{TiO}_2$ , a turbidez aumenta ao ser adicionado o  $\text{TiO}_2$ . Na Figura 22 (a) a turbidez chega a 866 UNT devido à alta carga do fotocatalisador e a alta concentração do solvente em 30 minutos. Para o pH 9, Figura 22 (b), a turbidez tem uma elevada chegando em torno de 21 UNT, porém posteriormente, ocorre um decréscimo na mesma, quase igualando a turbidez do início do processo.

FIGURA 22: CURVA DE TURBIDEZ PARA O NMP (A) PH 5 E (B) PH 9.



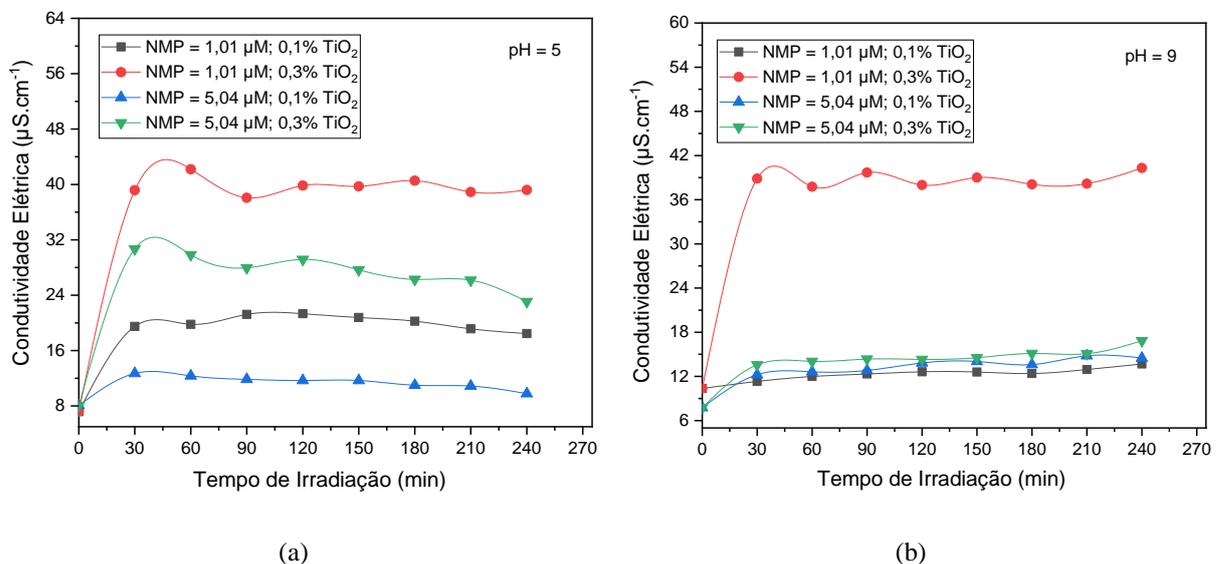
Para os efluentes contendo uma maior carga do catalisador, um menor pH e uma maior concentração dos solventes, os valores da sua turbidez são bem elevados, mas após o tratamento eles tem um caimento. Já com o pH maior, uma menor concentração do solvente e uma menor carga do catalisador os índices de turbidez foram mais baixos se aproximando do valor do tempo inicial. O NMP obteve um resultado semelhante do DMF, a maior diminuição da turbidez ocorreu com uma menor concentração da carga do catalisador, menor quantidade de concentração do solvente e um maior valor de pH. O aumento que ocorre no intervalo de 0 min para 30 min ocorreu devido o efluente bruto não conter carga do catalisador, com a

presença da carga a sua turbidez aumenta, e após o tratamento a turbidez tem um bom decaimento ao longo de 240 minutos. Para os efluentes contendo uma maior carga do catalisador, um menor pH e uma maior concentração do solvente foi obtido os valores mais elevados da turbidez, mas após o tratamento ao longo de 240 minutos acontece uma diminuição expressiva da turbidez para essas condições.

#### 5.2.10 Análise da Condutividade para o NMP

A Figura 23 (a) e (b) apresenta a análise da condutividade elétrica para o solvente NMP. De maneira geral, a condutividade para o solvente NMP segue o mesmo padrão apresentado para o solvente DMF, independente do pH estudado, com condutividade relativamente baixa devido a natureza orgânica do solvente.

FIGURA 23: CURVA DE CONDUTIVIDADE PARA O NMP (A) PH 5 E (B) PH 9.

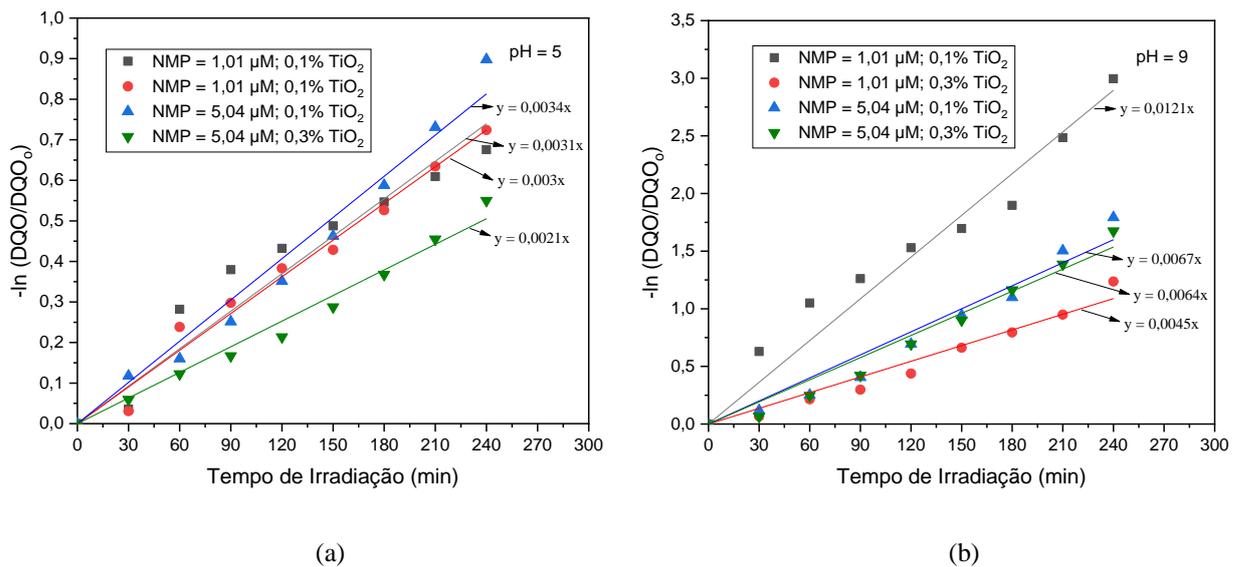


#### 5.2.11 Cinética da degradação do NMP

O estudo cinético foi criado a partir dos resultados obtidos no planejamento experimental, onde, foi utilizada a variável resposta a partir dos dados experimentais. A atividade fotocatalítica para a degradação do solvente NMP foi medida através da cinética de primeira ordem, seguindo o modelo de Langmuir-Hinshelwood (L-H). É importante ressaltar que a atividade fotocatalítica é influenciada por algumas características intrínsecas do TiO<sub>2</sub> (WANG et al., 2013).

