

IMOBILIZAÇÃO DE FERRO (II) EM MATRIZ DE ALGINATO E SUA UTILIZAÇÃO NA DEGRADAÇÃO DE CORANTES TÊXTEIS POR PROCESSOS FENTON

Kely Viviane de Souza, Patricio Peralta-Zamora e Sônia Faria Zawadzki*

Departamento de Química, Universidade Federal do Paraná, CP 19081, 81531-990 Curitiba - PR, Brasil

Recebido em 26/7/07; aceito em 14/11/07; publicado na web em 8/7/08

IMMOBILIZATION OF IRON (II) IN ALGINATE MATRIX AND ITS USE IN TEXTILE DYE DEGRADATION BY FENTON PROCESSES. In this work Fenton and photo-Fenton processes for textile dye degradation were investigated using iron (II) immobilized in alginate spheres. Photomicrographs obtained by scanning electron microscopy showed an irregular and porous surface with a homogeneous distribution of iron. The Fenton process was used to evaluate the degradation efficiency of reactive dyes and this procedure showed a low degradation effect. The association of artificial visible light or solar radiation in the Fenton process (foto-Fenton process) showed degradation ratios of 70 and 80% respectively in 45 min. It was also observed that the iron-alginate matrix can be reused.

Keywords: Fenton process; immobilized iron; alginate.

INTRODUÇÃO

Dentro do contexto do controle da poluição ambiental, a eliminação de substâncias químicas tóxicas presentes nos efluentes de produção se apresenta como um dos fatores mais importantes, o que faz com que o estudo de alternativas de tratamento eficientes e de baixo custo seja uma premente necessidade.

Dentre as várias fontes de contaminação dos recursos hídricos é possível destacar o setor industrial, em razão do elevado consumo de água e da conseqüente geração de grandes volumes de resíduos.¹ Dentro deste contexto, as indústrias têxteis ocupam um lugar de destaque, uma vez que, dependendo do processo e do equipamento utilizado, da qualidade do produto final e do tipo de fibra beneficiada, o consumo de água alcança valores entre 25 e 250 m³ por tonelada de produto.^{2,3}

Uma das grandes dificuldades enfrentadas por este tipo de indústria está centrada no controle e na remoção de corantes presentes nas águas residuárias.

Além de provocar problemas estéticos, a descarga de corantes em corpos aquáticos pode causar importante impacto ambiental, principalmente em função da sua interferência nos processos fotossintéticos naturais.^{4,6} A maior preocupação, entretanto, está relacionada com a descarga de resíduos contendo corantes azo, os quais podem ser biotransformados no ambiente, gerando produtos de elevado poder carcinogênico e mutagênico.⁴

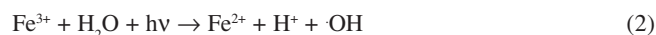
Pelos motivos antes salientados, o tratamento de resíduos aquosos contendo corantes deve ser encarado como prioridade. Infelizmente, grande parte das rotinas de tratamento utilizadas pela indústria apresenta eficiência reduzida,^{4,7} o que faz com que o estudo de novas alternativas de tratamento se torne cada vez mais necessário.

Processos oxidativos avançados (POA's), fundamentados na geração de radicais hidroxila, têm se mostrado promissores, pois são capazes de oxidar uma grande classe de compostos de difícil degradação.⁸ Dentre os POA's, o processo Fenton tem sido amplamente utilizado, devido ao baixo custo, ausência de toxicidade dos

reagentes (H₂O₂ e Fe), além da simplicidade operacional.^{8,9}

O processo Fenton foi descrito pela primeira vez em 1894 e caracteriza-se pela reação entre Fe²⁺ e H₂O₂ (Equação 1). O processo também pode ocorrer na presença de Fe³⁺, sendo denominado de sistema *like-Fenton*.¹⁰⁻¹²

É mencionado na literatura corrente que o processo promove uma eficiente degradação de muitos poluentes de relevância ambiental, porém esta eficiência pode ser significativamente melhorada se o sistema for assistido por uma fonte de radiação ultravioleta (UV) ou visível (Vis), denominado de sistema foto-Fenton (Equação 2).^{10,13,14}



Neste último, a fotorredução dos íons férricos leva à regeneração dos íons ferrosos, o que permite fechar um ciclo catalítico com formação de dois radicais hidroxila por mol de peróxido decomposto inicialmente.¹⁴⁻¹⁶ Uma das principais vantagens do sistema Fenton fotoassistido está representada pela possibilidade da utilização de fontes de radiação menos energéticas, sem perda da eficiência. Um grande avanço é a utilização de luz solar como fonte de radiação com elevada eficiência na degradação,^{3,14,17-19} o que confere uma alta potencialidade de aplicação em sistemas contínuos de tratamento com redução de custo.

