



## IMPACTO DO PH NA EFICIÊNCIA DA FOTOCATÁLISE DE EFLUENTE DO PROCESSO KRAFT: ANÁLISE EM MEIO NEUTRO, BÁSICO E ÁCIDO

Ykaro Farina Meneghel<sup>1</sup>

Marco Antonio Cardoso de Souza<sup>2</sup>

**Resumo:** A indústria produtora de celulose e papel tem se desenvolvido continuamente, desempenhando um papel significativo na economia nacional, entretanto a geração de efluentes pelas indústrias mostra-se como uma das partes mais críticas, desta forma buscam-se constantemente meios e maneiras de promover um tratamento adequado para estes a fim de evitar possíveis contaminações ao meio ambiente. Desta forma o tratamento de efluentes na indústria de papel e celulose é fundamental devido à alta carga poluente resultante ao longo deste processo produtivo. Este trabalho busca avaliar a influência do impacto do parâmetro de pH na eficiência do processo de fotocatalise heterogênea utilizando dióxido de titânio ( $\text{TiO}_2$ ) como catalisador com a finalidade de promover o tratamento de efluentes de uma indústria produtora de papel e celulose. Para tanto foram testados três níveis de pH: neutro, ácido e básico, com o objetivo de identificar a condição mais eficiente para a remoção de poluentes, analisando parâmetros como a redução da coloração do efluente. Com base nos resultados obtidos este processo se mostrou que o tratamento em pH ácido proporcionou uma redução mais significativa da cor e da condutividade elétrica do efluente, com estabilidade ao longo do processo. Em contrapartida, os meios neutro e básico apresentaram desempenho inferior, com menor degradação dos compostos coloridos.

**Palavras-chave:** Fotocatálise Heterogênea; pH; Processos Oxidativos Avançados.

**Abstract:** The pulp and paper industry has been continuously developing, playing a significant role in the national economy; however, the generation of effluents by these industries stands out as one of the most critical aspects. Therefore, continuous efforts are made to identify methods and approaches to ensure proper treatment of these effluents in order to prevent potential environmental contamination. Thus, effluent treatment in the pulp and paper industry is essential due to the high pollutant load generated throughout this production process. This study aims to evaluate the influence of pH on the efficiency of the heterogeneous photocatalysis process using titanium dioxide ( $\text{TiO}_2$ ) as a catalyst to promote the treatment of effluents from a pulp

<sup>1</sup> Graduando do curso de Engenharia Química da UNIFATEB, campus Telêmaco Borba – e-mail: [ykaro.meneghel2015@hotmail.com](mailto:ykaro.meneghel2015@hotmail.com).

<sup>2</sup> Professor do curso Engenharia Química, pela UNIFATEB, campus Telêmaco Borba – e-mail: [marco.souza@unifateb.edu.br](mailto:marco.souza@unifateb.edu.br).



and paper manufacturing plant. To this end, three pH levels were tested—neutral, acidic, and basic—in order to identify the most efficient condition for pollutant removal, analyzing parameters such as the reduction in effluent color. Based on the results obtained, the process carried out under acidic pH conditions demonstrated a more significant reduction in effluent color and electrical conductivity, with stability throughout the treatment. In contrast, the neutral and basic media showed inferior performance, with lower degradation of the colored compounds.

**Key-words:** heterogeneous photocatalysis; pH; Advanced Oxidative Processes

## 1. INTRODUÇÃO

A indústria de celulose e papel consiste em um setor de enorme relevância econômica para o Brasil, mas também gera considerável preocupação do ponto de vista ambiental. Segundo Venâncio(2020), este setor industrial, utiliza grandes volumes de água e, por isso, lança uma quantidade extremamente significativa de efluentes industriais nos ambientes aquáticos (NETO, 2002).

Segundo Marques (2014), neste contexto se enquadra a aplicação dos Processos Oxidativos Avançados (POA's) como alternativa inovadora no tratamento de efluentes, pelos quais se pode oxidar grande variedade de componentes orgânicos complexos, transformando-os em produtos de mais fácil degradação por via biológica.

Este estudo visa explorar a influência do pH em meio neutro, alcalino e ácido no processo de fotocatalise com  $TiO_2$  no tratamento de efluente de uma indústria de papel e celulose dos campos gerais. O objetivo é analisar a influência do pH na eficácia da fotocatalise para a degradação de poluentes e identificar como ajustar as condições para otimizar o tratamento de efluentes, avaliando para tanto os parâmetros de condutividade, temperatura e coloração da amostra analisada.

## 2. REFERÊNCIAL TEÓRICO

### 2.1. SETOR INDUSTRIAL E MEIO AMBIENTE

O investimento financeiro gerado pela infraestrutura industrial ao redor de um centro urbano transforma o ambiente socioeconômico, facilitando a geração de empregos, cria um ciclo de desenvolvimento que fortalece a capacidade produtiva, promovendo uma evolução contínua na economia local (SOARES, 2021)



O avanço econômico de uma nação é frequentemente sustentado pelo setor industrial, o resultado da combinação dos modos de produção e consumo de forma não sustentável, juntamente ao aumento dessas atividades, têm gerado graves impactos ambientais. E esta elevação e descarte de resíduos, como efluentes industriais, esgoto doméstico, resíduos sólidos e emissões de gases, tem afetado de forma significativa os recursos hídricos, que são os mais prejudicados (CARVALHO, SOUZA e ZEMPULSKI, 2015).

### **2.1.1 Demanda de Água no Processo Kraft**

A água tratada necessária para as atividades na indústria de celulose e papel é aproveitada em diversas fases, como na lavagem, diluição, transporte da polpa, resfriamento de equipamentos, entre outras. Após seu uso, essa água se converte em uma fonte significativa de poluição, caso não seja devidamente tratada, isto ocorre devido à matéria orgânica proveniente da madeira e aos produtos químicos utilizados no decorrer do processo Kraft (SILVA, 2007).

A ampla gama de compostos químicos empregado ao longo do processo, como corantes, agentes dispersantes, biocidas, surfactantes e branqueadores, integra o efluente final do processo, contribuindo significativamente para sua alta toxicidade (MEDEIROS, 2008).

Dito isso, o controle da poluição causada por efluentes líquidos industriais deve começar com a minimização de perdas nos processos. Isso inclui a adoção de tecnologias mais avançadas, otimização do layout geral da instalação, redução do consumo de água, incluindo nas limpezas de equipamentos e pisos industriais, e a diminuição de desperdícios de produtos ou descarte de matérias-primas na rede de coleta (GIORDANO, 2004; MIELI, 2007; GEUS; et al, 2023).

### **2.1.2 Cuidados Ambientais**

Segundo Geus et al. (2023), independentemente do setor industrial, todos os tipos de efluentes devem passar por tratamento antes de serem lançados em corpos hídricos. A Resolução CONAMA nº 430 (BRASIL, 2011) define diretrizes específicas para o descarte de efluentes, indicando que eles não devem apresentar toxicidade



que prejudique organismos aquáticos (Tabela 1). Além disso, conforme a classificação do corpo hídrico receptor, os níveis de toxicidade devem ser praticamente nulos.

Tabela 1 - Parâmetros de efluente

Parâmetro Analisado	Faixa Aceitável de Valor
pH	Entre 6 - 9
Temperatura	>40 °C
OD	não inferior a 5 mg/L O <sub>2</sub>
Turbidez	100 UNT
Cor	até 75 mg Pt/L
DBO	5 dias a 20°C até 10 mg/L O <sub>2</sub>
Cianobactérias	50.000 cel/ml, ou 5mm <sup>3</sup> /L

Fonte: Adaptado de Conama nº 357, (2005).

A Resolução CONAMA nº 357 (BRASIL, 2005) estabelece a classificação dos corpos d'água e orientações ambientais para seu enquadramento, além de definir padrões gerais para o lançamento de efluentes. Entretanto, a norma trata os limites de forma ampla, sem detalhar parâmetros relacionados à carga orgânica, como a Demanda Química de Oxigênio (DQO). Para esses casos, os estados podem criar legislações próprias, frequentemente mais detalhadas e rigorosas que as diretrizes federais (LIMA, 2024).

