

Esferas de Quitosana/Fe na Degradação do Corante Azul QR-19 por Processos Foto-Fenton Utilizando Luz Artificial ou Solar

Kely V. de Souza, Patrício G. P. Zamora, Sônia F. Zawadzki
Departamento de Química, UFPR

Resumo: A contaminação dos recursos hídricos é um dos maiores problemas ambientais da atualidade. Dentre as várias fontes poluidoras, destacam-se as indústrias têxteis, por serem fontes geradoras de grandes volumes de efluentes, muitas vezes tratados de maneira ineficiente. A principal causa do grande impacto ambiental decorrente deste descarte é a presença dos corantes, tais como os compostos do tipo azo, que podem gerar subprodutos de caráter carcinogênico e/ou mutagênico, ou como os de base antraquinona, que são muito resistentes à degradação natural e portanto persistem no efluente por um longo tempo. O objetivo do presente trabalho consiste na utilização de processos foto-Fenton assistidos por luz artificial e solar, utilizando ferro imobilizado em esferas de quitosana reticulada com glutaraldeído, para promover a degradação do corante reativo Azul QR-19, de base antraquinona, em solução aquosa. As esferas obtidas apresentaram tamanho regular com diâmetro de 4,0 mm. Os resultados demonstraram 90% de descoloração do sistema em 180 minutos e redução de 60% do teor de carbono orgânico total (COT), para o sistema foto-Fenton utilizando luz artificial. Para o sistema fotoassistido com luz solar, a descoloração foi integralmente obtida em 120 minutos com 70% de redução do teor de COT. Foi observado que o ferro permaneceu na matriz após o tratamento, possibilitando sua reutilização.

Palavras-chave: Quitosana, ferro imobilizado, processo foto-Fenton.

Chitosan/Fe Spheres on the Blue QR-19 Dye Degradation by Photo Fenton Processes Using Artificial or Solar Light

Abstract: The contamination of water resources is one of the greatest environmental problems today. Among the polluting sources are the textile industries due to the production of large volumes of effluent, often treated inefficiently. The main reason for the environmental impact of the rejected materials is the presence of dyes such as azo reactive compounds that can generate by-products with carcinogenic and mutagenic effects. They may also include anthraquinone type compounds, which are highly resistant to degradation and persist in the effluent for a long time. The purpose of this study is the use of photo-Fenton processes assisted by artificial or solar light, using immobilized iron on chitosan beads, crosslinked with glutaraldehyde, for the anthraquinone type compound Blue QR-19 standard dye degradation in aqueous solutions. The obtained spheres showed a regular size and 4.0 mm diameter. The results showed 90% discoloration of the system within 180 minutes and a 60% total organic carbon (TOC) reduction for the photo-Fenton system using artificial light. For the system using sunlight, the total discoloration was achieved in 120 minutes and the TOC value decreased 70%. Also observed was that iron remained in the polymeric matrix after the treatment, thus allowing reuse.

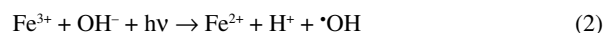
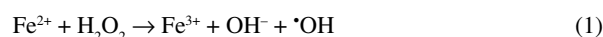
Keywords: Chitosan, immobilized iron, photo-Fenton process.

Introdução

A contaminação dos recursos hídricos pode ser apontada como um dos grandes problemas dos países desenvolvidos e em desenvolvimento e, dentre as várias fontes de contaminação, os processos industriais contribuem significativamente, devido à grande geração de efluentes com elevada carga poluente. Neste contexto, as indústrias têxteis ocupam lugar de destaque, pois estão entre as mais importantes do setor industrial brasileiro. O grande problema do impacto ambiental relacionado com estas indústrias consiste no elevado consumo de água e no baixo aproveitamento dos insumos, gerando grandes volumes de efluente com elevada carga orgânica e forte coloração, devido à presença de corantes que não são fixados às fibras. Existem várias classes de corantes e, destas, destacam-se os corantes reativos do tipo azo, os quais apresentam um ou mais grupos -N=N- ligados aos sistemas aromáticos; e os do tipo antraquinona, que possuem estrutura aromática fundida. Os do tipo azo, quando submetidos aos processos de degradação natural, podem conduzir à formação de subprodutos com potencial mutagênico e carcinogênico^[1,2] enquanto que os corantes antraquinônicos são bastante resistentes aos processos degradativos convencionais, físico-químicos ou biológicos, os quais apenas removem o corante do veículo aquoso

com a obtenção de grandes quantidades de lodo que necessitam de tratamento posterior.