A Figura 24 (a) e (b) apresenta o  $\ln(DQO/DQO_0)$  em função do tempo e representam uma linha reta. A inclinação da regressão linear é igual à constante de taxa aparente de primeira ordem  $k$ . Seus valores correspondentes para dois níveis de pH (5 e 9) e diferentes concentrações iniciais são reagrupados na Tabela 7, pode-se analisar que existe uma excelente relação entre o tempo de irradiação e o  $\ln(DQO/DQO_0)$ , o que confirma que a degradação fotocatalítica dos solventes segue uma cinética de primeira ordem.

FIGURA 24: TRANSFORMAÇÃO LINEAR EM  $(DQO/DQO_0) = f(t)$  PARA A DEGRADAÇÃO DO SOLVENTE NMP AJUSTADO (A) PH 5 E (B) PH 9.



De acordo com Zolfaghari, Mortaheb e Meshkini (2011) que estudaram a degradação do solvente NMP por meio do processo fotocatalítico  $TiO_2/UV$ , verificou-se que para uma decomposição eficiente a carga ideal é de 0,1% em peso fornecendo uma área superficial suficiente para a reação, não ocorrendo perda de irradiação devido à dispersão da luz UV.

A degradação fotocatalítica de compostos orgânicos normalmente segue uma cinética de primeira ordem. No entanto, a taxa de reação varia com a complexidade da degradação, a quantidade de substrato adsorvido na superfície do catalisador e os espectros de absorção do substrato. Estudos com nanomateriais (nanotubos, nanocilindros, nanoplacas, nanoesferas e nanopartículas) com propriedades estruturais e texturais ajustadas foram avaliados no processo de degradação fotocatalítico dos solventes e submetidas à radiação UV (PASCOAL, 2020). A Tabela 8 lista as constantes de taxa de primeira ordem ( $k$ ) para os diferentes níveis de pH, solventes e carga do fotocatalisador  $TiO_2$ . Foi verificado bons ajustes lineares do modelo de pseudo-primeira ordem em todos os experimentos.

TABELA 8: PARÂMETROS CINÉTICOS NA DEGRADAÇÃO DO NMP APÓS A REAÇÃO FOTOCATALÍTICA

Exp.	Solvente	Conc. do sol. ( $\mu\text{M}$ )	Carga do catalisador (%)	pH	DQO <sub>o</sub>	DQO <sub>f</sub>	$\eta$ (%)	$k$ ( $\text{min}^{-1}$ )	$t_{1/2}$ (min)	$R^2$
9	NMP	1,01	0,10	5	2987,42	1519,92	49,12	0,0031	223,59	0,98
10	NMP	1,01	0,30	5	3402,06	1649,48	51,52	0,0030	231,05	0,99
11	NMP	5,04	0,10	5	1418,06	577,73	59,26	0,0034	203,87	0,99
12	NMP	5,04	0,30	5	2634,24	1519,76	42,31	0,0021	330,07	0,99
13	NMP	1,01	0,10	9	3061,22	153,06	95,00	0,0121	57,285	0,98
14	NMP	1,01	0,3	9	1512,19	439,02	70,97	0,0045	154,03	0,98
15	NMP	5,04	0,10	9	915,564	152,59	83,33	0,0067	103,45	0,98
16	NMP	5,04	0,30	9	1729,73	324,32	81,25	0,0064	108,30	0,98

Seguindo o mesmo princípio da análise cinética para o solvente DMF, o solvente NMP nos níveis de pH 5, resultaram nos valores  $k$  de  $0,0031 \text{ min}^{-1}$ ;  $0,003 \text{ min}^{-1}$ ;  $0,0034 \text{ min}^{-1}$  e  $0,0021 \text{ min}^{-1}$ , enquanto que para o pH 9 foi obtido os valores  $k$  de  $0,0121 \text{ min}^{-1}$ ;  $0,0045 \text{ min}^{-1}$ ;  $0,0067 \text{ min}^{-1}$  e  $0,0064 \text{ min}^{-1}$ . Entretanto, o pH tem um efeito bem significativo nas taxas de degradação, uma vez que a taxa constante de degradação é maior.

Para o solvente NMP com pH 5, os valores das regressões lineares foram 0,98; 0,99; 0,99 e 0,99. Já para o pH 9 os valores das regressões lineares foi de 0,98; 0,98; 0,98 e 0,98. Isso indica nitidamente que a reação de degradação fotocatalítica obedece a uma cinética de primeira ordem. Em meio alcalino a eficiência é maior que em meio ácido, e o processo é mais efetivo quando forem menores os valores da concentração do solvente e da carga do fotocatalisador, resultado semelhante ao ocorrido anteriormente para o solvente DMF.

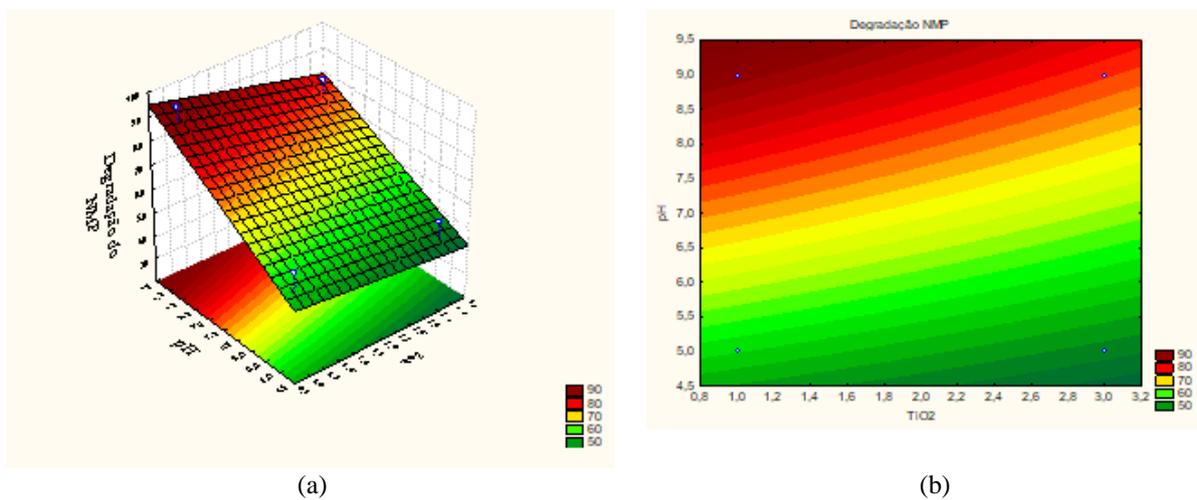
#### 5.2.12 Análise Estatística para o NMP

A partir da Figura 25, podemos observar em (a) as curvas de superfície e em (b) as curvas de contorno, relacionando a influência das variáveis de pH e  $\text{TiO}_2$  para a resposta de degradação fotocatalítica do NMP, respectivamente. Foi possível perceber que as regiões mais escuras indicam as melhores condições dos fatores referentes à eficiência de remoção da DQO. Através das imagens geradas pelo software STATISTICA® 7, fica bastante evidenciado que a variável pH obteve um efeito positivo para a variável resposta degradação, evidenciando que, com a diminuição da carga do fotocatalisador e o aumento do pH, se obtém uma melhor degradação fotocatalítica. Este fato ocorreu devido os principais sítios tensoativos oxidarem principalmente as moléculas do solvente NMP via o  $\text{TiO}_2$ , onde foram considerados como buracos de elétrons fotogerados e radicais  $\bullet\text{OH}$ .