Para o processo Kraft de produção de celulose, Matias (2010) indica que o limite de DQO nos efluentes é de 15 kg por tonelada de celulose seca ao ar (tSA) em novas instalações ou ampliações. Em fábricas existentes, o limite é de 20 kg DQO/tSA como média diária e 15 kg DQO/tSA como média anual.

Entretanto segundo Souza (2019) para definir os melhores processos de tratamento para os efluentes líquidos de um processo indústria é necessário conhecer o processo produtivo, as matérias primas utilizadas no mesmo e as etapas que geram estes efluentes. Logo para o efluente do processo Kraft demanda-se conhecer desde a estrutura da madeira, e as principais etapas desse processo.



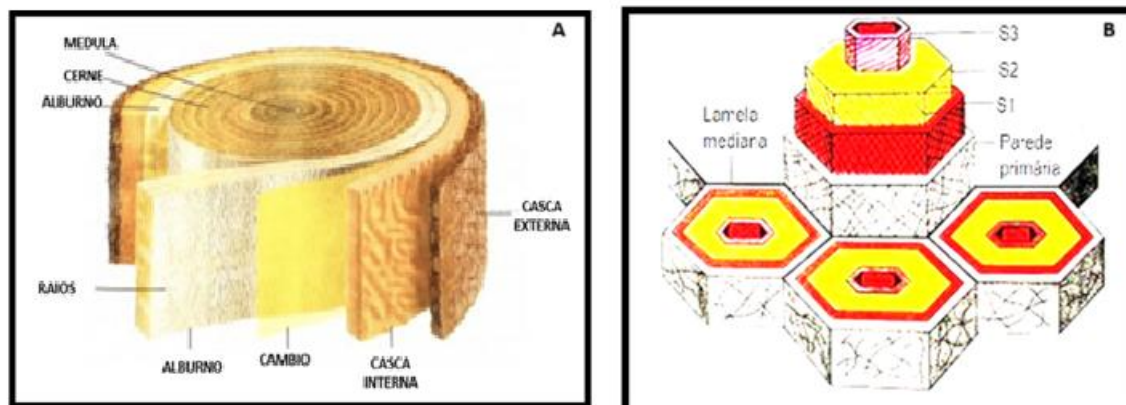
## 2.2. ESTRUTURA DA MADEIRA

Segundo Souza (2014), compreender os materiais que formam a madeira é essencial para o estudo do processo de polpação. O conhecimento de sua composição química e de sua estrutura anatômica torna-se indispensável, já que ambos influenciam de maneira significativa a produção de celulose e papel.

Ao analisar uma árvore, é possível identificar externamente três partes principais: raízes, tronco e ramos. Contudo, internamente, a estrutura do lenho é mais detalhada, sendo formada por casca interna, câmbio, alburno, cerne e medula, como ilustrado na Figura 1A (CARDOSO et al., 2009).

Conforme descrito por Souza (2014), a estrutura da parede celular dos elementos da madeira por sua vez pode ser dividida em: lamela média (LM), parede primária (P), parede secundária (sendo está dividida entre as camadas S1, S2 e S3) e camada verrugosa (W) (Figura 1B)

Figura 1 – Estrutura do lenho da madeira (A), Estrutura da parede celular (B)



Fonte: Adaptado de Pedrazzi *et al.*, (2019) e Junior, (2017).

Essas camadas são organizadas em diferentes ângulos e orientações, o que proporciona resistência às fibras (CARDOSO, 2009, p. 29; PEDRAZZI, 2019). Para Cardoso (2009) cada uma apresenta uma composição com distintos teores de celulose e lignina, conforme demonstrado na Tabela 2.



Tabela 2 - Características da parede celular

Parede	Lignina	Celulose
Primária	70%	10%
Secundária	*	*
S1	40%	35%
S2	15%	55%
S3	5%	55%

Fonte: adaptado de Cardoso, (2009).

A camada S2 possui uma parede celular extremamente mais espessa, seguida pela camada S1 e, por fim, pela camada S3. Dentro desta estrutura da parede secundária a distribuição do teor de lignina é heterogênea e a camada S2 por sua vez demonstra o maior teor de lignina (XU F, CHEN J, 2003). Para D’Almeida (1988) como consequência, a maior parte das macromoléculas de celulose se encontra na camada S2, pois essa camada apresenta um alto teor de microfibrilas. Essas microfibrilas, com diâmetros de aproximadamente 10 a 25 nanômetros, são compostas por micelas organizadas de forma ordenada, o que confere características cristalinas à parede celular. O processo Kraft tem sido o método predominante para a separação dessas fibras e na produção de celulose e papel até agora

### 2.3. PROCESSO KRAFT

A maior parte das fibras empregadas na fabricação de celulose e papel tem origem vegetal, sendo a madeira a fonte de maior relevância econômica para o setor. Por meio de processos químicos ou mecânicos, ocorre a separação dos componentes da madeira, resultando na formação da polpa celulósica (CARDOSO, 2009).

De acordo com Andrade (2006), o setor industrial é fortemente impulsionado pela produção de celulose, em que o processo de polpação Kraft assume posição de destaque. Desenvolvido em 1879 pelo químico alemão C. F. Dahl, este método se consolidou como a principal tecnologia para a produção de celulose em escala mundial (SOUZA, 2014).

#### 2.3.1 Processo de Obtenção de Celulose e Papel



A inovação introduzida por Dahl, cuja patente foi registrada em 1884, consistiu na substituição das perdas químicas — que antes eram compensadas com carbonato de sódio ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ) — pelo uso de sulfato de sódio ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ), aumentando a eficiência e a sustentabilidade do processo (CAMPOS, 2017; SOUZA, 2019).

A produção de polpa a partir de materiais lignocelulósicos pode ser realizada por meio de diferentes fontes de energia e técnicas específicas. Nos processos químicos de polpação, a separação das fibras é obtida pela ação de reações químicas, conduzidas sob rigoroso controle de tempo, temperatura, pressão e concentração dos reagentes (GOMES, 2019).

Segundo Jorge (2018) e Lima (2023), o processo *Kraft* tem como objetivo principal solubilizar a lignina, responsável por manter as fibras unidas na madeira de forma a liberar as fibras, preservando ao máximo os carboidratos, como celulose e hemicelulose.

A lignina é um composto químico responsável por conferir rigidez às paredes celulares e garantir a coesão entre as fibras da madeira, embora também influencie a qualidade da polpa obtida (ALVES et al., 2015).

A produção de celulose inicia-se com o preparo da madeira, onde as toras são submetidas ao descascamento que pode ser hidráulico ou mecânico e, posteriormente, transformadas em cavacos com granulometria adequada para a etapa de polpação (CARVALHO, 2014; JORGE, 2018).

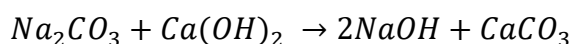
Conforme Macedo (1975), os cavacos selecionados seguem para o cozimento contínuo, no qual ocorre a hidrólise alcalina dos materiais não fibrosos e a saponificação de gorduras e resinas. Essa etapa é realizada em digestores cilíndricos, utilizando licor branco (composto por  $\text{NaOH}$  e  $\text{Na}_2\text{S}$ ), que penetra na estrutura da madeira para separar a celulose dos demais constituintes (JORGE, 2018; SOUZA, 2019).

Após o cozimento, a polpa é submetida à lavagem, removendo os resíduos que são direcionados para os evaporadores e para o sistema de recuperação. Nessa etapa, a matéria orgânica é aproveitada como combustível na caldeira, enquanto os produtos químicos são recuperados (MARTINELLI, 2008).

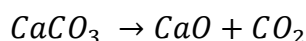


O material extraído é convertido em licor verde diluído, armazenado e tratado com hidróxido de sódio para gerar licor branco, o qual, após clarificação, retorna ao ciclo de cozimento (CARVALHO, 2019; LIMA, 2023).