Devido às limitações apresentadas pelos processos convencionais citados, novos métodos estão sendo explorados, com o objetivo de remediar com mais eficácia os efluentes industriais, destacando-se os Processos Oxidativos Avançados (POA's)^[3], os quais são baseados na formação do radical hidroxila, como por exemplo, o processo Fenton^[4], o qual se caracteriza pela reação entre o Fe²⁺ e o H₂O₂ (Equação 1)^[5]. A este sistema, pode-se associar fontes de radiação ultravioleta (UV) ou visível (Vis), sendo denominado sistema foto-Fenton (Equação 2)^[5].



Uma das principais vantagens do sistema foto-Fenton está representado pela possibilidade da utilização de fontes de radiação menos energéticas, sem perda da eficiência, tal como a luz solar, que possui elevada eficiência de degradação^[6,7]. Por outro lado, quando sistemas homogêneos são utilizados, (íons Fe³⁺ em solução), surge, como desvantagem, a necessidade do emprego de condições ácidas (pH < 3), já que, acima deste valor de pH, ocorre

a precipitação de hidróxido de ferro III e a conseqüente formação de grande quantidade de lodo. Este último requer um tratamento adicional para remoção, o que implica em aumento de custos^[8].

Em função desta problemática, a utilização de formas imobilizadas de íons ferro em matrizes orgânicas ou inorgânicas emerge como uma proposta alternativa de tratamento^[9,10]. Dentro deste âmbito, matrizes poliméricas contendo grupamentos específicos podem ser utilizadas para a fixação de ferro como, por exemplo, a quitosana.

A quitosana é um aminopolissacarídeo biodegradável, biocompatível e atóxico obtido a partir da desacetilação alcalina da quitina^[11]. Estruturalmente, é um copolímero formado pelas unidades β -(1 \rightarrow 4)-2-amino 2-desoxi-D-glicose e β -(1 \rightarrow 4)-2-acetamida 2-desoxi-D-glicose, com grupos amino e hidroxila primário ou secundário os quais podem ser quimicamente modificados (Figura 1a). O principal objetivo do presente trabalho consiste no preparo de formas imobilizadas de ferro em esferas de quitosana reticulada com glutaraldeído, de maneira a favorecer o desenvolvimento de processos foto-Fenton na degradação do corante reativo Azul QR-19 (Figura 1b).

Materiais

Corante reativo Azul Qr-19, C.I. 61200 (Aldrich); glutaraldeído (Reagen); peróxido de hidrogênio (Peróxidos do Brasil Ltda); quitosana ($d = 0,2343 \text{ g.mL}^{-1}$, Polymar), sulfato ferroso ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, Isofar). Todos os reagentes foram utilizados sem qualquer tratamento prévio.

Caracterização da Quitosana Pura

Determinação da massa molar do polímero linear

A massa molar da quitosana foi determinada através de medidas de viscosidade intrínseca $[\eta]$, empregando 5 soluções de quitosana em uma mistura de solução aquosa de ácido acético 0,1 mol.L⁻¹ e solução aquosa de NaOH 0,2 mol.L⁻¹ (1×10^{-3} , 2×10^{-3} , 4×10^{-3} e 6×10^{-3} e $8 \times 10^{-3} \text{ g.cm}^{-3}$). As medidas de viscosidade foram realizadas em triplicata a uma temperatura de 25 °C, empregando um viscosímetro do tipo Ostwald.