Para a resposta de degradação fotocatalítica, a variável pH indica que a redução dos solventes no efluente é proporcional ao nível dessa variável. O  $\text{TiO}_2$  aumenta a quantidade de

sítios ativos no meio, e, conseqüentemente, faz com que haja uma maior redução da quantidade de concentração do NMP. A partir da Figura 25 (a) e (b), foi observada que a degradação foi favorecida em um meio alcalino, pois maiores valores de degradação foi observado em pH 9. Analisando a influência do pH, pode-se afirmar que o ajuste com hidróxido de sódio (NaOH) aumentou a capacidade de degradação, nos dois pH's avaliados. Pode-se afirmar que os maiores percentuais foram obtidos em pH 9, chegando em 90% na redução do NMP.

FIGURA 25: REPRESENTAÇÃO DO COMPORTAMENTO DO PH PARA O NMP PARA: (A) SUPERFÍCIE E (B) CONTORNO.



A Tabela 9 apresenta as análises de variância e os coeficientes de determinação do planejamento fatorial para a variável resposta avaliada realizada para o NMP. Ressalta-se que os modelos se ajustam bem aos dados experimentais, apresentando os coeficientes de determinação bastante expressivos, onde, mais de 98% da variável resposta pode ser explicada. De acordo com Barros Neto et al. (2001), o modelo pode ser considerado estatisticamente significativo se F de significação tiver valor inferior a 0,05. Onde todos os valores para o F de significação apresentados na Tabela 9 são estatisticamente significantes ao nível de 95% de confiança.

TABELA 9: ANÁLISE DE VARIÂNCIA (ANOVA) PARA OS 8 EXPERIMENTOS REALIZADOS PARA O NMP

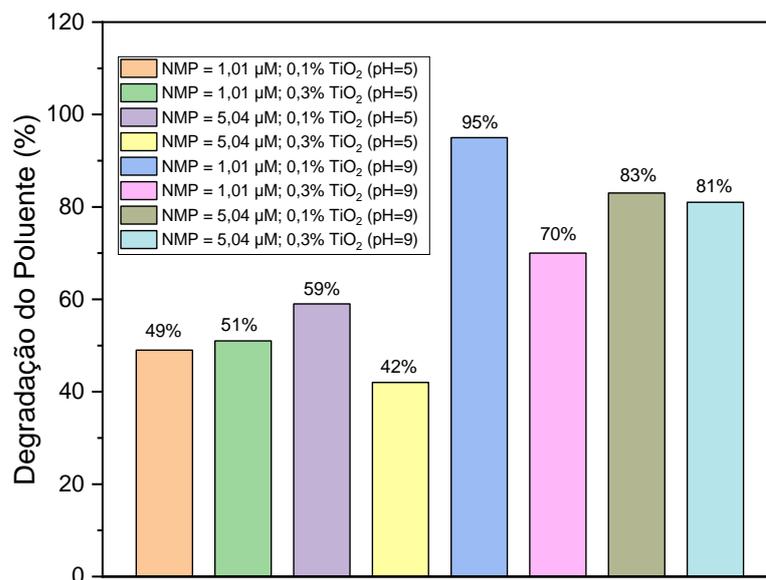
<i>Experimentos</i>	<i>Causas de variações</i>	<i>Grau de liberdade (GL)</i>	<i>Soma de Quadrados (SQ)</i>	<i>Quadrados Médios (QM)</i>	<i>Valor de F calculado</i>	<i>F de significação*</i>
Exp. 9	Regressão	1	50716,62	50716,62	108,1253	1,65E-05
	Resíduo	7	3283,379	469,0541		
	Total	8	54000			
Exp. 10	Regressão	1	53038,06	53038,06	385,9554	2,21E-07
	Resíduo	7	961,9412	137,4202		
	Total	8	54000			

Exp. 11	Regressão	1	52915,8	52915,8	341,6451	3,36E-07
	Resíduo	7	1084,197	154,8853		
	Total	8	54000			
Exp. 12	Regressão	1	53174,83	53174,83	451,0865	1,29E-07
	Resíduo	7	825,1717	117,8817		
	Total	8	54000			
Exp. 13	Regressão	1	52243,45	52243,45	208,1951	1,83E-06
	Resíduo	7	1756,546	250,9351		
	Total	8	54000			
Exp. 14	Regressão	1	52753,37	52753,37	296,2165	5,49E-07
	Resíduo	7	1246,634	178,0906		
	Total	8	54000			
Exp. 15	Regressão	1	52603,23	52603,23	263,624	8,18E-07
	Resíduo	7	1396,772	199,5388		
	Total	8	54000			
Exp. 16	Regressão	1	53253,78	53253,78	499,5543	9,08E-08
	Resíduo	7	746,2181	106,6026		
	Total	8	54000			

\*Estatisticamente significativo com  $\alpha = 5\%$  de probabilidade.

A Figura 26 apresenta as porcentagens totais de remoção do poluente NMP.

FIGURA 26: REMOÇÃO DO SOLVENTE NMP.



A partir da Figura 26 foi visto que a eficiência de remoção da matéria orgânica melhorou ainda mais quando diminuiu a carga do catalisador de 0,3% para 0,1%, com o pH em 9 e a concentração dos solventes em 1,01  $\mu$ M de NMP combinado com a radiação ultravioleta, conforme apresentado na Tabela 10. Desta forma, verifica-se uma eficiência de remoção em torno de 95%, valor este considerado muito interessante devido a complexidade de tratamento da matéria orgânica presente no efluente gerado a partir da produção das membranas pela técnica de inversão de fases.