No processo de caustificação, ocorre a reação:



Segundo Martinelli (2008) e Carvalho (2019), essa etapa gera uma lama composta principalmente por carbonato de cálcio ( $CaCO_3$ ), que é posteriormente calcinado no forno de cal para regeneração, conforme a reação:



Em seguida, a polpa passa por espessamento, aumentando sua consistência, e pode ser submetida ao branqueamento antes de seguir para as máquinas de produção de celulose e papel (ALBERTI, 2014).

De acordo com Andrade (2006) e Souza (2019), a quantidade de efluentes gerados na polpação está diretamente relacionada ao volume de água utilizado, enquanto o impacto ambiental depende da eficiência do processo e do grau de fechamento dos circuitos químicos.

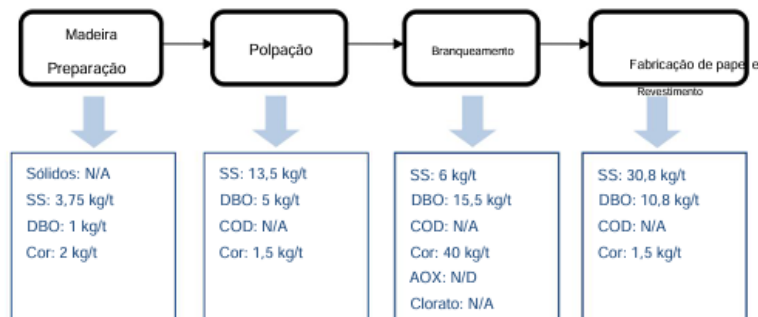
### 2.3.2 Efluente do Processo Kraft

Apesar do crescimento da prática de utilizar a saída das Estações de Tratamento de Efluentes (ETE) como fonte de água de reuso no setor de celulose e papel, grande parte das indústrias brasileiras ainda está longe de atingir a autossuficiência no reaproveitamento de água e insumos químicos. Essa limitação impede o fechamento completo do ciclo produtivo, conforme aponta o relatório do IPPC (2015).

Assim, os efluentes gerados pelo processo Kraft costumam apresentar altas concentrações de matéria orgânica e substâncias corantes, conforme ilustrado na Figura 2 (SOUZA, 2019).



Figura 2 - Fluxo de água de processo



Fonte: Fontanier et al, (2006), Pokhrel e Viraraghavan, (2004).

Dentro desse cenário, o branqueamento da celulose se destaca como uma etapa essencial da produção de papel e celulose, sobretudo pelo uso intensivo de reagentes químicos. Em unidades que empregam cloro ou seus derivados no branqueamento, formam-se grandes volumes de compostos organoclorados, conhecidos por sua persistência no ambiente e elevada toxicidade. Em razão das exigências ambientais e das restrições legais cada vez mais rigorosas, diversas fábricas reduziram expressivamente o uso de cloro elementar, adotando alternativas como ozônio e peróxido de hidrogênio, que apresentam menor impacto ambiental (MARINS, 2012).

## 2.4. TRATAMENTO DE EFLUENTES

O tratamento de águas residuárias consiste na remoção de contaminantes para que a água atenda aos padrões de qualidade exigidos ou desejados. A escolha do método de tratamento depende das propriedades físico-químicas do efluente, do grau de purificação necessário e dos custos operacionais do sistema (VIEIRA, 1990; MORAIS, 2006).

### 2.4.1 Tratamento de Efluente do Processo Kraft

De acordo com Coelho (2011), nas indústrias de celulose e papel, a Estação de Tratamento de Efluentes (ETE) é formada por diferentes etapas: pré-tratamento (ou tratamento preliminar), tratamento primário e secundário, podendo incluir ainda o tratamento terciário. Nessa fase, também ocorre a neutralização do efluente, sendo



fundamental manter o pH entre 7 e 9, faixa adequada para os processos de coagulação e floculação que ocorrem em seguida.

O tratamento primário, por sua vez, é voltado à remoção de sólidos suspensos, geralmente por decantação. Conforme Neto (2014), é essencial que, antes da etapa biológica, sejam adicionados macro e micronutrientes ao efluente, uma vez que este costuma apresentar baixos teores de nitrogênio e fósforo (FONSECA et al., 2003).

Segundo Quartaroli (2012), no tratamento secundário remove matéria orgânica biodegradável com microrganismos em tanques de aeração e decantadores secundários para aumentar a eficiência da degradação e separação da biomassa do efluente tratado por processos aeróbios, como lagoas aeradas e lodos ativados, através da redução de Demanda Bioquímica de Oxigênio (DBO).

O tratamento terciário visa eliminar poluentes adicionais, como compostos tóxicos, para melhorar a qualidade do efluente e permitir o reuso da água, utilizando técnicas como filtração, osmose reversa, processos oxidativos avançados (POA's). No entanto, devido ao alto custo, a aplicação do tratamento terciário é limitada, apesar de o tratamento biológico frequentemente não atender aos padrões exigidos (MARQUES, 2005; COELHO, 2011; MARQUES, 2014).

#### **2.4.2 Processos Oxidativos Avançados**

Os Processos Oxidativos Avançados (POA's) são amplamente reconhecidos por sua alta eficiência e compatibilidade ambiental. Esses métodos utilizam abordagens químicas, fotoquímicas e eletroquímicas para gerar, in situ, radicais livres altamente reativos, como o radical hidroxila ( $\text{OH}\cdot$ ), que é o principal agente oxidante. Esses radicais, por meio de reações extremamente rápidas, promovem a degradação não seletiva de compostos orgânicos presentes nos efluentes, levando à sua mineralização completa, com formação de dióxido de carbono, água e íons inorgânicos (GANIYU et al., 2015; SUZUKI et al., 2015).

De acordo com Ribeiro et al. (2015), entre os POA's mais empregados estão o processo Fenton, ozonização, oxidação catalítica com peróxido de hidrogênio, fotocatalise heterogênea, oxidação eletroquímica e combinações dessas técnicas, como os processos foto-Fenton e eletro-Fenton.



Os POA's em associação com processos biológicos convencionais podem resultar em economia e eficiência no tratamento de efluentes. Sobressaem-se entre os processos de POA's aqueles que envolvem reações baseadas em princípios de oxidação-redução (redox) pela radiação na superfície de semicondutores minerais, como  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{WO}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , por exemplo (FERREIRA, 2004; SURJ et al, 1993).

A eficiência desses processos depende de diversos fatores, incluindo o pH, as características físico-químicas do efluente (como DQO, DBO e SST), a natureza e a dosagem de catalisadores e oxidantes, o tipo de catalisador (homogêneo ou heterogêneo), a presença de radiação UV ou luz solar, a temperatura, gases presentes e o tempo de reação. Um aspecto importante é que os radicais hidroxila possuem meia-vida extremamente curta, decompondo-se rapidamente após a oxidação dos poluentes, eliminando a necessidade de etapas adicionais de remoção (SUZUKI et al., 2015; IOANNOU et al., 2014).

### **2.4.3 Fotocatálise Heterogênea**

Desenvolvida por Honda e Fujishima na década de 1970, a fotocatálise heterogênea é uma tecnologia de oxidação avançada que utiliza a energia da luz para ativar um catalisador sólido (SOUZA, 2019).

O processo fotocatalítico baseia-se na excitação de elétrons da banda de valência para a banda de condução do semicondutor quando este é exposto à radiação luminosa. Esse fenômeno gera lacunas eletrônicas na banda de valência, que podem oxidar diretamente os poluentes ou as moléculas de água, formando radicais hidroxila ( $\cdot\text{OH}$ ). Paralelamente, os elétrons presentes na banda de condução podem reduzir o oxigênio adsorvido na superfície do fotocatalisador (VALLEJO et al., 2015; FEITOSA et al., 2024).