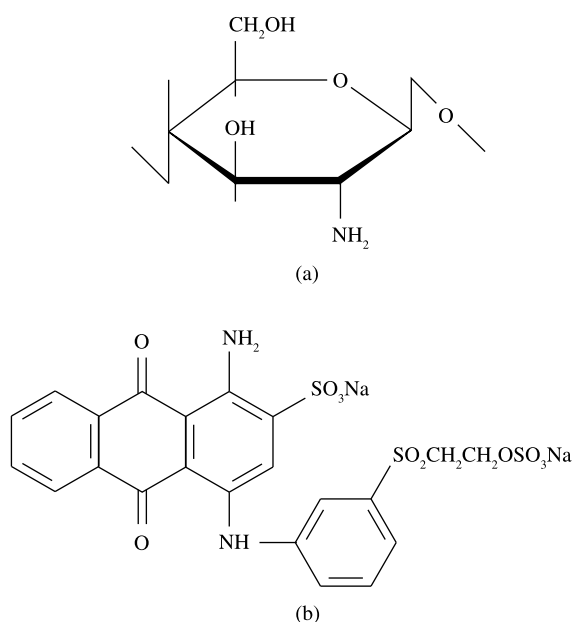


Figura 1. Representação esquemática estrutura química da unidade repetitiva da quitosana (a) e Estrutura química do corante reativo Azul Qr-19 (b).

Métodos

Preparação das esferas de quitosana

As esferas de quitosana foram preparadas a partir de 5 g do polímero, que foram dissolvidos em 100 mL de solução aquosa de ácido acético 5% (m/V). Foi obtida uma solução viscosa a qual foi deixada em repouso por 24 horas à temperatura ambiente, para total solubilização da quitosana. Em seguida, a solução polimérica foi gotejada, com o auxílio de uma bomba peristáltica, sobre uma solução de NaOH 2,0 mol.L⁻¹, sendo obtidas esferas de quitosana as quais foram, posteriormente, lavadas abundantemente com água destilada, até a neutralidade da água de lavagem.

Reticulação das esferas de quitosana

As esferas de quitosana foram reticuladas mediante procedimento descrito na literatura^[12]: 20 g de esferas foram adicionadas a 250 mL de uma solução aquosa de glutaraldeído 0,1% (V/V). A mistura reacional foi mantida sob agitação, por 24 horas e em temperatura ambiente. Em seguida, as esferas foram lavadas abundantemente com água destilada para retirar o excesso do reticulante e mantidas sob refrigeração para posterior adsorção do ferro.

Adsorção de ferro nas esferas de quitosana reticuladas

Quantidades pré-estabelecidas de esferas de quitosana reticuladas (aproximadamente 100 mg) foram adicionadas a 200 mL de soluções aquosas de cloreto ferroso nas concentrações de 50 a 200 mg.L⁻¹ de Fe²⁺ em pH = 3. As misturas foram mantidas sob agitação orbital (120 rpm) por 96 horas. Alíquotas da solução sobrenadante foram retiradas a cada 30 minutos para análise do teor de ferro remanescente em solução.

Caracterização da Quitosana após o Processo de Reticulação

Determinação do grau de desacetilação (GD)

A quantidade de grupos amino protonáveis foi determinada para a quitosana, com e sem reticulação, através de ensaios de titulação potenciométrica^[13]. Neste método, aproximadamente 0,2 g de esferas foram adicionadas a uma solução aquosa de ácido clorídrico 0,3 mol.L⁻¹ por 24 horas. Em seguida, a solução foi titulada com uma solução aquosa de NaOH 0,2 mol.L⁻¹. Com os dados, foram montadas curvas mediante um gráfico de viscosidade vs. concentração, sendo que, com os respectivos pontos de inflexão, foi possível determinar o percentual de grupos amino, conforme mostrado na Equação 3.

$$\% \text{NH}_2 = \frac{C_{\text{NaOH}} \times (V_2 - V_1) \times 161}{M} \times 100 \quad (3)$$

sendo C a concentração da solução aquosa de NaOH em mol.L⁻¹; V₁ e V₂ os volumes usados para neutralizar o excesso de HCl e para neutralizar a amostra de quitosana protonada, respectivamente; 161 corresponde ao valor da massa molar da unidade monomérica da quitosana, que possui os grupos NH₂ protonáveis e m a massa de amostra, em gramas.