**TABELA 10: MATRIZ DO PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL PARA FOTOCATÁLISE TiO<sub>2</sub>**

Experimento	Variáveis			%Degradação
	TiO <sub>2</sub>	NMP	pH	
9	-	-	-	49
10	+	-	-	51
11	-	+	-	59
12	+	+	-	42
13	-	-	+	95
14	+	-	+	70
15	-	+	+	83
16	+	+	+	81

## 6. CONCLUSÕES

A partir do trabalho realizado, foi possível chegar as seguintes conclusões:

- Na análise química de FRX do  $\text{TiO}_2$  foi observado um alto grau de pureza em torno de 98,6%, confirmando a composição do semicondutor. Por DRX, foi visto que o  $\text{TiO}_2$  apresentou as fases cristalina da anatase e rutilo, predominando a fase anatase. Pelo FTIR, foram encontradas duas bandas em  $505\text{ cm}^{-1}$  e em  $612\text{ cm}^{-1}$  que são características do  $\text{TiO}_2$ .

- Por MEV, visualizou-se que o  $\text{TiO}_2$  apresentou uma estrutura superficial com partículas esféricas, distribuídas de maneira uniforme. A distribuição granulométrica evidenciou que o diâmetro médio das partículas do  $\text{TiO}_2$  foi de  $2,23\text{ }\mu\text{m}$  e 57,35% das partículas acumuladas foram menores que  $2\text{ }\mu\text{m}$ .

- Por meio das análises térmicas de DSC e TG foi observada a presença de picos endotérmicos entre a temperatura ambiente até  $100\text{ }^\circ\text{C}$ , provenientes da água livre e de moléculas de água fisicamente adsorvida na superfície do  $\text{TiO}_2$ .

- A utilização do planejamento fatorial mostrou-se como uma grande ferramenta para avaliação dos parâmetros que exercem maior influência sobre o processo oxidativo avançado.

- O estudo da análise da DQO foi observado através das cinéticas de reação do POA com  $\text{TiO}_2/\text{UV}$ , onde o seu decaimento durante a degradação fotocatalítica se ajustou ao modelo cinético de primeira ordem.

- A partir da ferramenta *Statistic* foi detectada que o pH foi o parâmetro operacional mais significativo e sua relação foi diretamente proporcional a degradação dos contaminantes.

- A maior eficiência de 95% de remoção do DMF e NMP foi obtida em pH 9 com a menor concentração dos solventes e com o menor percentual de 0,1% do catalisador.

A partir dos resultados obtidos por meio das caracterizações do semicondutor  $\text{TiO}_2$  ficou constatado que o mesmo apresentou características intrínsecas importantes e necessárias para ser aplicado em processos fotocatalíticos. A fotocatalise heterogênea  $\text{TiO}_2/\text{UV}$  pode ser utilizada e considerada como um processo promissor para a fotodegradação dos solventes DMF e NMP, pois independente da concentração dos orgânicos e em pH 9 foi constatada uma eficiência de remoção que variou entre 70-95% dos contaminantes presentes nos efluentes gerados na obtenção das membranas produzidas pela técnica de inversão de fases.

## REFERÊNCIAS

- AFSHARNIA, M; KIANMEHR, M; BIGLARI, H; DARGAHI, A; KARIMI, A. Disinfection of dairy wastewater effluent through solar photocatalysis processes. **Water Science and Engineering**. v. 11, n. 3. 2018. p. 214-219.
- AMATO, G.; GRASSO, E.; LONGO, V.; GERVASI, P. G. Oxidation of N, N-dimethylformamide and N, N-diethylformamide by human liver microsomes and human recombinant P450s. **Toxicology letters**, v. 124, n. 1-3, p. 11-19, 2001.
- AMETA, S. C. Introduction. In. AMETA, S. C; AMETA, R. (Organizadores). **Advanced Oxidation Processes for Waste Water Treatment: Emerging Green Chemical Technology**. Academic Press, 2018. p. 1-12.
- ANADÃO, P. **Ciência e Tecnologia de Membranas**. Artliber Editora Ltda. São Paulo, 2010.
- ÂNGELO, J.; ANDRADE, L.; MADEIRA, L. M.; MENDES, A. An overview of photocatalysis phenomena applied to NO<sub>x</sub> abatement. **Journal of environmental management**, v. 129, p. 522-539, 2013.
- ARCANJO, G. S; MOUNTEER, A. H; BELLATO, C. R; DA SILVA, L. M. M; DIAS, S. H. B; DA SILVA, P. R. Heterogeneous photocatalysis using TiO<sub>2</sub> modified with hydrotalcite and iron oxide under UV–visible irradiation for color and toxicity reduction in secondary textile mill effluent. **Journal of Environmental Management**. v. 211. 2018. p. 154-163.
- 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.
- ATHANASEKOU, C. P; LIKODIMOS, V; FALARAS, P. Recent developments of TiO<sub>2</sub> photocatalysis involving advanced oxidation and reduction reactions in water. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 6, n. 6. 2018. p. 7386-7394.
- BAUER, R.; WALDNER, G.; FALLMANN, H.; HAGNER, M.; KRUTZLER, T.; MALATO, S.; MALETZKY, P. The photo-fenton reaction and the TiO<sub>2</sub>/UV process for waste water treatment– novel developments. **Catalysis today**, v. 53, n. 1, p. 131-144, 1999.
- BAIRD, R. B.; EATON, A. D.; RICE, E. W. **Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater**. 1496 p. 23th edition. Washington, USA: American Public Health Association, 2017.
- BAKER, R. W., **Membrane Technology and Applications**, Second Edition, ISBN: n0-470-85445-6 (Eletrônico), John Wiley & Sons Inc, 2004.
- BARROS NETO, B.; SCARMINIO, I. S.; BRUNS, R. E. **Como fazer experimentos: pesquisa e desenvolvimento na ciência e na indústria**. Campinas: Unicamp, 401p., 2001.
- BENINCÁ, C.; PERALTA-ZAMORA, P.; CAMARGO, R. C.; TAVARES, C. R. G.; ZANOELO, E. F.; IGARASHI-MAFRA, L. Kinetics of oxidation of ponceau 4R in aqueous

solutions by Fenton and photo-Fenton processes. **Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis**, v. 105, n. 2, p. 293-306, 2012.

BESSERGENEV, V. G.; MATEUS, M. C.; REGO, A. M. B.; HANTUSCHC, M.; BURKEL, E. An improvement of photocatalytic activity of TiO<sub>2</sub> degussa P25 powder. **Applied Catalysis A: General**, v. 500, p. 42-50, 2015.

BHAVE, R. R. **Inorganic Membranes Synthesis, Characteristics and Applications**. Van Nostrand Reinhold, 1991. ISBN 978-94-011-6547-1.

BILA, D. M.; AZEVEDO, E. B.; DEZOTTI, M. **Ozonização e Processos Oxidativos Avançados**. In. DEZOTTI, M. Processos e Técnicas para o Controle Ambiental de Efluentes Líquidos. Rio de Janeiro, E-papers, 2008. p. 243-308.

BRASIL, Lei. Ministério do Meio Ambiente. CONAMA (Conselho Nacional de Meio Ambiente). Resolução nº 430, de 13 de maio de 2011. **Dispõe sobre as condições e padrões de lançamento de efluentes complementam e alteram a Resolução nº 357, de 17 de março de 2005, do Conselho Nacional do Meio Ambiente**.