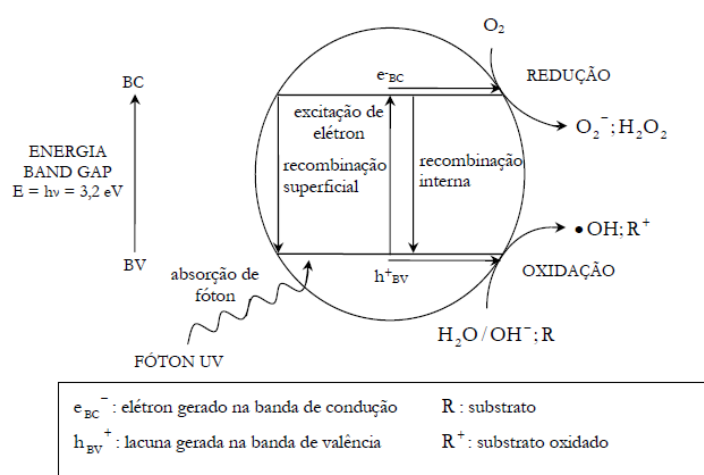
Assim, a fotocatálise heterogênea é um processo oxidativo avançado que emprega a energia luminosa para ativar um catalisador sólido, facilitando reações químicas capazes de decompor poluentes em efluentes. Esse processo acontece quando as partículas do catalisador são expostas à radiação UV, a energia dos fótons é suficiente para excitar os elétrons na banda de valência do catalisador gerando radicais hidroxilas capazes de degradar a matéria orgânica e poluentes (RIZZO et al.,



2007), bem como diminuição da demanda química de oxigênio (DQO) e de sua coloração (SOUZA, 2019).

A Figura 3 ilustra o mecanismo do processo fotocatalítico ocorrendo na superfície do catalisador quando este é exposto à luz.

Figura 3 - Esquema dos processos fotocatalíticos.



Fonte: Ferreira, (2004).

A fotocatalise no tratamento de efluentes industriais utiliza radicais altamente reativos para degradar a matéria orgânica. O  $TiO_2$  é ativado quando a radiação incidente possui energia igual ou superior ao seu bandgap (3,2 eV para anatase e 3,0 eV para rutilo). A eficiência aumenta na presença de bons doadores e receptores de elétrons, que facilitam a oxidação dos poluentes. Entre os catalisadores utilizados, o  $TiO_2$  se destaca por sua baixa toxicidade, fácil aplicação e elevado desempenho fotocatalítico.

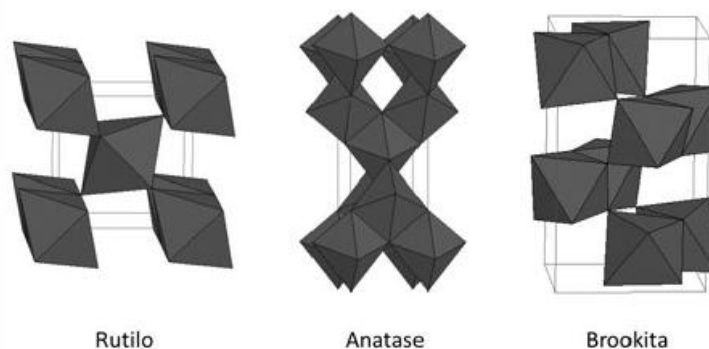
## 2.5. DIÓXIDO DE TITÂNIO

De acordo com Uboldi et al. (2016), nanopartículas de dióxido de titânio ( $TiO_2$ ) são amplamente utilizadas em diversas aplicações industriais. Na indústria de plásticos e vidros, é empregado na fabricação de materiais com propriedades antiembaçantes e autolimpantes.



O  $\text{TiO}_2$  apresenta três formas cristalinas naturais: anatase (tetragonal), rutilo (tetragonal) e brookita (ortorrômbica) (Figura 4). Contudo, as formas mais utilizadas em processos catalíticos são a anatase e o rutilo (MARQUES, 2005; UBOLDI et al., 2016; SOUZA, 2019).

Figura 4 - Estruturas do dióxido de titânio



Fonte: Souza, (2019).

Tanto a anatase quanto o rutilo do  $\text{TiO}_2$  absorvem radiação ultravioleta, mas a anatase é mais eficiente na geração de radicais hidroxila ( $\bullet\text{OH}$ ), tornando-se mais eficaz em processos fotocatalíticos (TANAKA; HIZANAGA; RIVERA, 1993). Por isso, composições com anatase apresentam alto potencial para degradar poluentes orgânicos em água, convertendo-os em  $\text{CO}_2$  e  $\text{H}_2\text{O}$  (SILVALINGAM et al., 2003; WANG et al., 2008; SOUZA, 2019).

A eficiência fotocatalítica do  $\text{TiO}_2$  também aumenta com a redução do tamanho das partículas, devido ao maior área superficial, comprovada em estudos que mostraram remoções de 69%, 66% e 92% para cor, DQO e turbidez, respectivamente, em comparação com pentóxido de nióbio e óxido de zinco (CAVALCANTE et al., 2016; SOUZA; LIMA; TAVEIRA, 2020).

No que diz respeito ao ponto de carga zero do catalisador (PCZ) é o valor de pH no qual a superfície de um material (como um catalisador) não tem carga na superfície do sólido, um estudo de BORGES et al. (2016) afirma que, o ponto de carga zero (PCZ) do dióxido de titânio está geralmente situado entre os valores de pH 6,0 e 7,5. Em condições de pH inferiores ao PCZ, ou seja, em meio ácido, a superfície do



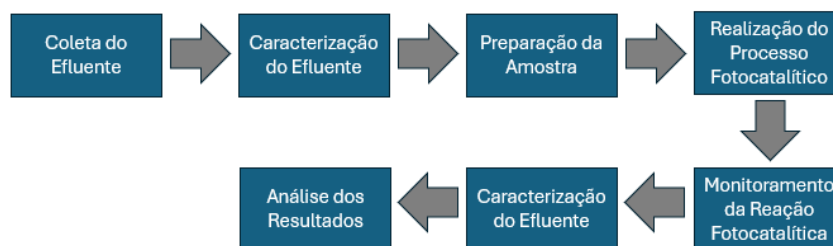
TiO<sub>2</sub> torna-se positivamente carregada, o que favorece a adsorção de espécies aniônicas. Por outro lado, em pH superiores ao PCZ, caracterizando um meio básico, a superfície adquire carga negativa, facilitando a interação com espécies catiônicas. Essa característica de variação da carga superficial de acordo com o pH influencia diretamente a eficiência na geração de radicais livres hidroxila ( $\bullet\text{OH}$ ), que são fundamentais nos processos de degradação de contaminantes.

## 2.6. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL E METODOLOGIA

Para o decorrer deste trabalho a metodologia a ser utilizada, consiste na realização de uma pesquisa bibliográfica utilizando para tanto, livros e artigos científicos correlacionados ao tema de estudo, bem como a realização de análises laboratoriais para o tratamento de efluente da indústria de papel e celulose.

Para a realização deste trabalho serão realizados os procedimentos experimentais conforme demonstrando no fluxograma da Figura 6.

Figura 6 - Fluxograma do procedimento fotocatalítico.



Fonte: O autor, (2025).

Visando uma maior clareza dos resultados obtidos, bem como a determinação da eficiência do processo de tratamento serão realizadas análises para a caracterização dos parâmetros físico-químicos de variação da condutividade e temperatura, a determinação dos valores de coloração iniciais e finais do efluente industrial para determinação da eficiência de remoção deste parâmetro, a verificação do pH no decorrer do processo fotocatalítico e a caracterização do catalisador de dióxido de titânio visando analisar a pureza e morfologia do mesmo.



### **2.6.1 Caracterização do Catalisador**

Com o objetivo de caracterizar a amostra de dióxido de titânio comercial, foi realizada uma análise por difração de raios-X para identificar as fases presentes no material. O estudo foi conduzido utilizando um difratômetro de raios-X modelo ULTIMA IV da marca RIGAKU, no laboratório multiusuário da Universidade Estadual de Ponta Grossa (UEPG), com velocidade de varredura de 2°/min e variação angular de 2 $\theta$  entre 5° e 90°.

Em seguida, foi realizada a análise por microscopia eletrônica de varredura (MEV) utilizando um microscópio FEG MIRA 3 da marca TESCAN, com o objetivo de avaliar a morfologia da superfície da amostra do catalisador de dióxido de titânio.