Espectroscopia na região do infravermelho

Os espectros na região do infravermelho foram obtidos em espectrofotômetro Bio-Rad serie Scalibur (FTS3500 GX), na região compreendida entre 4000 e 400 cm⁻¹ e acumulando 128 varreduras. As amostras foram avaliadas na forma de pastilhas de KBr.

Processos Fotoquímicos

Sistema foto-Fenton utilizando radiação artificial

Para este sistema, foi utilizado um reator fotoquímico convencional de bancada, de 250 mL de capacidade, equipado com agitação magnética e sistema de refrigeração de circulação externa com água e, como fonte de radiação, foi utilizada uma lâmpada a vapor de mercúrio (125 W), inserida na solução por meio de um bulbo de vidro pyrex (radiação artificial). O reator foi abastecido com 50 mL de uma solução do corante padrão, tipo azo (Azul QR 19), cuja concentração foi de 50 mg.L⁻¹.

Sistema foto-Fenton utilizando radiação solar

O reator, contendo 50 mL de uma solução do mesmo corante mencionado (Azul QR 19), na concentração foi de 50 mg.L⁻¹, foi colocado sobre um coletor parabólico revestido com alumínio munido de agitação magnética. O sistema utilizando luz solar foi realizado na cidade de Curitiba (latitude 25° 25' N e longitude 49° 16' E) em dias ensolarados entre 12:00 e 16:00 horas.

Para ambos os processos, a intensidade da luz artificial e solar foram medidas com o auxílio de um radiômetro cosmo LUX®-UVATEST 3000 e a eficiência das metodologias de tratamento dos processos Fenton e foto-Fenton com luz solar ou artificial foi avaliada mediante a retirada de alíquotas em intervalos regulares e pré-estabelecidos de tempo. Para esta avaliação, foram considerados os seguintes parâmetros experimentais:

- Descoloração: a avaliação da perda da cor do corante foi feita mediante a obtenção de espectros de absorção na região do ultravioleta-visível (190-800 nm). As análises foram realizadas em espectrofotômetro Shimadzu (2410 PC), utilizando cubetas de quartzo com 1 cm de caminho ótico.
- Peróxido de hidrogênio residual: este parâmetro foi determinado por espectroscopia, utilizando metodologia modificada, segundo procedimentos descritos na literatura^[14].
- Determinação de ferro: as determinações de Fe²⁺ e Fe³⁺ foram realizadas via espectroscopia UV-VIS, utilizando metodologia fundamentada na reação de complexação entre Fe²⁺ e o-fenantroína^[15].
- Carbono orgânico total (COT): As determinações de carbono orgânico total foram realizadas em analisador Shimadzu TOC-VCPH, cujo procedimento está fundamentado em oxidação catalítica sob elevadas temperaturas. A quantificação foi realizada por meio da determinação de CO₂ empregando espectroscopia na região do infravermelho.

Resultados e Discussão

As esferas de quitosana pura apresentaram formato esférico e tamanho homogeneamente distribuído, com diâmetro de 4,0 +/- 0,3 mm, o que foi medido manualmente com auxílio de um paquímetro. Porém, estas se apresentaram bastante frágeis, sensíveis à compressão manual. Assim, nas esferas previamente preparadas, foi realizada uma reação de reticulação com o glutaraldeído. Esta reação consiste na adição nucleofílica do grupamento NH₂ da quitosana ao carbono carbonílico do glutaraldeído, resultando em um grupo imina (-CH=N-). A reticulação do material promoveu um aumento na resistência mecânica do polímero o qual foi, em seguida, submetido à adsorção do ferro.

