

EFEITO DA TEMPERATURA DE CALCINAÇÃO NA ATIVIDADE FOTOCATALÍTICA DO TiO_2 NA DEGRADAÇÃO DO FENOL

Gislaine Cristina Alves (Graduanda de Engenharia Química – FATEB)

E-mail: gislainecristina.90@hotmail.com

Palloma Amaressa Costa (Graduanda de Engenharia Química – FATEB)

E-mail: amaressa@msn.com

Ana Maria Ferrari Lima (Docente de Engenharia Ambiental – UTFPR)

E-mail: ana_eq@hotmail.com

Nadia Regina Camargo Fernandes Machado (Docente de Engenharia Química – UEM)

E-mail: nadia@uem.br

Veronice Slusarski Santana (Docente de Engenharia Química – UNIOESTE)

E-mail: veronice_equnioeste@hotmail.com

Rubiane Ganascim Marques (Doutoranda em Engenharia Química PEQ/UEM – Docente de Engenharia Química – FATEB) E-mail: rubianegm@gmail.com

Resumo: Várias indústrias apresentam compostos fenólicos em seus efluentes, e estes muitas vezes não podem ser tratados por processos convencionais, sendo descartados na natureza de modo incorreto, agredindo o meio ambiente por serem altamente tóxicos e corrosivos. Visando evitar a contaminação dos recursos hídricos, novos processos de degradação do fenol e de compostos fenólicos vêm sendo estudados, dentre eles destaca-se a fotocatalise heterogênea, um processo oxidativo avançado (POA). O presente trabalho teve por objetivo avaliar a influência do tratamento térmico sobre a atividade fotocatalítica do TiO_2 na degradação do fenol sob radiação ultravioleta (UV). O TiO_2 foi calcinado em diferentes temperaturas (500°C, 700°C e 1000°C) durante 5 h e caracterizado em termos de suas propriedades texturais e cristalográficas. Estes materiais (1 g.L⁻¹) foram testados na degradação de solução de fenol (200 mg.L⁻¹) sob radiação UV (250 W) durante 3 h. Analisando os resultados, verificou-se que o TiO_2 calcinado a 500°C foi o mais eficiente na degradação do fenol, obtendo-se 43% de degradação. O tratamento térmico afetou negativamente a atividade dos catalisadores, obtendo-se 31 e 1% de degradação para o TiO_2 calcinado a 700°C e 1000°C, respectivamente. Essa redução na atividade pode estar relacionada com a fase cristalina dos materiais, pois o TiO_2 calcinado a 1000°C apresentou apenas a fase cristalina rutilo e a menor atividade, enquanto que os calcinados a 500°C e 700°C apresentaram apenas a fase anatase.

Palavras-chave: Fotocatalise Heterogênea, Dióxido de Titânio, Fenol, Tratamento Térmico.

EFFECT OF CALCINATION TEMPERATURE ON TiO_2 PHOTOCATALYTIC ACTIVITY IN THE DEGRADATION OF PHENOL

Abstract: Various industries have phenolic compounds in the effluents, and they often cannot be treated by conventional procedures being disposed in nature improperly harm the environment to be highly toxic and corrosive. To prevent contamination of hydric resources, new processes of phenol and phenolic compounds degradation have been studied, among them stands heterogeneous photocatalysis an advanced oxidation process (AOP). This study aimed to evaluate the influence of thermal treatment on the photocatalytic activity of TiO_2 in the degradation of phenol under ultraviolet (UV) radiation. TiO_2 was calcined at different temperatures (500°C, 700°C and 1000°C) during 5 h and characterized in terms of their crystallographic and textural properties. These materials (1 g.L⁻¹) were tested in the degradation of phenol solution (200 mg.L⁻¹) under UV irradiation (250 W) during 3 h. Analyzing the results, it was found that the TiO_2 calcined at 500°C was the most efficient in the degradation of phenol, resulting in 43% of degradation. The thermal treatment negatively affected the activity of the catalysts, resulting in 31 and 1% of degradation for TiO_2 calcined at 700°C and 1000°C, respectively. This reduction in activity may be related to the crystalline phase of the material, the TiO_2 calcined at 1000°C showed only rutile crystalline phase and the lower activity, whereas the catalysts calcined at 500°C and 700°C showed only the anatase crystalline phase.