### **2.6.2 Análise do Efluente Industrial**

O efluente analisado neste estudo foi coletado em uma indústria de papel e celulose nos Campos Gerais, Paraná. Após a coleta, realizaram-se análises de caracterização considerando condutividade, cor, pH e temperatura.

A condutividade foi medida com um condutivímetro CD-4301, previamente calibrado com soluções padrão, garantindo a imersão completa dos eletrodos e ausência de bolhas. A coloração foi determinada com um colorímetro DR/890, calibrado com água deionizada. O pH inicial foi aferido com um pHmetro mPA 210 (TECNOPON) e serviu como referência para ajustes posteriores. A temperatura do efluente foi registrada com termômetro.

### **2.6.3 Tratamento Fotocatalítico**

Para o tratamento do efluente através de fotocatalise heterogênea será efetuado o ajuste do pH da solução obtendo 3 amostras distintas cada uma para uma faixa de pH. Também foi realizado as análises de cor, condutividade e pH para comparativo de parâmetros antes e após tratamento. Primeiramente foi realizada a montagem do reator utilizado para condução do processo fotocatalítico, conforme figura 7A.



Foi utilizada uma amostra de efluente industrial com 5 g de  $\text{TiO}_2$ , adicionada a um bquer de 1 L com barra magnética, sobre um agitador magnético, para garantir dispersão e homogeneização do catalisador. Após 30 minutos de agitação, a lâmpada UV foi acionada para iniciar a fotocatalise, sendo utilizada uma barreira de papelão para proteção contra a radiação (Figuras 7B e 7C).

Figura 7 - Reator fotocatalítico (A) Reator fotocatalítico protegido (B,C)



Fonte: O autor, (2025).

Após intervalos de 1 hora, 2 horas e 3 horas, foram realizadas coletas de amostras da solução tratada. Essas amostras foram filtradas com o auxílio de uma seringa acoplada a um filtro Millipore de  $0,22 \mu\text{m}$ , e parte de cada amostra foi transferida para frascos de aproximadamente 20 mL para posterior análise dos parâmetros físico-químicos após o tratamento.

Além disso, foi realizada a aferição da temperatura do efluente ao longo do processo fotocatalítico, nos mesmos tempos correspondentes às coletas das amostras.

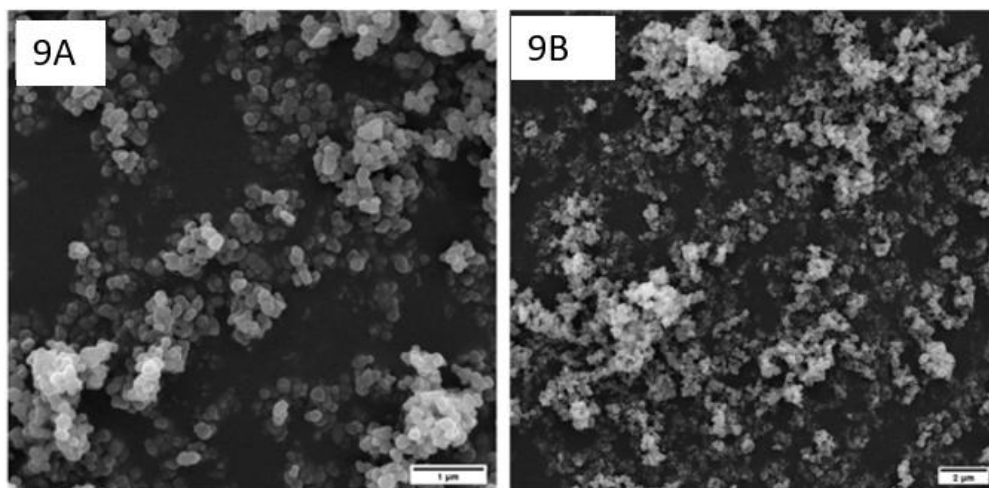
## 2.7. ANÁLISE DE RESULTADOS

### 2.7.1 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) do Dióxido de Titânio

Foi realizada a análise de microscopia eletrônica de varredura (MEV) do catalisador utilizado (dióxido de titânio) para determinação morfológica e uniformidade do material utilizado, conforme demonstrado na Figura 8 A e 8 B.



Figura 8 - Análise Morfológica do dióxido de titânio com diferentes aumentos



Fonte: O autor, (2025).

Conforme imagens utilizando zoom de 10000x (Figura 8A) e de 30000x (Figura 8B), observa-se que as imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) mostram que o dióxido de titânio apresenta partículas com morfologia esférica ou pseudoesférica, com tamanhos nanométricos e tendência à formação de aglomerados.

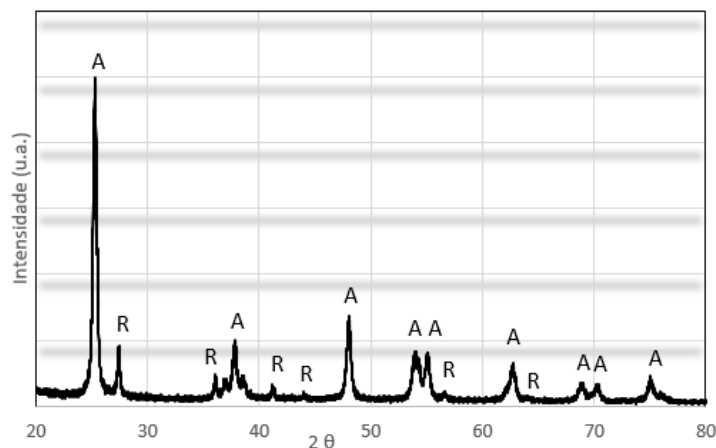
Ressalta-se ainda que a distribuição das partículas é relativamente homogênea, e os aglomerados estão bem dispersos na superfície. Essas características indicam um material com alta área superficial, o que é vantajoso para aplicações em fotocatalise. Este resultado é corroborado para com os obtidos por Marques (2005), Marques (2014) e Souza (2019) que obtiveram resultados semelhantes para as análises de microscopia eletrônica de varredura para este catalisador.

### 2.7.2 Análise de Difração de Raios-X do Catalisador

A análise de difração de raios-X do catalisador de  $\text{TiO}_2$  revelou a presença de duas fases cristalinas: anatase (A) e rutilo (R), conforme Figura 9.



Figura 9 - Análise de difração de raios-X do catalisador



Fonte: O autor, (2025)

A anatase é predominante, evidenciada pelo pico mais intenso em  $2\theta \approx 25^\circ$  (plano 101), enquanto a fase rutilo está presente em menor proporção, com pico principal em  $2\theta \approx 27,4^\circ$ .

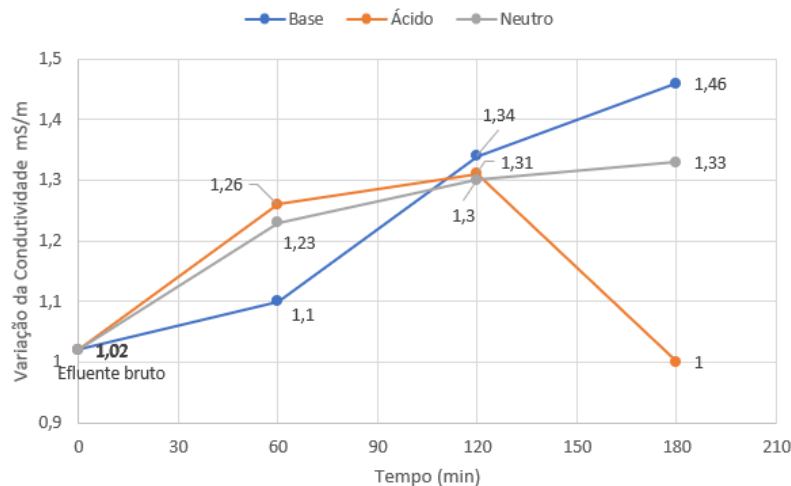
Segundo Iuttrell et al. (2014), embora a anatase seja mais eficiente em processos fotocatalíticos, a coexistência com o rutilo pode ser vantajosa, pois melhora a separação dos pares elétron-lacuna, aumentando a eficiência fotocatalítica do material.