Para este processo, as esferas de quitosana reticulada foram adicionadas aos recipientes contendo diferentes soluções de cloreto ferroso cujas concentrações variaram de 50 a 200 mg.L⁻¹ de Fe²⁺. Após o tempo de 96 minutos, a concentração de Fe²⁺ foi

determinada por espectroscopia UV-VIS, na região do visível (508 nm), quantificando o teor do íon presente no sobrenadante até que o equilíbrio fosse estabelecido. Desta maneira, foi possível calcular a concentração dos íons ferro no equilíbrio (qe), sendo este valor traduzido como a capacidade de adsorção, expressa através da Equação 4:

$$q_e = \frac{(C_0 - C_{eq}) \times V}{m} \quad (4)$$

sendo C₀ a concentração inicial de ferro, em mg.L⁻¹, C_{eq} a concentração no equilíbrio (ou final) de ferro, em mg.L⁻¹, V o volume, em litros, da solução de ferro; e m a massa, em gramas, de esferas utilizadas no processo de adsorção.

A Figura 2 mostra o comportamento do ensaio de adsorção dos íons ferro. É possível observar que 30 minutos foram suficientes para que o equilíbrio fosse atingido em todas as concentrações estudadas. Diante destes dados foi determinado que o uso da solução de Fe²⁺ na concentração de 200 mg.L⁻¹ revelou uma adsorção de 25 mg de Fe²⁺/g de esferas de quitosana reticulada. O experimento foi realizado em triplicata, com desvio padrão de 3%. Segundo trabalho de Nieto e colaboradores^[16], a adsorção do ferro na matriz de quitosana pode ocorrer por meio da complexação entre o átomo de ferro e os grupos NH₂ e/ou OH da unidade monomérica da quitosana.

Determinação da massa molar

A massa molar da quitosana foi determinada através de medidas de viscosidade. A viscosidade intrínseca [η] foi obtida através do limite da viscosidade reduzida quando a concentração da solução tende a zero, em um gráfico viscosidade reduzida vs. concentração da solução do polímero. O valor da massa molar viscosimétrica média (Mv) foi calculado através da equação de Staundinger-Mark-Houwink (5), utilizando os valores das constantes K e α iguais a 1,8 × 10⁻³ e 0,93, respectivamente, para a mistura de uma solução de ácido acético 0,1 mol.L⁻¹ e de uma solução de cloreto de sódio 0,2 mol.L⁻¹, a 25 °C^[17]. Segundo este procedimento, o valor da viscosidade intrínseca foi de 192,40 mL.g⁻¹ e o valor estimado para a massa molar foi de 240 × 10³ g.mol⁻¹.

$$[\eta] = K Mv^\alpha \quad (5)$$

[η] = viscosidade intrínseca;

K, α = constantes relativas ao polímero, solvente e temperatura; e Mv = massa molar viscosimétrica média.

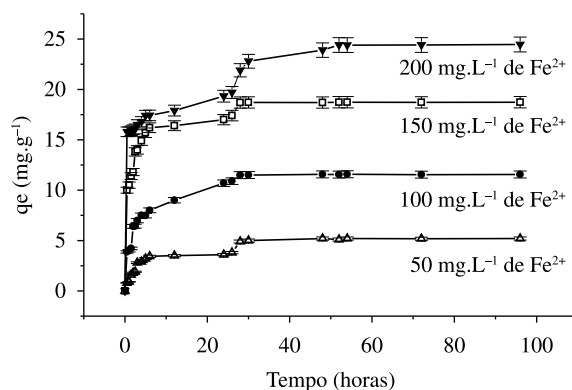


Figura 2. Representação do efeito da concentração da solução aquosa na capacidade de adsorção de íons ferrosos pelas esferas de quitosana reticulada, em função do tempo.

Determinação do grau de desacetilação (GD) da quitosana pura e reticulada

O grau de desacetilação (GD) é um parâmetro que define a fração de unidades desacetiladas existentes na cadeia da quitosana^[13]. Pelo perfil da curva, obtida através da titulação potenciométrica da solução de quitosana pura, foi possível observar dois pontos de inflexão: o primeiro relacionado à neutralização do excesso de HCl na solução e o segundo ponto referente à neutralização dos grupos amino protonados. O GD calculado por este método foi de 66,5%, sendo que este valor representa a média de três determinações. As microesferas reticuladas com glutaraldeído não apresentaram quantidade de grupos amino protonáveis mensuráveis pelo método, já que foi observada somente uma inflexão na curva de titulação potenciométrica, referente ao consumo de NaOH necessário para neutralizar o HCl adicionado. Este resultado sugere que a ligação do glutaraldeído ocorreu pelos grupos amino da quitosana, conforme esperado.