Keywords: Heterogeneous Photocatalysis, Titanium Dioxide, Phenol, Thermal Treatment.

1. INTRODUÇÃO

A poluição é uma alteração indesejável nas características físicas, químicas ou biológicas da atmosfera, litosfera ou hidrosfera que cause ou possa causar prejuízo à saúde, à sobrevivência ou às atividades dos seres humanos e outras espécies ou ainda deteriorar materiais. Poluentes são resíduos gerados pelas atividades humanas, causando um impacto ambiental negativo, ou seja, causando assim uma alteração indesejável. Dessa maneira, a poluição está ligada à concentração, ou quantidade, de resíduos presentes no ar, na água ou no solo (BRAGA, 2005).

Segundo Neto (2002), com a crescente contaminação dos corpos receptores por metais pesados e poluentes orgânicos tóxicos, como fenóis, pesticidas, corantes e tantos outros compostos orgânicos, inúmeros são os estudos sobre o tratamento de efluentes na fase aquosa.

Os fenóis são compostos que apresentam grupos hidroxila ligados ao anel aromático, ocorrem em abundância na natureza e também são usados como intermediários na síntese industrial de produtos como adesivos, medicamentos, antissépticos, etc (McMURRY, 2005). Os compostos fenólicos estão presentes na composição dos mais variados produtos, sendo considerados matéria-prima fundamental na elaboração de poliamida (nylon), utilizada na fabricação de fios têxteis e industriais, fibras, polímeros e plásticos de engenharia. Esses compostos também estão presentes em resinas utilizadas na indústria de fundição, em sistema de fricção, freios para automóveis e abrasivos (lixas/rebolos). As resinas fenólicas também são utilizadas na produção de laminados decorativos e industriais, na produção de compensados de madeira para construção civil e fabricação de móveis (<http://www.rhodia.com.br>). Assim, são várias as indústrias que apresentam compostos fenólicos em seus efluentes.

Como alternativa para o tratamento de efluentes contendo compostos fenólicos tem-se os Processos Oxidativos Avançados (POAs), os quais são definidos como processos com potencial de produzir radicais hidroxila ($\bullet\text{OH}$), que são espécies altamente oxidantes, em quantidade suficiente para mineralizar a matéria orgânica à dióxido de carbono, água e íons inorgânicos (POLEZI, 2003). Segundo Metcalf & Eddy (2003), os processos de oxidação avançada são usados para oxidar os componentes orgânicos complexos encontrados em águas residuais, que são difíceis de degradar biologicamente, em produtos finais mais simples.

As principais vantagens da oxidação fotocatalítica são:

- Reação razoavelmente rápida à temperatura ambiente;
- Baixo consumo de energia;
- Sistema de fácil operação e manutenção;
- Capacidade de oxidar uma variedade de compostos orgânicos e inorgânicos;
- Possibilidade de reciclar o fotocatalisador reduzindo os custos operacionais;
- Pode ser efetuada em vários meios: fase gasosa, fase líquida orgânica pura ou soluções aquosas.

Os POAs podem ser utilizados em conjunto com outros tratamentos de efluentes tanto como pré-tratamento, facilitando um posterior tratamento biológico, quanto como pós-tratamento, visando a mineralização de compostos recalcitrantes de outros tratamentos.

A Fotocatálise Heterogênea faz parte dos processos oxidativos avançados e está fundamentada na geração de pares elétrons-lacuna ($e_{\text{BC}}^-/h_{\text{BV}}^+$), quando materiais semicondutores são irradiados com energia maior ou igual à do seu “*band-gap*”, distância

entre a banda de valência (BV) e a banda de condução (BC). Este conjunto elétron-lacuna representa sítios reativos com capacidade de reduzir ou oxidar substratos de interesse. No entanto, admite-se que a principal via de reação é mediada pelos radicais hidroxila, que surgem da reação entre a lacuna fotogerada e moléculas de água (ou OH⁻) previamente adsorvidas na superfície do semicondutor (<http://www.quimica.ufpr.br>).