BRASIL, Lei. Ministério do Meio Ambiente. CONAMA (Conselho Nacional de Meio Ambiente). Resolução nº 357, de 17 de março de 2005. **Dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes**. Brasília, 2005.

CAI, S.; CAI, T.; LIU, S.; YANG, Q.; HE, J.; CHEN, L.; HU, J. Biodegradation of N-methylpyrrolidone by Paracoccus sp. NMD-4 and its degradation pathway. **International Biodeterioration & Biodegradation**, v. 93, p. 70-77, 2014.

CHA, H. J.; PARK, O. K.; KIM, Y. H.; CHA, H. G.; KANG, Y. S. Treatment of TiO<sub>2</sub> for the suppression of photo-catalytic property and dispersion stability. **International Journal of Nanoscience**, v. 5, n. 06, p. 795-801, 2006.

CHANG, C.; CHEN, J.; LU, M.; YANG, H.; Photocatalytic oxidation of gaseous DMF using thin film TiO<sub>2</sub> photocatalyst. **Chemosphere**, v. 58, n. 8, p. 1071-1078, 2005.

CHEN, Y.; LI, B.; QIU, Y.; XU, X.; SHEN, S.. A novel chemical/biological combined technique for N, N-dimethylformamide wastewater treatment. **Environmental technology**, v. 37, n. 9, p. 1088-1093, 2016.

CHEN, Z.; SU, H.; HU, D.; JIA, F.; LI, Z.; CUI, Y.; RAN, C.; WANG, Z.; XU, J.; XIAO, T.; LI, X.; WANG, H. Effect of organic loading rate on the removal of DMF, MC and IPA by a pilot-scale AnMBR for treating chemical synthesis-based antibiotic solvent wastewater. **Chemosphere**, v. 198, p. 49-58, 2018.

CHOUDHURY, B.; CHOUDHURY, A. Luminescence Characteristics of Cobalt Doped TiO<sub>2</sub> Nanoparticles. **Journal of Luminescence**, v. 132, p. 178-184, 2012.

CSERI, L.; RAZALI, M.; POGANY, P.; SZEKELY, G. Organic solvents in sustainable synthesis and engineering. In: **Green Chemistry**. Elsevier, p. 513-553. 2018.

DAI, K.; CHEN, H.; PENG, T.; KE, D.; YI, H. Photocatalytic Degradation of Methyl Orange in Aqueous Suspension of Mesoporous Titania Nanoparticles. **Chemosphere**, v. 69, p. 1361-1367, 2007.

DA SILVA, V. D.; DOS SANTOS, L. M.; SUBDA, S. M.; LIGABUE, R.; SEFERIN, M.; CARONE, C. L. P.; EINLOFT, S. Synthesis and characterization of polyurethane/titanium dioxide nanocomposites obtained by in situ polymerization. **Polymer bulletin**, v. 70, n. 6, p. 1819-1833, 2013.

DARIANI, R. S., ESMAEILI, A., MORTEZAALI, A., & DEHGHANPOUR, S. Photocatalytic reaction and degradation of methylene blue on TiO<sub>2</sub> nano-sized particles. **Optik**, v. 127, n. 18, p. 7143-7154. 2016.

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.

DELEKAR, S. D.; YADAV, H. M.; ACHARY, S. N.; MEENA, S. S.; PAWAR, S. H. Structural Refinement and Photocatalytic Activity of Fe-Doped Anatase TiO<sub>2</sub> Nanoparticles. **Applied Surface Science**, v. 263, p. 536-545, 2012.

DEVI, L. G.; MURHTY, B. N.; KUMAR, S. G. Photo Catalytic Degradation of Imidachloprid Under Solar Light Using Metal Ion Doped TiO<sub>2</sub> Nano particles: Influence of Oxidation State and Electronic Configuration of Dopants. **Catalysis Letters**, v. 130, p. 496-503, 2009.

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 (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub>/UV). **Revista GEAMA – Ciências Ambientais e Biotecnologia**

**Scientific Journal of Environmental Sciences and Biotechnology**, Garanhuns – Pe. V.4 n.3 Set 2018, p.4-9

DOSTANIĆ, J.; GRBIĆ, B.; RADIĆ, N.; STOJADINOVIĆ, S.; VASILIĆ, R.; VUKOVIĆ, Z. Preparation and Photocatalytic Properties of TiO<sub>2</sub>-P25 Film Prepared by Spray Pyrolysis Method. **Applied Surface Science**, v. 274, p. 321–327, 2013.

DOU, P.; SONG, J.; ZHAO, S.; XU, S.; LI, X.; HE, T.. Novel low cost hybrid extraction-distillation-reverse osmosis process for complete removal of N, N-dimethylformamide from industrial wastewater. **Process Safety and Environmental Protection**, v. 130, p. 317-325, 2019.

DUVARCI, Ö. Ç.; ÇİFTÇIOĞLU, M. Preparation and Characterization of Nanocrystalline Titania Powders by Sonochemical Synthesis, **Powder Technology**, v. 228, p.231-240, 2012.

EL-ALAMI, W., SOUSA, D. G., RODRÍGUEZ, C.F., DÍAZ, O. G., RODRÍGUEZ, J.M.D., EL AZZOUZI, M., ARAÑA, J. Effect of TiF surface interaction on the photocatalytic degradation of phenol, aniline and formic acid. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 348, 2017. p. 139-149.

EL-SHEIKH, S. M.; KHEDR, T. M.; HAKKI, A.; ISMAIL, A. A.; BADAWY, W. A.; BAHNEMANN, D. W. Visible light activated carbon and nitrogen Co-doped mesoporous TiO<sub>2</sub> as efficient photocatalyst for degradation of ibuprofen. **Separation and Purification Technology**, v. 173, p. 258-268, 2017.

ESPLUGAS, S.; YUE, P. L.; PERVEZ, M. I. Degradation of 4-chlorophenol by photolytic oxidation. **Water Research**, v. 28, n. 6, p. 1323-1328, 1994.

FIGOLI, A; MARINO, T; SIMONE, S; DI NICOLO, E; LI, X.-M; HE, T; TORNAGHI, S; DRIOLI, E. Towards nontoxic solvents for membrane preparation: a review. **Green Chemistry**. v. 16. 2014. p. 4034-4059

FIGOLI, A.; SIMONE, S.; DRIOLI, E. Polymeric membranes. In: HILAL, N.; ISMAIL, A. F.; WRIGHT, C. J. (Orgs.). **Membrane fabrication**. Boca Raton: CRC Press, 2015. p. 3-44.

FIGOZE, M; DOS SANTOS, E.P; SCHMACHTENBERG, N. Processos oxidativos avançados: fundamentos e aplicação ambiental. **Revista Eletronica em Gestão, Educação e Tecnologia Ambiental – REGET**, Santa Maria – RS. v. 18 n. 1, p. 79-91, 2014.