Espectroscopia na região do infravermelho (FTIR) para as amostras de quitosana pura e quitosana reticulada com glutaraldeído

A Figura 3 mostra os espectros de FTIR para as esferas de quitosana linear e das reticuladas com glutaraldeído. As principais bandas observadas foram: banda de estiramento axial de OH em 3436 cm⁻¹, a qual aparece sobreposta à banda de estiramento de N-H; deformação axial de C=O de amida I em 1656 cm⁻¹; deformação angular de N-H de amina primária em 1560 cm⁻¹; estiramento C-O de álcool primário em 1020 cm⁻¹. Na amostra de quitosana reticulada com glutaraldeído, pode-se observar que a intensidade da banda relativa à amina alifática, em 1100 cm⁻¹ diminuiu, denotando que estes grupos foram ligados aos grupos do glutaraldeído, formando uma ligação característica, imina (N=C). Não foram observadas bandas entre 1700-1750 cm⁻¹, características de grupos aldeído, sugerindo que estes não estão presentes sem reagir. Ou seja, aparentemente, os grupos aldeído reagiram para a formação do material reticulado. Os demais assinalamentos observados nos espectros são similares aos encontrados na literatura^[18].

Estudos de degradação do corante Azul QR-19

Antes da aplicação da matriz quitosana/ferro nos processos fotoquímicos, foi realizada a otimização das variáveis pH (de 3 a 5), massa de esferas (de 0,5 a 1g) de quitosana/ferro e concentração

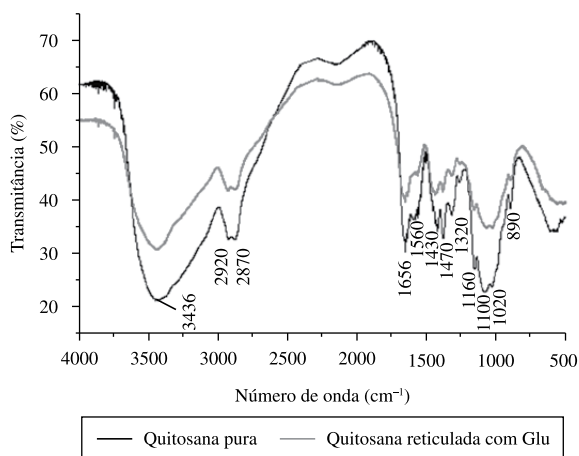


Figura 3. Espectros de absorção na região do infravermelho da amostra de quitosana pura e quitosana reticulada com glutaraldeído (Glu).

de peróxido de hidrogênio (de 25 a 100 mg.L⁻¹) no processo de degradação do corante Azul QR-19 utilizando as esferas de quitosana/Fe preparadas neste trabalho. A otimização das variáveis foi realizada através de planejamento fatorial 2³ com ponto central. Neste caso, a resposta foi a porcentagem de descoloração do corante Azul Qr-19 (na concentração de 50 mg.L⁻¹) em 15 minutos de tratamento pelo processo foto-Fenton utilizando luz artificial. O planejamento estabelecido revelou as melhores condições para os estudos de degradação: pH = 5; massa de esferas: 1 g e concentração de H₂O₂:100 mg.L⁻¹.

Processo foto-Fenton utilizando luz artificial

A avaliação da degradação do corante Azul QR 19 empregando o processo foto-Fenton, com luz artificial é ilustrada na Figura 4. É possível observar que, em 180 minutos, a cor reduziu em 90%, a área espectral reduziu 60% e o teor de COT reduziu, aproximadamente, 80%. Para este sistema, 90% do peróxido foram consumidos em 60 minutos, necessitando de uma nova adição a partir deste tempo, para o devido seguimento no processo degradativo.