Normalmente, os fotocatalisadores utilizados neste tipo de processo correspondem a óxidos semicondutores como: TiO₂ (fase cristalina anatase e rutilo), ZnO e Fe₂O₃, além de outras espécies menos frequentes como: CdS e WO₃, utilizados na forma de fina suspensão. Com exceção do CdS e Fe₂O₃, todos os semicondutores de uso frequente apresentam um “*band gap*” na região ultravioleta próxima. Desta forma, a sua ativação é dependente do fornecimento de radiação artificial, usualmente proporcionada por uma lâmpada a vapor de mercúrio de baixa ou alta pressão (<http://www.quimica.ufpr.br>).

Geralmente, a eficiência dos processos fotocatalíticos é extremamente elevada frente a inúmeros substratos de relevância ambiental, como fenóis, fenóis clorados, pesticidas, hidrocarbonetos, corantes, outros compostos de caráter aromático, etc., muitos dos quais são resistentes ao tratamento biológico convencional (BISPO, 2005; HOFFMANN, 1995).

Portanto, o objetivo deste trabalho foi avaliar a influência do tratamento térmico sobre a atividade fotocatalítica do TiO₂ na degradação do fenol sob radiação ultravioleta.

2. MATERIAIS E METODOS

2.1. Preparação e caracterização dos catalisadores

A preparação dos catalisadores mássicos seguiu a metodologia proposta por MARQUES (2005) e FERRARI (2011). A primeira etapa do processo de preparação dos catalisadores foi a lavagem do TiO₂ (Kronos) com água deionizada para a retirada de impurezas. A mistura foi filtrada à vácuo e o material foi seco em estufa a 100°C por 24 h. Após a limpeza do TiO₂, este foi peletizado sob pressão de 3,0x10³ kgf.cm⁻², triturado, peneirado (entre 0,150 e 0,300 mm) e calcinado em diferentes temperaturas (500°C, 700°C e 1000°C) durante 5 h, com o objetivo de verificar a influência da temperatura de calcinação (tratamento térmico) nas propriedades físicas e químicas do TiO₂, e conseqüentemente na degradação fotocatalítica do fenol. Os catalisadores serão denominados TiO₂ 500°C, TiO₂ 700°C e TiO₂ 1000°C em função da temperatura de calcinação.

TiO₂ P25 (AEROXIDE[®]-Evonik) foi utilizado como catalisador padrão para comparação da atividade dos catalisadores calcinados em diferentes temperaturas. Este material foi empregado nos testes fotocatalíticos sem qualquer tratamento prévio.

Os catalisadores calcinados em diferentes temperaturas foram caracterizados através de análise textural e difratometria de raios-X (DRX). A análise textural foi realizada a partir de isotermas de equilíbrio de adsorção física de N₂ a 77 K obtidas em equipamento QuantaChrome NOVA[®] 1200 (DEQ/UEM). A análise de DRX foi realizada em Difratômetro de Raios-X Bruker D8 Advance com fonte de Cu, tensão de 40 kV, corrente de 30 mA e filtro de níquel (COMCAP/UEM). A identificação dos picos obtidos foi realizada por comparação com o banco de dados JCPDS.

2.2. Teste fotocatalítico

A unidade reacional consistiu em um béquer de vidro de 600 mL com sistema de agitação magnética e irradiação ultravioleta (UV) por meio de lâmpada de vapor de mercúrio de alta pressão de 250 W (General Eletric). Essa unidade encontrava-se no interior de uma caixa

protetora para impedir a passagem da radiação UV para o ambiente externo, já que a radiação UV é altamente perigosa.

Os testes fotocatalíticos foram realizados na unidade reacional à temperatura ambiente e consistiram em irradiar 250 mL de solução sintética de fenol cristal P.A (Nuclear) na concentração de 200 mg.L⁻¹ contendo 1 g.L⁻¹ de catalisador durante 3 h. Alíquotas de 5 mL foram retiradas em intervalos regulares (0, 30, 60, 90, 120, 150 e 180 min), filtradas em filtro Millipore 0,45 µm e armazenadas em congelador para posterior análise em espectrofotômetro UV-Vis Hach, modelo DR 5000, no comprimento de onda de 285 nm. A concentração de fenol foi obtida a partir de uma curva de calibração (Concentração = 2,658 x Absorbância).