GALDINO, A. G. S.; OLIVEIRA, E. M.; MONTEIRO, F. B. F.; ZAVAGLIA, C. A. C. Análise de Ensaio In Vitro do Compósito de 50% HA-50% TiO<sub>2</sub> Fabricados pelo Método da Esponja Polimérica, **Cerâmica**, v. 60, p. 586-593, 2014.

GANDHI, V. G.; MISHRA, M. K.; JOSHI, P. A. A study on deactivation and regeneration of titanium dioxide during photocatalytic degradation of phthalic acid. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 18, n. 6, p. 1902-1907, 2012.

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.

GOGATE, P. R., & PANDIT, A. B. A review of imperative technologies for wastewater treatment I: oxidation technologies at ambient conditions. **Advances in Environmental Research**, v. 8, n. 3-4, p. 501-551, 2004.

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

HAMANDI, M.; BERHAULT, G.; KOCHKAR, H. Influence of reduced graphene oxide on the synergism between rutile and anatase TiO<sub>2</sub> particles in photocatalytic degradation of formic acid. **Molecular Catalysis**. v. 432. 2017. p. 125–130.

HÉRISSAN, A.; MEICHTRY, J. M.; REMITA, H.; COLBEAU-JUSTIN, C.; LITTER, M. I. Reduction of nitrate by heterogeneous photocatalysis over pure and radiolytically modified TiO<sub>2</sub> samples in the presence of formic acid. **Catalysis Today**, v. 281. 2017. p. 101-108.

HE, Z.; ZHU, Z.; LI, J.; ZHOU, J.; WEI, N. Characterization and activity of mesoporous titanium dioxide beads with high surface areas and controllable pore sizes. **Journal of Hazardous Materials**, v. 190, n. 1-3, p.133-139, 2011.

JAWAD, A. H.; MUBARAK, N. S. A.; ISHAK, M. A. M.; ISMAIL, K.; NAWAWI, W. I. Kinetics of photocatalytic decolourization of cationic dye using porous TiO<sub>2</sub> film. **Journal of Taibah University for Science**, 10(3), 352-362. 2016.

JANITABAR DARZI, S.; MAHJOUB, A. R.; NILCHI, A. Synthesis of Spongelike Mesoporous Anatase and its Photocatalytic Properties. **Journal of Chemistry and Chemical Engineering**, v. 29, n. 2, p. 37-42, 2010

JOSE, A. J.; KAPPEN, J.; ALAGAR, M. Polymeric membranes: Classification, preparation, structure physiochemical, and transport mechanisms. In: **Fundamental Biomaterials: Polymers**. Woodhead Publishing, p. 21-35. 2018.

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**, v. 34, p. 1-9, 2014.

KAZEMI, F.; MOHAMADNIA, Z.; KABOUDIN, B.; KARIMI, Z. Photodegradation of Methylene Blue with a Titanium Dioxide/Polyacrylamide Photocatalyst Under Sunlight, **Journal of Applied Polymer Science**, v. 133, p. 43386-43394, 2016.

KÖHLER, T.; PETEREK, S.; GRIES, T. Wet spinning PAN-fibres from aqueous solutions of ZnCl<sub>2</sub> and NaSCN. In: **IOP Conference Series: Materials Science and Engineering**. IOP Publishing, v.254, p. 082016. 2017.

KHULBE, K. C.; FENG, C. Y.; MATSUURA, T. **Synthetic polymeric membranes: characterization by atomic force microscopy**. Springer Science & Business Media. 2008.

KUNZ, A; MUKHTAR, S. **Hydrophobic membrane technology for ammonia extraction from wastewaters**. Eng. Agríc., Jaboticabal , v. 36, n. 2, p. 377-386, Apr. 2016.

KWON, S.; LIN, T. C.; IGLESIA, E. Elementary steps and site requirements in formic acid dehydration reactions on anatase and rutile TiO<sub>2</sub> surfaces. **Journal of Catalysis**. v. 383. 2020. p. 60-76.

LOH, C. H.; WU, B.; GE, L.; PAN, C.; WANG, R. High-strength N-methyl-2-pyrrolidone-containing process wastewater treatment using sequencing batch reactor and membrane bioreactor: A feasibility study. **Chemosphere**, v. 194, p. 534-542, 2018.

LIU, J.; ZHANG, Q.; MA, H.; TADE, M. O.; WANG, S.; LIU, J. Facile Synthesis of Carbon-Doped Mesoporous Anatase TiO<sub>2</sub> for the Enhanced Visible-Light Driven Photocatalysis. **Chemical Communications**, v. 50, p.13971-13974, 2014.

MA, T.; GARG, S.; MILLER, C. J.; WAITE, T. D. Contaminant degradation by irradiated semiconducting silver chloride particles: Kinetics and modelling. **Journal of Colloid and Interface Science**. v. 446. p. 366–372, 2015.

MAYA-TREVIÑO, M. L.; GUZMÁN-MAR, J. L.; HINOJOSA-REYES, L.; HERNÁNDEZ-RAMÍREZ, A. Synthesis and photocatalytic activity of ZnO-CuPc for methylene blue and potassium cyanide degradation. **Materials Science in Semiconductor Processing**, 77, 74-82. 2018.

ŠIHOR, N.; GRULKE, E.; DRUFFEL, T. Breakage of TiO<sub>2</sub> agglomerates in electrostatically stabilized aqueous dispersions. **Powder Technology**, v. 160, p. 121-126, 2005.

MARIANI, M. L.; BRANDI, R. J.; CASSANO, A. E.; ZALAZAR, C. S. A kinetic model for the degradation of dichloroacetic acid and formic acid in water employing the H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV process. **Chemical Engineering Journal**. v. 225. 2013. p. 423-432.

MATIOLI, A.; MIAGAVA, J.; GOUVÊA, D. Modificação da Estabilidade dos Polimorfos de TiO<sub>2</sub> Nanométrico pelo Excesso de Superfície de SnO<sub>2</sub>. **Cerâmica**, v. 58 p. 53-57, 2012.

MARCONE, G. P. S.; OLIVEIRA, A. C.; ALMEIDA, G.; UMBUZEIRO, G. A.; JARDIM, W. F. Ecotoxicity of TiO<sub>2</sub> to *Daphnia similis* under irradiation. **Journal of hazardous materials**, v. 211, p. 436-442, 2012.

MARINESCU, C.; SOFRONIA, A.; RUSTI, C.; PITICESCU, R.; BADILITA, V.; VASILE, E.; BAIES, R.; TANASESCU, S. DSC Investigation of Nanocrystalline TiO<sub>2</sub> Powder. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 103, p. 49-57, 2011.

M'BRA, I. C; GARCÍA-MUÑOS, P; DROGUI, P; KELLER, N. TROKOUREY, A. ROBERT, D. Heterogeneous photodegradation of Pyrimethanil and its commercial formulation with TiO<sub>2</sub> immobilized on SiC foams. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 368. 2019. p. 1-6.