### 2.7.3 Análise do Efluente Tratado

Inicialmente, foram realizadas análises de condutividade elétrica do efluente bruto (antes do tratamento), com o objetivo de comparar os resultados obtidos antes e após o processo de tratamento fotocatalítico, conforme Figura 10. E posteriormente uma análise da variação da temperatura no decorrer do processo conforme demonstrado na Figura 11.

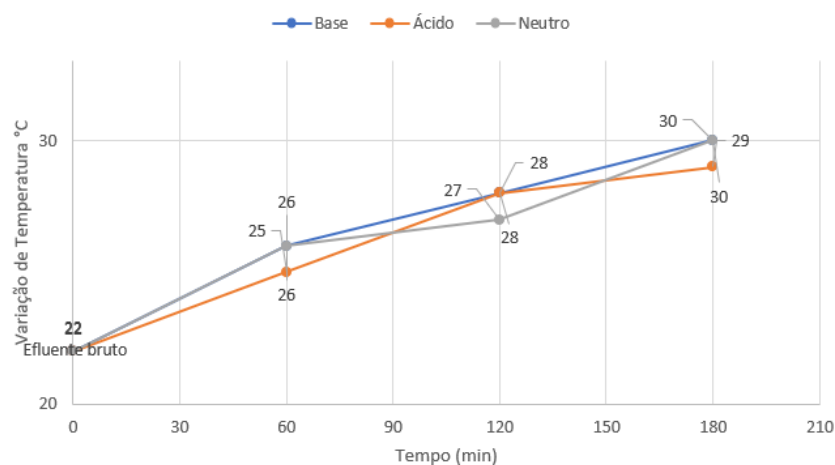


Figura 20 - Análise de Condutividade



Fonte: O autor, (2025)

Figura 11 - Análise de Variação de Temperatura



Fonte: O autor, (2025)

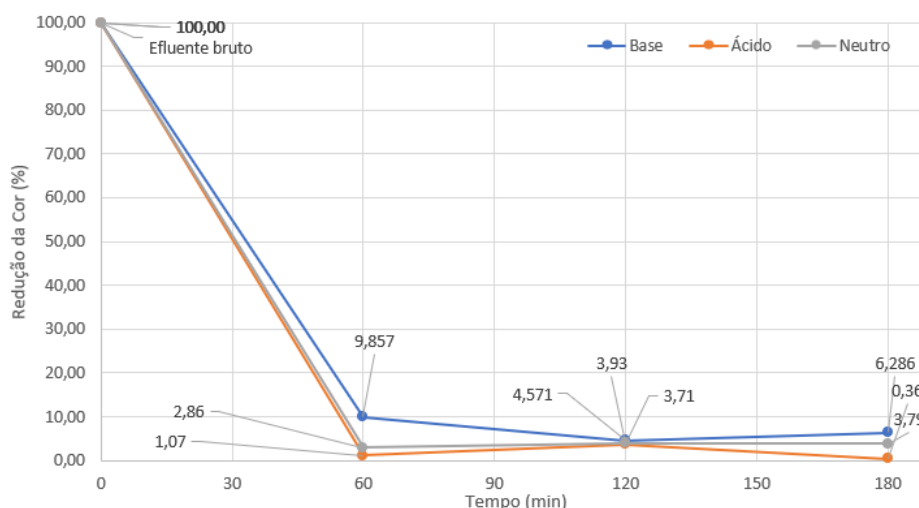
Embora o gráfico apresentado na Figura 10 sugira variações, a condutividade do efluente manteve-se praticamente constante, entre 1,0 e 1,4  $\mu\text{S}/\text{cm}$ . Esse parâmetro depende da concentração de íons na solução e indica a capacidade do líquido de conduzir eletricidade (CETESB, 2013). Almeida (2002) também observou comportamento similar em efluentes de celulose e papel tratados por filtração, confirmando que pequenas oscilações não representam alterações significativas.



Já a análise da variação da temperatura durante o processo, demonstrou que esta teve uma elevação, relativamente pequena, porém este aquecimento pode favorecer a degradação de compostos orgânicos ou ainda elevar a eficiência do processo fotocatalítico (SOUZA, 2019).

Posteriormente, foram realizadas análises de cor do efluente bruto com o propósito de comparar os resultados obtidos antes e após o processo de tratamento fotocatalítico são apresentados na Figura 12.

Figura 32 - Análise de redução da cor



Fonte: O autor, (2025).

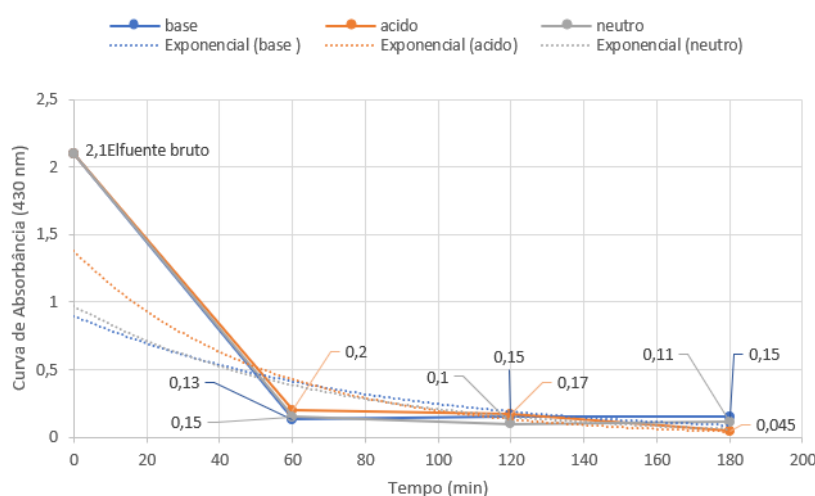
Foi observado que o tratamento do efluente industrial com dióxido de titânio demonstrou alta eficiência. Os valores máximos de eficiência foram alcançados após 3 horas de tratamento, aumentando sua eficiência com o decorrer do tempo, se destacando uma maior eficiência na degradação de matéria orgânica e compostos coloridos no pH ácido.

Quanto a eficiência de remoção da cor da amostra do efluente de celulose e papel, a amostra com pH básico obteve eficiência de remoção de 93% , enquanto a de pH neutro obteve de redução de 96% e para pH ácido a redução de cor chegou a 99%, desta forma ambos os processos se mostraram eficiente para a redução deste parâmetro.



Na finalidade de avaliar a eficiência da degradação de contaminantes orgânicos (corantes, fibras e outros poluentes) foi realizado análise de espectrofotômetro das amostras em um comprimento de onda de 430 nm (nanômetro) devido a compostos de lignina apresentarem maior pico de absorbância conforme Figura 13.

Figura 43 - Análises de espectrofotômetro



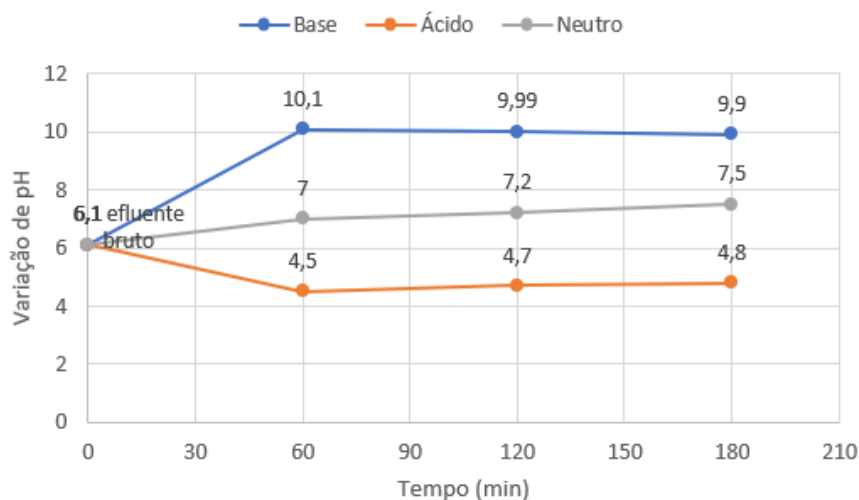
Fonte: O autor, (2025).