Também foi realizado teste empregando apenas a radiação UV e a solução de fenol nas mesmas condições dos testes fotocatalíticos, com o objetivo de se avaliar o efeito da fotólise sobre a degradação do fenol.

2.3. Ajuste cinético

A cinética de degradação de vários compostos pode ser descrita pelo mecanismo de Langmuir-Hinshelwood. Este modelo descreve matematicamente as cinéticas observadas para a foto-oxidação de compostos orgânicos em solução aquosa, em que a taxa de reação aumenta linearmente com a concentração do composto orgânico em baixas concentrações e é independente da concentração em altas concentrações (ALMQUIST & BISWAS, 2001). Este modelo representa um mecanismo de reação em que dois parâmetros coexistem: a constante de pré-equilíbrio de adsorção e a constante de velocidade de reação (etapa limitante). Matematicamente, ela pode ser descrita como na equação 1 (BRITES et al., 2011):

$$r = -\frac{dC}{dt} = \frac{kKC}{1+KC} \quad (1)$$

Sendo r a velocidade de degradação do composto orgânico, C a concentração do composto orgânico, k a constante específica de velocidade, K a constante de pré-equilíbrio de adsorção e t o tempo de irradiação.

Quando a concentração de composto orgânico é baixa (≤ 50 mg.L⁻¹), a lei de velocidade pode ser simplificada, considerando que $KC \ll 1$ e a cinética pode ser considerada como aparente de primeira ordem, conforme equação 2:

$$r = -\frac{dC}{dt} = kKC = k_{ap}C \quad (2)$$

Sendo k_{ap} a constante aparente de velocidade da reação de pseudo-primeira ordem.

Após integração da equação 2, tem-se a equação 3, que representa a variação (decaimento exponencial) da concentração do poluente em função do tempo de irradiação:

$$\frac{C}{C_0} = e^{-k_{ap}t} \quad (3)$$

Sendo C_0 a concentração inicial do composto orgânico.

Para soluções concentradas (> 50 mg.L⁻¹), a lei de velocidade independe da concentração do composto orgânico, ou seja, a lei de velocidade segue uma cinética de ordem zero aparente, conforme equação 4:

$$r = -\frac{dC}{dt} = k.K = k_{ap} \quad (4)$$

Após a integração da equação 4, tem-se a equação 5, que representa a variação (decaimento linear) da concentração do poluente em função do tempo de irradiação:

$$\frac{C}{C_0} = 1 - \frac{k_{ap}}{C_0} . t \quad (5)$$

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1. Caracterização dos catalisadores

Os catalisadores de TiO₂ calcinados em diferentes temperaturas foram caracterizados em termos de análise textural e as isotermas de adsorção/dessorção de N₂ para esses catalisadores podem ser visualizadas na Figura 1.