MEDEIROS, K.M; MEDEIROS, V.N, LIMA; D.F; LIMA, C.A.P; ARAUJO, E.M, LIRA, H.L. Hybrid Microporous Membranes Applied in Wastewater Treatment. **Macromolecular Symposia (ONLINE)**, v. 383, p. 1800037, 2019.

MENA, E; REY, A; BELTRÁN, F. J. TiO<sub>2</sub> 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.

MORO, C. C.; LANSARIN, M. A.; BAGNARA, M. Nanotubos de TiO<sub>2</sub> Dopados com Nitrogênio: Comparação das Atividades Fotocatalíticas de Materiais Obtidos Através de Diferentes Técnicas. **Química Nova**, v. 35, p. 1560-1565, 2012.

MORENO-MARRODAN, C.; LIGUORI, F.; BARBARO, P. Sustainable processes for the catalytic synthesis of safer chemical substitutes of N-methyl-2-pyrrolidone. **Molecular Catalysis**, v. 466, p. 60-69, 2019.

MILLER, K. L.; LEE, C. W.; FALCONER, J. L; MEDLIN, J. W. Effect of water on formic acid photocatalytic decomposition on TiO<sub>2</sub> and Pt/TiO<sub>2</sub>. **Journal of Catalysis**. v. 275. 2010. p. 294-299.

MULDER, M. **Basic Principles of membrane technology**. Springer, 1996. ISBN 978-94-009-1766-8.

MROWETZ, M; SELLI, E. Photocatalytic degradation of formic and benzoic acids and hydrogen peroxide evolution in TiO<sub>2</sub> and ZnO water suspension. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**. V. 180. 2006. p. 15-22.

NEGISHI, N.; SUGASAWA, M.; MIYAZAKI, Y.; HIRAMI, Y.; KOURA, S. Effect of dissolved silica on photocatalytic water purification with a TiO<sub>2</sub> ceramic catalyst. **Water Research**. v. 150. 2019, p. 40-46.

PARTON, K. J., GODLEY, B. J., SANTILLO, D., TAUSIF, M., OMEYER, L. C., & GALLOWAY, T. S. Investigating the presence of microplastics in demersal sharks of the North-East Atlantic. **Scientific reports**, v. 10, n. 1, p. 1-11, 2020.

PARRINO, F.; CAMERA-RODA, G.; LODDO, V.; PALMISANO, G.; AUGUGLIARO, V. Combination of ozonation and photocatalysis for purification of aqueous effluents containing formic acid as probe pollutant and bromide ion. **Water Research**, v. 50, p. 189-199, 2014.

PAN, Z; SONG, C; LI, L; WANG, H; PAN, Y; WANG, Y; FENG, X. Membrane technology coupled with electrochemical oxidation processes for organic wastewater treatment: recent advances and future prospects. **Chemical Engineering Journal**. 19p. 2019.

PASCOAL, S. A.; SILVA, C. B.; DA SILVA, K. S.; DE LIMA, G. G. C.; DE MEDEIROS, K. M.; DE LIMA, C. A. P. Treatment by TiO<sub>2</sub> /UV of wastewater generated in polymeric membranes production. **Desalination and Water Treatment**, v. 207, p. 30-32, 2020.

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.; BAIA, 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.

QIN, X.; JING, L.; TIAN, G.; QU, Y.; FENG, Y. Enhanced photocatalytic activity for degrading rhodamine B solution of commercial Degussa P25 TiO<sub>2</sub> and its mechanisms. **Journal of Hazardous Materials**, v. 172, p. 1168-1174, 2009.

RAUF, M. A.; MEETANI, M.; KHALEEL, A.; AHMED, A. Photocatalytic degradation of methylene blue using a mixed catalyst and product analysis by LC/MS. **Chemical Engineering Journal**, v. 157, n. 2-3, p. 373-378, 2010.

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.

REDDY, K. M.; MANORAMA, S. V.; REDDY, A. R. Bandgap studies on anatase titanium dioxide nanoparticles. **Materials Chemistry and Physics**, v. 78, n. 1, p. 239-245, 2003.

REICHARDT, C.; WELTON, T. **Solvents and solvent effects in organic chemistry**. John Wiley & Sons, 2011.

REZA, K. M., KURNY, A. S. W., & GULSHAN, F. Parameters affecting the photocatalytic degradation of dyes using TiO<sub>2</sub>: a review. **Applied Water Science**, v. 7, n. 4, p. 1569-1578, 2017.

RIBEIRO, J. P; ABDALA NETO, E. F; PARENTE, T. C; NASCIMENTO, R. F; BARROS, A. L; OLIVEIRA, A. G; BARROS, F. C. F. Princípios Básicos. In: NASCIMENTO, R. F; ABDALA NETO, E. F; RIBEIRO, J. P; OLIVEIRA, A. G; BARROS, A. L; BARROS, F. C. F. (Organizadores). **Processos Oxidativos Avançados: fundamentos e aplicações em matrizes ambientais**. Fortaleza: Imprensa Universitária, 2017. p. 11-40.

RIBONI, F.; DOZZI, M.V.; PAGANINI, M.C. GIAMELLO, E; SELLI, E. **Photocatalytic activity of TiO<sub>2</sub>-WO<sub>3</sub> mixed oxides in formic acid oxidation**, Catalysis Today, v. 287, p. 176-181, 2017.

RIZZO, L., MERIC, S., GUIDA, M., KASSINOS, D., & BELGIORNO, V. Heterogenous photocatalytic degradation kinetics and detoxification of an urban wastewater treatment plant effluent contaminated with pharmaceuticals. **Water research**, v. 43, n. 16, p. 4070-4078, 2009.

SADI, A. B.; BILALI, R. K. A.; ABUBSHAIT, S. A.; KOCHKAR, H. Low temperature design of titanium dioxide anatase materials decorated with cyanuric acid for formic acid photodegradation. **Journal of Saudi Chemical Society**. v. 24, n. 4, p. 351-363, 2020.

SAFARZADEH-AMIRI, A.; BOLTON, J. R.; CATER, S. R. Ferrioxalate-mediated photodegradation of organic pollutants in contaminated water. **Water Research**, v. 31, n. 4, p. 787-798, 1997.

SALEIRO, G. T.; CARDOSO, S. L.; TOLEDO, R.; HOLANDA, J. N. F. Avaliação das Fases Cristalinas de Dióxido de Titânio Suportado em Cerâmica Vermelha. **Cerâmica**, v. 56, p. 162-167, 2010.

SANG, W.; CUI, J.; MEI, L.; ZHANG, Q.; LI, Y.; LI, D.; ZHANG, W.; LI, Z. Degradation of liquid phase N, N-dimethylformamide by dielectric barrier discharge plasma: Mechanism and degradation pathways. **Chemosphere**, v. 236, p. 124401, 2019.