Processo foto-Fenton utilizando luz solar

O processo conduzido com a aplicação da radiação solar foi realizado nas mesmas condições experimentais otimizadas para o processo com radiação artificial, já descritas. Os parâmetros monitorados podem ser acompanhados pela inspeção da Figura 5.

Foi observado que uma descoloração completa (100% de redução da cor) em 120 minutos, com redução da área espectral e do teor de COT de aproximadamente 70%. O consumo de peróxido de hidrogênio foi de 90% em 60 minutos, sendo necessária uma nova adição neste tempo. Paralelamente, neste experimento, a temperatura foi monitorada durante todo o processo, tendo sido obtido um valor médio foi de 42 °C. Adicionalmente, o fluxo fotônico da radiação UVa (300-400 nm) também foi avaliado permanentemente, obtendo-se um valor médio de 41 W.m².

Em ambos os processos, o monitoramento espectroscópico permitiu verificar um rápido decaimento do sinal espectral centrado em 592 nm, processo que foi sucedido por uma significativa redução do sinal espectral na região do ultravioleta (200-350 nm). Em geral, este comportamento é compatível com a quebra preliminar das ligações associadas ao grupo cromóforo, com formação de fragmentos aromáticos de caráter fenólico, os quais são

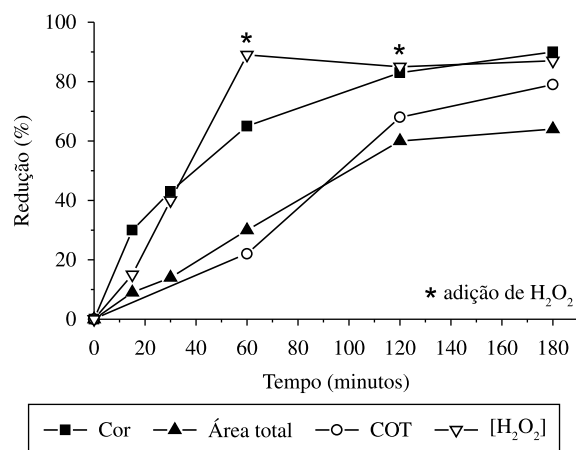


Figura 4. Acompanhamento da degradação do corante Azul QR 19 em solução (50 mg.L⁻¹) pelo processo foto-Fenton com luz artificial, na temperatura ambiente. (Variáveis: redução da cor; da área espectral total; do carbono orgânico total e da concentração de peróxido de hidrogênio).

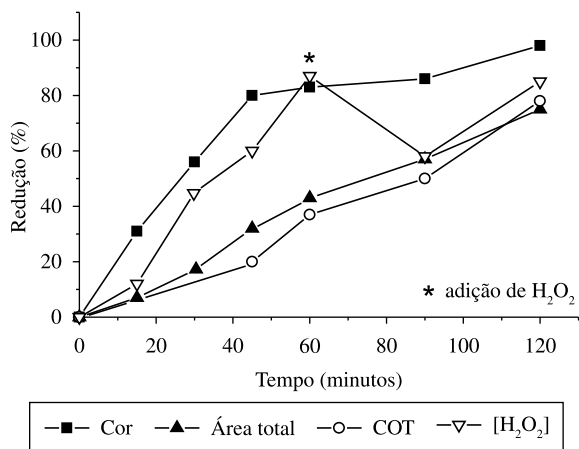


Figura 5. Acompanhamento da degradação do corante Azul QR 19 em solução (50 mg.L^{-1}) pelo processo foto-Fenton com luz solar, na temperatura ambiente. (Variáveis: redução da cor; da área espectral total; do carbono orgânico total e da concentração de peróxido de hidrogênio).

posteriormente degradadas, com formação de ácidos carboxílicos de cadeia curta, tipicamente ácido oxálico e acético^[19].