No início, o efluente bruto apresentou alta absorbância (2,1), indicando grande concentração de compostos. Nos primeiros 60 minutos, a fotocatalise foi mais eficiente, com queda acentuada da absorbância. Posteriormente, o meio ácido continuou reduzindo até atingir a menor absorbância (0,045), enquanto os meios neutro e básico se estabilizaram em valores próximos a 0,15. Esses resultados indicam que o pH influencia significativamente a eficiência na degradação dos poluentes.

Posteriormente realizou-se a aferição dos valores de pH da amostra em cada um dos tempos, buscando analisar o comportamento deste parâmetro para cada uma das faixas de pH estudas neste estudo. Destaca-se que assim como a variação de temperatura, a variação de pH não sofreu muitas alterações. caracterizando um processo estável, conforme figura 14.



Figura 14 - Análise de variação de pH



Fonte: O autor, (2025).

A fotocatalise heterogênea com  $\text{TiO}_2$  no efluente de celulose e papel não causou alterações significativas no pH ao longo do tempo, mesmo em diferentes faixas de pH.

#### 4. CONSIDERAÇÕES FINAIS

O estudo avaliou a influência do pH na fotocatalise heterogênea de efluentes de celulose usando  $\text{TiO}_2$ . A fase anatase predominou, associada ao rutilo, e a análise morfológica mostrou partículas nanométricas com alta área superficial.

As análises físico-químicas revelaram que o pH ácido proporcionou uma redução mais significativa da cor e da condutividade elétrica do efluente, com estabilidade ao longo do processo. Em contrapartida, os meios neutro e básico apresentaram desempenho inferior, com menor degradação dos compostos coloridos. As observações visuais das amostras tratadas reforçam essa conclusão, indicando maior clarificação e deposição de sólidos em meio ácido.

Com base nos resultados obtidos, conclui-se que a fotocatalise heterogênea com  $\text{TiO}_2$  é uma técnica promissora para o tratamento de efluentes da indústria de celulose e papel, especialmente sob condições de pH ácido. Este estudo reforça a importância do controle do pH como fator determinante na eficiência do processo,



contribuindo para o desenvolvimento de métodos mais sustentáveis e eficazes de tratamento de efluentes industriais.

## REFERÊNCIAS

ALBERTI, T. A. **Redução na variação de pH em torres de estocagem de polpa.** Monografia de Conclusão de Curso em Bacharelado em Engenharia Química com Ênfase em Celulose e Papel pela FATEB, Telêmaco Borba, PR, 2014.

ANDRADE, A.A. **Redução do consumo de água na etapa de branqueamento da celulose via reutilização de efluentes industriais.** Dissertação de Mestrado em Engenharia Química pela Universidade Estadual de Campinas. Campinas, SP, 2006

ANDRADE, CESAR BUENO SOVINSKI DE *et al.* **Análise do uso de dióxido de titânio como catalisador em fotocatalise heterogênea.** In: Anais do EPIC 2024 - XI Encontro de Pesquisa, XV Encontro de Iniciação Científica e I Encontro de Ensino e Extensão da UNIFATEB. Anais...Telêmaco Borba(PR) Centro Universitário UNIFATEB, 2024. Disponível em: <https://www.even3.com.br/anais/epic-2024/958297-ANALISE-DO-USO-DE-DIOXIDO-DE-TITANIO-COMO-CATALISADOR-EM-FOTOCATALISE-HETEROGENEA>. Acesso em: 28/05/2025

BORGES, Shalimar S. *et al.* Imobilização de dióxido de titânio em diferentes materiais suporte para o emprego em fotocatalise heterogênea. **Revista Química Nova**, v. 39, n. 7, p. 836-844, 2016.

BRASIL. **Decreto-lei nº 357, de 17 de março de 2005.** Lex: coletânea de legislação: edição federal, p. 58-63, 2005.

BRASIL. **Decreto-lei nº 430, de 17 de março de 2005.** Lex: coletânea de legislação: edição federal, 2011.

CAMPOS, EDISON DA SILVA; FOELKEL, CELSO. **A evolução tecnológica do setor de celulose e papel no Brasil.** ABTCP–Associação Brasileira Técnica de Celulose e Papel, 1º edição, São Paulo, SP, 2017.

CARDOSO, G. DA SILVA. (Coord.). **Fabricação de Celulose.** 2º. Edição, cap, 1, p. 14 São Paulo, SP, 2009.

CARVALHO, D.L.; SOUZA, M.A.C.; ZEMPULSKI, D.A. Utilização do método eletrofloculação para tratamento de efluentes industriais. **Revista Nacional de Gerenciamento de Cidades**, v. 03, n. 14, p.14-28, ago. 2015.

CAVALCANTE, R. P.; DANTAS, R. F.; BAYARRI, B.; GONZÁLEZ, O.; GIMÉNEZ, J.; ESPULGAS, S.; JUNIOR, A. M. *Photocatalytic mechanism of metoprolol oxidation by*



*photocatalysts TiO<sub>2</sub> and TiO<sub>2</sub> doped with 5% B: Primary active species and intermediates. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 194, p.111-122, out. 2016.*

CETESB. **Relatório de Qualidade das Águas Superficiais | Apêndice D - Significado Ambiental e Sanitário das Variáveis de Qualidade. (2013)**. Disponível em: <https://cetesb.sp.gov.br/aguas-interiores/wp-content/uploads/sites/12/2013/11/Apendice-D-Significado-Ambiental-e-Sanitario-das-Variaveis-de-Qualidade-29-04-2014.pdf>. Acessado em 24/Maio/2025

COELHO, G.A. **Comparação da fotodegradação catalítica (TiO<sub>2</sub>) do efluente de branqueamento de polpa Kraft com uso de radiação visível ou ultravioleta**. Dissertação de Mestrado em Meio Ambiente Urbano e Industrial pela Universidade Federal do Paraná. Curitiba, PR, 2011

COSTIGAN, S. L.; WERNER, J.; OUELLET, J. D.; HILL, L. G.; LAW, R. D. *Expression profiling and gene ontology analysis in fathead minnow (*Pimephales promelas*) liver following exposure to pulp and paper mill effluents. **Aquatic Toxicology**. Vol. 122–123, p. 44–55, 2012.*

D' ALMEIDA, M. L. O. **Celulose e Papel: Tecnologia de fabricação da pasta celulósica**, 2° Edição, Escola SENAI, São Paulo, SP, 1988.

FEITOSA, J.R.S.; *et al.* **Fotocatálise heterogênea no tratamento de efluente**. In: Anais do EPIC 2024 - XI Encontro de Pesquisa, XV Encontro de Iniciação Científica e I Encontro de Ensino e Extensão da UNIFATEB. Anais...Telêmaco Borba(PR) Centro Universitário UNIFATEB, 2024. Disponível em: <https://www.even3.com.br/anais/epic-2024/950333-FOTOCATALISE-HETEROGENEA-NO-TRATAMENTO-DE-EFLUENTE>. Acesso em: 28/05/2025

FELTRIN, J. **Estabilização a elevadas temperaturas da fase anatase com partículas submicrométricas de SiO<sub>2</sub>**. Dissertação de Mestrado em Ciência e Engenharia dos Materiais pela Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, Santa Catarina, 2012, p. 109.

FERREIRA, IVETE VASCONCELOS LOPES; DANIEL, LUIZ ANTONIO. Fotocatálise heterogênea com TiO<sub>2</sub> aplicada ao tratamento de esgoto sanitário secundário. **Revista Engenharia Sanitária e Ambiental**, v. 9, p. 335-342, 2004.

FOELKEL, CELSO. **O processo de impregnação dos cavacos de madeira de eucalipto pelo licor Kraft de cozimento**. Eucalyptus Online Book & Newsletter. ABTCP, 2009. Disponível em: [https://www.eucalyptus.com.br/eucaliptos/PT15\\_ImpregnacaoCavacos.pdf](https://www.eucalyptus.com.br/eucaliptos/PT15_ImpregnacaoCavacos.pdf). Acessado em 23/out/2024.