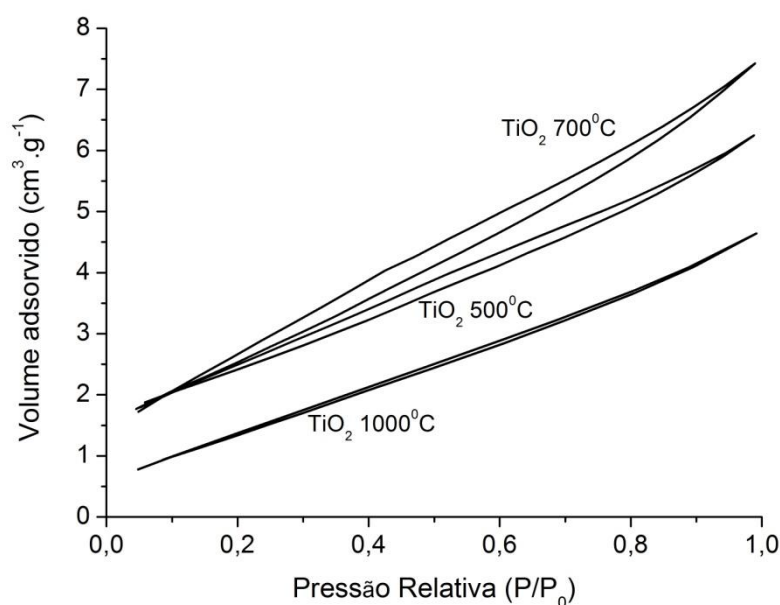


Figura 1 – Isotermas de adsorção/dessorção do TiO₂ calcinado a diferentes temperaturas.

Analisando as isotermas (Figura 1), verifica-se que todos os catalisadores apresentaram isotermas com formato semelhante às do tipo IV, com histerese característica de materiais com mesoporosidade. As histereses são semelhantes às do tipo H2 que correspondem a uma distribuição de tamanho de poros e forma definida; associada também a poros tipo tinteiro. Observa-se, também, que o aumento da temperatura de calcinação de 500°C para 700°C provocou aumento da histerese e do volume adsorvido, já quando o TiO₂ foi calcinado a 1000°C, houve redução significativa da histerese e do volume adsorvido. Este comportamento indica que ocorreram modificações na porosidade do catalisador com a calcinação.

Os resultados de área superficial específica, volume total de poros e diâmetro médio de poros podem ser visualizados na Tabela 1 e a distribuição de tamanho de poros, na Figura 2. Verifica-se que o TiO₂ 700°C foi o material que apresentou os maiores valores de área superficial específica, volume total de poros e diâmetro médio de poros. Todos os diâmetros

médios de poros se enquadram na classificação de mesoporos, confirmando o que foi observado nas isotermas.

Avaliando a distribuição de tamanho de poros na Figura 2, pode-se verificar que o TiO₂ 700°C apresentou uma distribuição de tamanho de poros levemente mais estreita em comparação aos demais catalisadores.

Tabela 1 – Resultados da análise textural dos catalisadores calcinados em temperatura diferentes.

Catalisadores	Área Superficial Específica (m ² .g ⁻¹)	Volume Total de Poros (cm ³ .g ⁻¹)	Diâmetro Médio de Poros (Å)
TiO ₂ 500°C	8,7	0,0097	44
TiO ₂ 700°C	9,6	0,0115	46
TiO ₂ 1000°C	5,5	0,0072	42

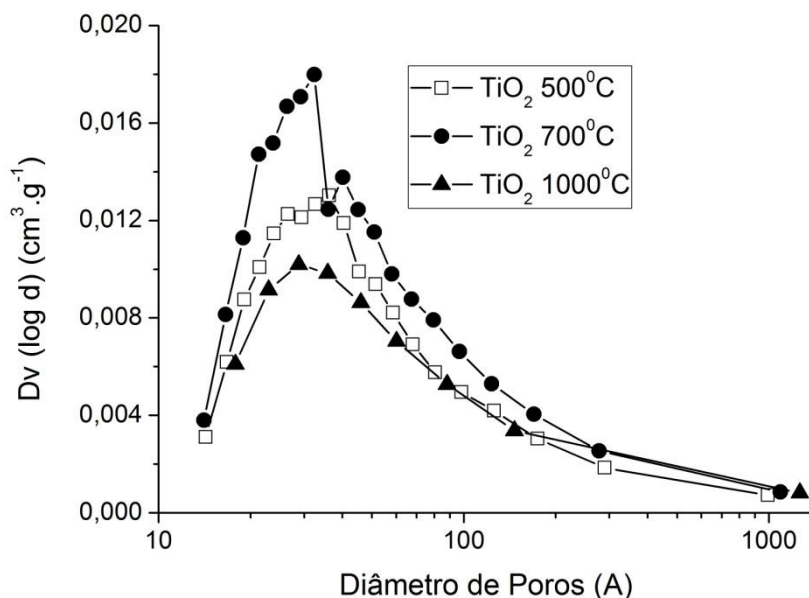


Figura 2 – Distribuição de tamanho de poros para os catalisadores calcinados em diferentes temperaturas.