Comparando os comportamentos mostrados nas Figuras 4 e 5 é possível observar que o processo no qual foi empregada a luz solar se mostrou mais eficiente. Este fato pode ser justificado considerando o aumento natural de temperatura, que influencia diretamente os processos degradativos de natureza semelhante.

A concentração de ferro em solução foi determinada antes e após os processos com luz artificial e solar para avaliar a possibilidade de remoção do ferro de dentro das cavidades do polímero. Foi determinado que a concentração do íon na solução ficou abaixo do nível inferior da curva analítica que corresponde a $0,4 \text{ mg.L}^{-1}$, indicando que o ferro permaneceu retido nas esferas após o uso, possibilitando a reutilização das mesmas.

Conclusões

Foram obtidas, eficientemente, esferas de quitosana com tamanho regular e estabilidade em solução aquosa. A reação com o glutaraldeído e o processo para a adsorção do ferro foram conduzidos com êxito, sendo que o sistema foi empregado nos processos foto-Fenton para a degradação do corante Azul QR 19. O uso do ferro imobilizado na quitosana permitiu o uso de pH mais elevado, sem a ocorrência de precipitação de hidróxido de ferro. Nos processos oxidativos, o uso da luz solar se mostrou mais eficiente do que a artificial, indicando que esta pode ser uma alternativa excelente, que pode reduzir custos para o tratamento de efluente têxtil, aumentando a viabilidade do processo proposto.

Agradecimentos

Universidade Federal do Paraná; CNPq e CAPES.

Referências Bibliográficas

- Pinheiro, H. M.; Tourand, E. & Thomas. - Dyes and Pigments, **61**, p.121 (2004).
- Ozturk, A. & Abdullah, M. I. - Sci. Total Environ., **358**, p.137 (2006).
- Pérez, M.; Torrades, F.; Domenech, X. & Peral, J. - Water Res., **36**, p.2703 (2002).
- Wu, K.; Xie, Y.; Zhao, J. & Hidaka, H. - J. Mol. Catal. A: Chem., **144**, p.77 (1999).
- Ghaly, M. Y.; Hartel, G.; Mayer, R. & Haseneder, R. - Waste Management, **21**, p.41 (2001).
- Malato, S.; Blanco, J.; Vidal, A.; Alarcón, D.; Maldonado, M. I.; Cáceres, J. & Gunjak, W. - Solar Energy, **75**, p.329 (2003).
- Kositz, M. et al. - Solar Energy, **77**, p.59 (2004).
- Neyens, E. & Baeyens, J. - J. of Hazardous Materials, **98**, p.33 (2003).
- Lu, M. C. - Chemosphere, **40**, p.125 (2000).
- Martínez, F.; Calleja, G.; Melero, J. A. & Molina, R. - Appl. Catal., B, **60**, p.181 (2005).
- Guibal, E. - Prog. Polym. Sci., **30**, p.71 (2005).
- Monteiro Júnior, O. A. C. & Airoidi, J. - Int. J. Biol. Macromol., **26**, p.119 (1999).
- Duarte, M. L.; Ferreira, M. C.; Marvão, M. R. & Rocha, J. - Int. J. Biol. Macromol., **28**, p.359 (2001).
- Oliveira, M. C.; Nogueira, R. F. P. & Neto, J. A. G. - Quím. Nova, **24**, p.188 (2001).
- APHA - American Public Health Association. - "Standard Methods for the examination of water and wastewater", Washington, DC (1995).
- Nieto, J. M.; Peniche, C. C. & Del Bosque, J. Carbohydr. - Polym., **18**, p.221 (1992).
- Canella, K. M. N. C. & Garcia, R. B. Quím. Nova, **24**, p.13 (2001).
- Torres, M. A.; Vieira, R. S.; Beppu, M. M. & Santana, C. C. - Polímeros, **15**, p.306 (2005).
- He, Z.; Lin, L.; Song, S.; Xia, M.; XU, L.; Ying, H. & Chen, J. - Separ. and Purif. Technol., **62**, p.376 (2008).

Enviado: 17/09/09

Reenviado: 05/03/10

Aceito: 09/03/10

DOI: 10.1590/S0104-14282010005000035