SANCHEZ, M., RIVERO, M. J., & ORTIZ, I. Kinetics of dodecylbenzenesulphonate mineralisation by TiO<sub>2</sub> photocatalysis. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 101, n. 3-4, p. 515-521, 2011.

SHORTT, J.; HSU, A. K.; MARTIN, B. P.; DOGGET, K.; MATTHEWS, G. M.; DOYLE, M. A.; ELLUL, J.; JOCKEL, T. E.; ANDREWS, D. M.; HOGG, S. J.; REITSMA, A.; FAULKNER, D.; BERGSAGEL, P. L.; CHESI, M.; HEATH, J. K.; DENNY, W. A.; THOMPSON, P. E.; NEESON, P. J.; RITCHIE, D. S.; MCARTHUR, G. A.; JOHNSTONE, R. W. The drug vehicle and solvent N-methylpyrrolidone is an immunomodulator and antimyeloma compound. **Cell reports**, v. 7, n. 4, p. 1009-1019, 2014.

SILVA, M. B. R.; AZEVEDO, P. V.; ALVES, T. L. B. Análise da degradação ambiental do alto curso da Bacia Hidrográfica do rio Paraíba. **Boletim Goiano de Geografia** (Online), v. 34, n. 1, p. 35-53, 2014.

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 TiO<sub>2</sub>. **Catalysts**, v. 10, p. 35-47, 2020.

SOHRABNEZHAD, S. Study of Catalytic Reduction and Photodegradation of Methylene Blue by Heterogeneous Catalyst. **Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, v. 81, p. 228-235, 2011.

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, 197-203, 2013.

SOYLAK, M.; NARIN, I.; BEZERRA, M. A.; FERREIRA, S. L. C. Factorial design in the optimization of preconcentration procedure for lead determination by FAAS. **Talanta**, v. 65, n. 4, p. 895-899, 2005.

SOUZA, B. M.; CERQUEIRA, A. C.; SANT'ANNA, G. L.; DEZOTTI, M.. Oil-refinery wastewater treatment aiming reuse by advanced oxidation processes (AOPs) combined with biological activated carbon (BAC). **Ozone: science & engineering**, v. 33, n. 5, p. 403-409, 2011.

SUSUKI, F. F. M., PARAÍSO, P. R., COSSICH, E. S., ITO, A., BERGAMASCO, R. Produção e caracterização de membranas poliméricas, usando os aditivos cloreto de potássio e de lítio, em condições idênticas. **Engevista**. v. 18, n.1, p. 142-157, 2016.

TURKI, A.; GUILLARD, C.; DAPPOZZE, F.; BERHAULT, G.; KSIBI, Z.; KOCHKAR, H. Design of TiO<sub>2</sub> nanomaterials for the photodegradation of formic acid – Adsorption isotherms and kinetics study. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**. v. 279. 2014. p. 8-16.

ULLAH, S.; FERREIRA NETO, E. P.; PASA, A. A.; ALCÂNTARA, C. C. J.; ACUÑA, J. J. S.; BILMES, S. A.; RICCI, M. L. M.; LANDERS, R.; FERMINO, T. Z.; RODRIGUES FILHO, U. P. Enhanced photocatalytic properties of core@ shell SiO<sub>2</sub>@ TiO<sub>2</sub> nanoparticles. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 179, p. 333-343, 2015.

VALENTE, J. P. S., PADILHA, P. M., & FLORENTINO, A. O. Studies on the adsorption and kinetics of photodegradation of a model compound for heterogeneous photocatalysis onto TiO<sub>2</sub>. **Chemosphere**, v. 64, n. 7, p. 1128-1133. 2006

VALLEJO, M; ROMÁN, M. F. S; ORTIZ, I; IRABIEN, A. Overview of the PCDD/Fs degradation potential and formation risk in the application of advanced oxidation processes (AOPs) to wastewater treatment. **Chemosphere**, v. 118, p. 44-56, 2015.

VAKROS J. The influence of preparation method on the physicochemical characteristics and catalytic activity of Co/TiO<sub>2</sub> catalysts. **Catalysts**, v. 10, p. 88-103, 2020.

VENKOV, T.; HADJIIVANOV, K. FTIR Study of CO Interaction with Cu/TiO<sub>2</sub>. **Catalysis Communications**, v. 4, p. 209-213, 2003.

VISHWANATH, A. D.; SHANKAR, J. S.; EKNATH, N. M.; EKNATH, A. A.; HARIBHAU, K. N. Preparation, Characterization and Photocatalytic Activities of TiO<sub>2</sub> towards Methyl Red Degradation. **Oriental Journal of Chemistry**, v. 33, p. 104-112, 2017.

WAN, L.; SHENG, J.; CHEN, H.; XU, Y. Different recycle behavior of Cu<sup>2+</sup> and Fe<sup>3+</sup> ions for phenol photodegradation over TiO<sub>2</sub> and WO<sub>3</sub>. **Journal of Hazardous Materials**, v. 262, 2013, p. 114-120.

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. n. 2, p. 261-271, 2002.

WANG, X.; CAO, L.; CHEN, D.; CARUSO, R. A.. Engineering of monodisperse mesoporous titania beads for photocatalytic applications. **ACS Applied Materials & Interfaces**, p. 9421-9428, 2013.

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

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.

YU, J. C.; YU, J.; HO, W.; JIANG, Z.; ZHANG, L. Effects of F<sup>-</sup> Doping on the Photocatalytic Activity and Microstructures of Nanocrystalline TiO<sub>2</sub> Powders. **Chemistry of Materials**, v. 14, p. 3808-3816, 2002.

YOGI, C., KOJIMA, K., WADA, N., TOKUMOTO, H., TAKAI, T., MIZOGUCHI, T., & TAMIAKI, H. Photocatalytic degradation of methylene blue by TiO<sub>2</sub> film and Au particles-TiO<sub>2</sub> composite film. **Thin Solid Films**, v. 516, n. 17, p. 5881-5884, 2008.

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.

ZOLFAGHARI, A.; MORTAHEB, H. R.; MESHKINI, F. Removal of N-methyl-2-pyrrolidone by photocatalytic degradation in a batch reactor. **Industrial & engineering chemistry research**, v. 50, n. 16, p. 9569-9576, 2011.

ZHAO, Y.; MA, L.; CHANG, W.; HUANG, Z.; FENG, X.; QI, X.; LI, Z. Efficient photocatalytic degradation of gaseous N, N-dimethylformamide in tannery waste gas using doubly open-ended Ag/TiO<sub>2</sub> nanotube array membranes. **Applied Surface Science**, v. 444, p. 610-620, 2018.

ZULFIQAR, M.; SUFIAN, S.; RABAT, N. E.; MANSOR, N. Photocatalytic degradation and adsorption of phenol by solvent-controlled TiO<sub>2</sub> nanosheets assisted with H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> and FeCl<sub>3</sub>: Kinetic, isotherm and thermodynamic analysis. **Journal of Molecular Liquids**, p.112941, 2020.