A partir da análise de difração de raios-X e por comparação com o banco de dados JCPDS foi possível identificar os picos característicos e as fases cristalinas presentes em cada um dos catalisadores. Os difratogramas dos catalisadores podem ser visualizados na Figura 3.

Como pode ser observado na Figura 3, o TiO₂ calcinado a 500°C e 700°C apresentaram o mesmo perfil, tendo ambos apenas a fase cristalina anatase. Já o TiO₂ calcinado a 1000°C apresentou apenas a fase cristalina rutilo, indicando que houve a transformação da fase anatase para a fase rutilo. Segundo Kim et al. (2002), a transformação anatase-rutilo ocorre entre 600 e 800°C, neste caso, essa transformação ocorreu acima de 700°C.

A título de comparação foi apresentado também o difratograma do TiO₂ P25, a partir do qual pode-se verificar que este catalisador apresenta ambas as fases cristalinas na proporção de 80% de rutilo e 20% de anatase, fato que torna esse catalisador altamente fotoativo (FERNANDES-MACHADO & SANTANA, 2005).

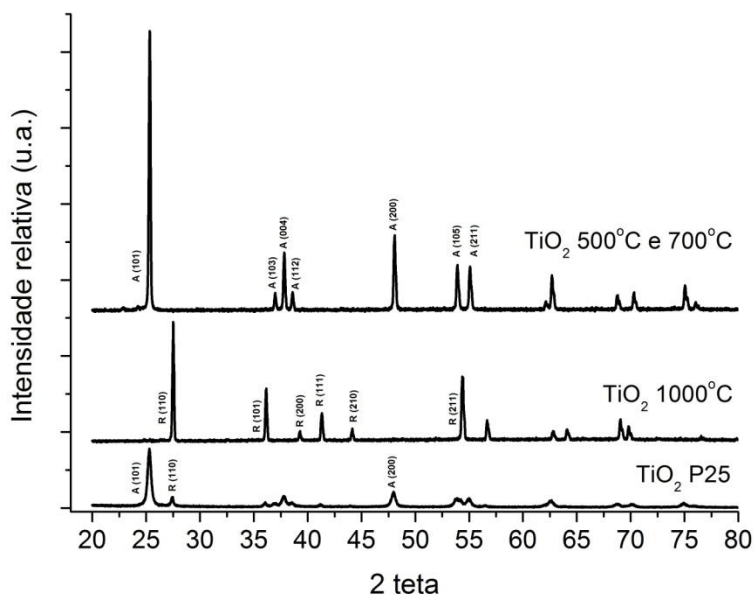


Figura 3 – Difratomogramas dos catalisadores calcinados em temperaturas diferentes e do TiO₂ P25.

3.2. Degradação fotocatalítica do fenol

No teste fotocatalítico realizado empregando apenas radiação UV, verificou-se que não ocorreu degradação através de fotólise.

A atividade fotocatalítica dos catalisadores calcinados em diferentes temperaturas foi avaliada na degradação do fenol e comparada à do TiO₂ P25. O TiO₂ calcinado a 500°C e 700°C apresentaram 44 e 31% de degradação do fenol, respectivamente, e com o aumento da temperatura de calcinação, a atividade fotocatalítica foi reduzida consideravelmente, atingindo apenas 1% a 1000°C. Essa redução na atividade com o aumento da temperatura do tratamento térmico pode estar relacionada ao decréscimo de moléculas de água e de grupos hidroxilas adsorvidos na superfície do catalisador (KIM et al., 2002). Estes resultados mostram que o catalisador que apresentou os maiores valores de área superficial específica e de volume total de poros (TiO₂ 700°C) não foi o mais eficiente, contrariando a ideia tradicional de que uma grande área superficial específica é favorável para a reação, no entanto reafirma outra ideia tradicional de que a fração de rutilo é menos efetivo que a forma anatase (SANTANA & FERNANDES-MACHADO, 2005).