FONTANIER, V., FARINES, V., ALBET, J., BAIG, S. & MOLINIER, J. 2006. Estudo de catalisado ozonização para tratamento avançado de efluentes de fábricas de celulose e papel. **Water Research**, 40, 303-310



# EPIC 2025



XII ENCONTRO DE PESQUISA, XVI ENCONTRO DE INICIAÇÃO CIENTÍFICA E  
II ENCONTRO DE ENSINO E EXTENSÃO UNIVERSITÁRIA

FUJISHIMA, A.; HONDA, K. *Eletrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode*. **Nature**, vol. 238, pp. 37-38, Julho, 1972.

GANIYU, S. O.; HULLEBUSCH, E. D.; CRETIN, M.; ESPOSITO, G.; OTURAN, M. A. *Coupling of membrane filtration and advanced oxidation processes for removal of pharmaceutical residues: A critical review*. **Separation And Purification Technology**, v. 156, p.891-914, dez. 2015.

GOMES, FABIANA APARECIDA. **Avaliação dos processos Kraft convencional e Lo-Solids® para madeira de Pinus taeda**. Dissertação de Mestrado em Recursos Florestais pela Universidade de São Paulo, Piracicaba, SP, 2009.

GOMES, REGINA MARIA. **Impacto da sulfidez em processos Kraft de polpação**. Tese de doutorado em Ciências pela Universidade de São Paulo, Piracicaba, SP, 2019.

GUERRINI, I. A. **Uso de resíduos industriais de fábrica de celulose e papel em plantios de eucalipto**. 2003. 96 f. Tese (Livre Docência) – Faculdade de Ciências Agrônômicas, Universidade Estadual Paulista, Botucatu, 2003.

H2TEC. **Grade Manual**. Disponível em: <<https://www.h2tec.pt/produtos/grade-manual/>>. Acesso em: 29 mar. 2024.

IBÁ, INDÚSTRIA BRASILEIRA DE ÁRVORES. **Relatório anual 2022**, São Paulo, SP, 2022.

IOANNOU, L. A.; PUMA, G. Li; FATTA-KASSINOS, D. *Treatment of winery wastewater by physicochemical, biological and advanced 78 processes: A review*. **Journal Of Hazardous Materials**, v. 286, p.343 368, abr. 2015.

IPPC, INTEGRATED POLLUTION PREVENTION AND CONTROL. **Best Available Techniques (BAT) Reference I for the production of pulp, paper and board. Industrial Emissions Directive**. Joint Reserch Centre: Institute for Prospective Technological Studies, Sustainable Production and Consumption. Unit European Commission Bureau.Bruxelas. Final Draft July 2015.

KLOCK, U; ANDRADE, A. **Química da madeira**. 4º Edição Revisada, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, PR, 2005.

LIMA, E.A. **Obtenção e caracterização de lignina Kraft utilizando resíduos industriais**. Dissertação de Mestrado em Engenharia Ambiental pela UTFPR, Apucarana, PR, 2023.

LIMA, N. R. **Curso de Atualização para Operadores de Estações de Tratamento de Efluentes**. ABTCP - Associação Brasileira Técnica de Celulose e Papel, -. 38 p. Disponível em: . Acesso em: 29 mar. 2024.



MACEDO, LUIZ HENRIQUE HORTA DE. **Tratamento dos resíduos líquidos de uma fábrica de celulose e papel pelo processo Kraft**. Dissertação de Mestrado em Saúde Pública pela Universidade de São Paulo, São Paulo, SP. 1975.

MARQUES, R.G. **Decomposição Fotocatalítica de efluente de indústria de celulose e papel**. Tese de Doutorado em Engenharia Química pela Universidade Estadual de Maringá, UEM, Maringá, PR. 2014.

MEDEIROS, DANIEL REIS. **Tratamento de efluentes do branqueamento da polpa celulósica por processos oxidativos avançados baseados em ozônio**. Tese de Doutorado em Engenharia pela Universidade de São Paulo, São Paulo, SP, 2008.

NETO, G. C. **Decomposição de fenol e efluente da indústria de papel e celulose por fotocatalise heterogênea**. Dissertação de Mestrado em Engenharia Química pela Universidade Federal de Santa Catarina. Florianópolis, SC, 2002

NETO, H. M. Revista TAE. **Tratamento de efluentes na indústria de papel e celulose**, 2014. Disponível em: <https://www.revistatae.com.br/Artigo/592/tratamento-de-efluentes-na-industria-de-papel-e-celulose>. Acessado 20/Setembro/2024

PEDRAZZI, CRISTIANE; *et al.* **QUÍMICA DA MADEIRA** 1º edição. Santa Maria, RS, 2019.

POKHREL, D. & VIRARAGHAVAN, T. 2004. **Tratamento de águas residuais de fábricas de celulose e papel - A revisão**. Ciência do Meio Ambiente Total, 333, 37-58.

QUARTAROLI, L. **Aplicação da flotação por ar dissolvido como pós-tratamento de efluente de lodo ativado em uma indústria de papel e celulose**. Dissertação de Mestrado em Ciências Florestais pela Universidade Estadual do Centro Oeste, Iriti, PR, 2012.

RIZZO, L; *et al.* *Removal of methylene blue in a photocatalytic reactor using polymethylmethacrylate supported TiO<sub>2</sub> nanofilm*. **Desalination**, v. 211, n. 1-3, p. 1-9, 2007.

SARTO, C.; SANSIGOLO, C. A. Cinética da remoção dos extrativos da madeira de *Eucalyptus grandis* durante polpação Kraft. **Acta Scientiarum Technology**, v. 32, n. 3, p. 227235, 2010.

SILVA, TERESA CRISTINA FONSECA DA. **Processos oxidativos avançados para tratamento de efluentes de indústria de celulose Kraft branqueada**. Dissertação de Mestrado em Agroquímica pela Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, MG, 2007.



# EPIC 2025



XII ENCONTRO DE PESQUISA, XVI ENCONTRO DE INICIAÇÃO CIENTÍFICA E  
II ENCONTRO DE ENSINO E EXTENSÃO UNIVERSITÁRIA

SILVALINGAM, G.; NAGAVENI, K.; HEGDE, M. S.; MADRAS, G. *Photocatalytic degradation of various dyes by combustion synthesized nano anatase TiO<sub>2</sub>*. *Appl. Catal. B: Environmental*, v. 45, p. 23-38, 2003.

SOSSMEIER, T. R. **Síntese caracterização e atividade fotocatalítica de dióxido de titânio dopado com óxido de cério**. Dissertação de Mestrado em Engenharia Química pelo Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, Santa Catarina, 2016.

SOUZA, M.A.C. **Estudo de perovisquita baseada em titânio para a aplicação em fotocatalise heterogênea**. Dissertação de Mestrado em Engenharia e Ciência de Materiais pela Universidade Estadual de Ponta Grossa. Ponta Grossa, PR, 2019.

SOUZA, M.A.C. **Substituição da antraquinona por surfactantes na polpação**. Monografia de Conclusão de Curso em Engenharia Química pela Faculdade de Telêmaco Borba, Telêmaco Borba, PR, 2014.

SOUZA, MARCO ANTONIO CARDOSO DE; LIMA, ERICKSON ALEX DE; SANTO TAVERA, ISAIAS DO ESPÍRITO. Análise Comparativa entre a Fotocatálise Heterogênea e a Eletrofloculação para o Tratamento de Efluentes de Celulose e Papel. **Periódico Técnico e Científico Cidades Verdes**, v. 8, n. 17, 2020.

SURI, ROMINDER PS *et al.* *Heterogeneous photocatalytic oxidation of hazardous organic contaminants in water*. **Water Environment Research**, v. 65, n. 5, p. 665-673, 1993.

SUZUKI, H.; ARAKI, S.; YAMAMOTO, H. Evaluation of advanced oxidation processes (AOP) using O<sub>3</sub>, UV, and TiO<sub>2</sub> for the degradation of phenol in water. **Journal Of Water Process Engineering**, Osaka, v. 7, p.54-60, set. 2015. Elsevier BV.