O TiO₂ P25 mostrou-se mais eficiente em comparação ao TiO₂ da Kronos calcinados em diferentes temperaturas, proporcionado 55% de degradação do fenol e evidenciando que a combinação das fases anatase e rutilo neste catalisador tem um efeito sinérgico positivo, levando a uma melhora na fotoatividade.

O perfil de degradação do fenol empregando os diferentes catalisadores pode ser visualizado na Figura 4. Avaliando os perfis de degradação, observa-se a elevada eficiência do TiO₂ P25 e a baixa eficiência do TiO₂ 1000°C.

Os dados experimentais foram submetidos ao ajuste cinético e verificou-se que apesar da concentração inicial ser de 200 mg.L⁻¹, ou seja, uma solução concentrada, os dados experimentais se ajustaram melhor ao modelo de Langmuir-Hinshelwood de pseudo-primeira ordem, conforme a equação 3. Esse ajuste encontra-se na Figura 4 e pode-se observar que devido à baixa atividade do TiO₂ 1000°C, não foi possível realizar o ajuste cinético para esse

catalisador. O ajuste dos dados ao modelo de ordem zero aparente apresentou correlação inferior ($R^2 < 0,96$) à do modelo de pseudo-primeira ordem (resultado não apresentado).

Os valores da constante de velocidade aparente de pseudo-primeira ordem são apresentados na Tabela 2. Verifica-se que apesar do TiO_2 500°C ter apresentado maior degradação em comparação à do TiO_2 700°C, ambas as reações se processaram praticamente na mesma velocidade (valores de k_{ap} próximos). Isto deve-se ao fato do ajuste cinético para o teste com o catalisador calcinado a 700°C não ter sido tão bom quanto para o de 500°C (R^2 de 0,97 contra R^2 de 0,99, respectivamente).

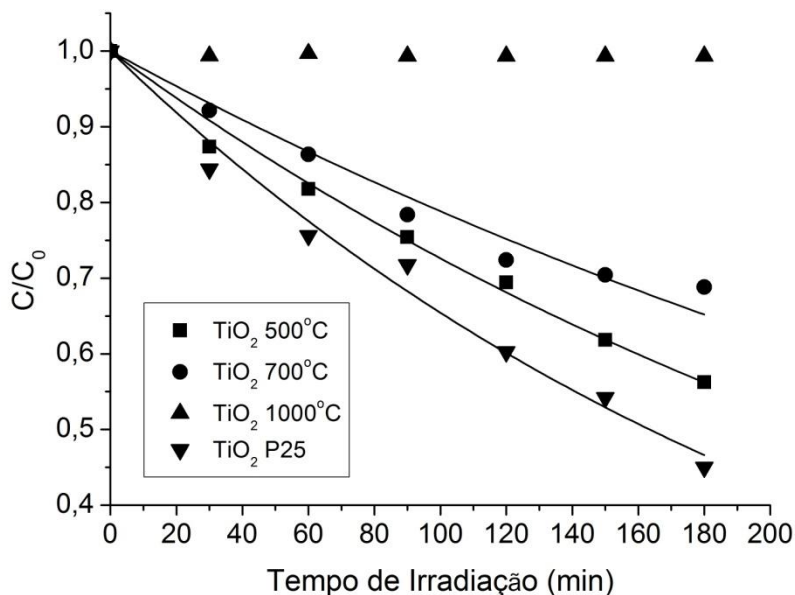


Figura 4 – Perfil de degradação do fenol empregando os catalisadores calcinados em diferentes temperaturas e o TiO_2 P25.

Tabela 2 – Constante de velocidade aparente de pseudo-primeira ordem para a degradação do fenol.

Catalisadores	k_{ap} (min^{-1})	R^2
TiO_2 500°C	0,0032	0,99
TiO_2 700°C	0,0033	0,97
TiO_2 1000°C	*	*
TiO_2 P25	0,0043	0,98

* Não foi possível fazer o ajuste cinético.

Portanto, a partir dos dados experimentais, verifica-se que a melhor condição para a degradação do fenol é a utilização do TiO_2 calcinado à menor temperatura (500°C), o material que mais se aproximou da atividade do catalisador padrão (TiO_2 P25).

4. CONCLUSÕES

Com o estudo experimental sobre a degradação fotocatalítica do fenol para fins de tratamentos de efluentes usando a fotocatalise heterogênea e o dióxido de titânio calcinado em diferentes temperaturas como catalisador sob radiação UV, pode-se concluir que a temperatura de

calcinação é um parâmetro de grande importância, já que está diretamente ligada à atividade fotocatalítica do catalisador.

O catalisador que apresentou a maior atividade foi o calcinado a 500°C, devido à combinação das suas características texturais e cristalográficas. O catalisador calcinado a 1000°C mostrou-se ineficiente para a fotocatalise heterogênea, já que o mesmo não apresentou atividade fotocatalítica, possivelmente devido a sua estrutura apresentar apenas a fase cristalina rutilo.

Na modelagem da cinética de fotodegradação, o mecanismo de degradação fotocatalítica do fenol seguiu o modelo de Langmuir-Hinshelwood de pseudo-primeira ordem.

REFERÊNCIAS

ALMQUIST, C.B.; BISWAS, P. *A mechanistic approach to modeling the effect of dissolved oxygen in photo-oxidation reactions on titanium dioxide in aqueous systems.* Chemical Engineering Science, v.56, n.11, p.3421-3430, 2001.

BISPO, N.J.O. J. *Estudo Cinético e Modelagem de um Reator Fotocatalítico Anular com TiO₂ Imobilizado.* Tese de Doutorado, Universidade Federal do Rio de Janeiro, COPPE – Rio de Janeiro, 2005.

BRAGA, B. *Introdução à Engenharia Ambiental*, 2º Ed, PRENTICE-HALL– São Paulo, 2005.

BRITES, F.F., SANTANA, V.S., FERNANDES-MACHADO, N.R.C. *Effect of support on the photocatalytic degradation of textile effluents using Nb₂O₅ and ZnO: Photocatalytic degradation of textile dye.* Topics in Catalysis, v.54, n.1-4, p.264-269, 2011.

FERNANDES-MACHADO, N.R.C.; SANTANA, V.S. *Influence of thermal treatment on the structure and photocatalytic activity of TiO₂ P25,* Catalysis Today, v.107-108, p.595-601, 2005.

FERRARI, A.M.C.C. *Tratamento de Efluente de Terminal de Combustível: Coagulação/Floculação/Fotocatálise.* Dissertação de Mestrado, Universidade Estadual de Maringá, Maringá-PR, 2011.

HOFFMANN, M.R. *Environmental Applications of Semiconductor Photocatalysis.* California Institute of Technologic, Pasadena – California, 1995.

KIM, D.J.; HAHN, S.H.; OH, S.H.; KIM, E.J. *Influence of calcination temperature on structural and optical properties of TiO₂ thin films prepared by sol-gel dip coating,* Materials Letters, 57, pp. 355-360, 2002.

MARQUES, R.G. *Decomposição Fotocatalítica de Gasolina Sintética e Comercial.* Dissertação de Mestrado, Universidade Estadual de Maringá, Maringá-PR, 2005.

McMURRY, J. *Química Orgânica.* Vol.1, 6º ed., 2005.

METCALF & EDDY. *Wastewater Engineering - Treatment and Reuse,* Mc Graw Hill, 4º ed, 2003.

NETO, G.C. *Decomposição de Fenol e Efluente da Indústria de Papel e Celulose por Fotocatálise Heterogênea.* Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis-SC, 2002.

POLEZI, M. *Aplicação de Processo Oxidativo Avançado (H₂O₂/UV) no Efluente de uma ETE para fins de Reuso.* Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) – Faculdade de Engenharia Civil, Universidade Estadual de Campinas, Campinas-SP, 2003.

SANTANA, V.S.; FERNANDES-MACHADO, N.R.C. *Estudo da atividade fotocatalítica do Nb₂O₅ puro e combinado ao TiO₂ na fotodegradação do fenol.* In: 13^o Congresso Brasileiro de Catálise, Foz do Iguaçu, 2005.

< <http://www.quimica.ufpr.br> > Acesso em 10/03/2013

< <http://www.rhodia.com.br> > Acesso em 10/03/2013.