Uma desvantagem apresentada pelos sistemas mencionados consiste na necessidade de condições ácidas (pH < 3), de maneira a evitar a precipitação de óxidos férricos hidratados. Este inconveniente promove a necessidade da remoção de consideráveis quantidades de lodo após o tratamento.^{20,21} Em função disso, a proposta do presente trabalho consiste na utilização de uma forma imobilizada de íons ferrosos em matriz de alginato para a degradação de corantes têxteis. Algumas características, como estabilidade em solução aquosa e a possibilidade de imobilização do Fe²⁺ em temperaturas moderadas sem a participação de solventes orgânicos,²² fazem do alginato uma matriz de interesse para a aplicação em processos fotoquímicos, como o aplicado neste trabalho.

*e-mail: zawadzki@quimica.ufpr.br

PARTE EXPERIMENTAL

Reagentes

Alginato de sódio (Vetec), sulfato ferroso ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) (Isifar), H_2O_2 (solução aquosa 50% v/v, Peróxidos do Brasil) foram utilizados sem tratamento prévio. Outros reagentes (ácidos, bases e sais) foram de grau analítico PA. Corantes reativos: azul 19 (C.I. 61200; $\lambda_{\text{máx.}} = 592 \text{ nm}$), amarelo 2 (C.I. 18972; $\lambda_{\text{máx.}} = 404 \text{ nm}$), laranja 16 (C.I. 17757; $\lambda_{\text{máx.}} = 388 \text{ nm}$) e preto 5 (C.I. 20505; $\lambda_{\text{máx.}} = 597 \text{ nm}$) da Aldrich, foram utilizados em solução aquosa (50 mg L^{-1}).

Esferas de alginato de ferro: preparação e caracterização

Uma solução aquosa de alginato de sódio 3% m/m foi gotejada com o auxílio de uma bomba peristáltica sobre uma solução aquosa de CaCl_2 ($0,1 \text{ mol L}^{-1}$) sendo obtidas esferas de alginato de cálcio. Estas foram colocadas em solução aquosa de FeSO_4 ($0,1 \text{ mol L}^{-1}$) e mantidas em contato durante 15 dias sob refrigeração. Nesta etapa os íons Fe^{2+} foram imobilizados nas esferas através de um processo de troca iônica, tendo sido obtidas esferas de alginato de ferro.

A caracterização foi realizada por microscopia eletrônica de varredura (MEV) a qual foi executada no Centro de Microscopia Eletrônica da UFPR utilizando microscópio Jeol (modelo JSM 6360 LV). Para este ensaio, as amostras foram colocadas em suporte metálico com o auxílio de fitas adesivas de cobre. Também foi executada a análise de espectroscopia de fluorescência de raios-X das amostras secas para a quantificação do Fe imobilizado nas esferas de alginato, a qual foi realizada no Instituto de Química da UNICAMP, em equipamento Shimadzu-EDX 700.

Processos fotoquímicos

Para os sistemas Fenton e Foto-Fenton, foi utilizado um reator fotoquímico convencional de bancada, de 250 mL de capacidade, equipado com agitação magnética. Para o segundo processo citado, foi utilizado sistema de refrigeração com água e fonte de radiação, fornecida por uma lâmpada a vapor de mercúrio (125 W), inserida na solução por meio de um bulbo de vidro pyrex (radiação artificial).

O sistema utilizando luz solar foi realizado na cidade de Curitiba (latitude $25^{\circ}25' \text{ N}$ e longitude $49^{\circ}16' \text{ E}$) em dias ensolarados do verão. Para este estudo foi utilizado o reator sobre um coletor parabólico revestido com alumínio.

As intensidades da luz artificial e solar foram medidas com o auxílio de um radiômetro cosmo Lux[®]-Uvatest 3000.

Caracterização actinométrica dos reatores

O fluxo fotônico dos reatores foi determinado por actinometria, sendo que 300 mL de uma solução de $0,02 \text{ mol L}^{-1}$ de uranila ($\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) e $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de ácido oxálico foram irradiados por 240 min. Aliquotas foram retiradas em intervalos regulares e estas foram tituladas com permanganato de potássio $0,01 \text{ mol L}^{-1}$.

Controle analítico

Espectroscopia UV-Vis: realizada em espectrofotômetro Shimadzu (2410 PC), utilizando cubetas de quartzo com 1 cm de caminho ótico; peróxido de hidrogênio residual: determinado por espectroscopia, utilizando metodologia modificada a partir de procedimentos descritos na literatura;²³ determinação de Fe^{n+} : realizada *via* espectroscopia UV-Vis, utilizando metodologia fundamen-

tada na reação de complexação entre Fe^{2+} e o-fenantrolina;²⁴ determinação de carbono orgânico total (COT): realizada em equipamento Shimadzu TOC-VCPH, fundamentado na oxidação catalítica em elevadas temperaturas e determinação de CO_2 por espectroscopia infravermelho.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Matriz de alginato de sódio

O alginato de sódio é um polímero extraído de algas marinhas, constituído por várias unidades de sais dos ácidos β -D-manurônico e α -L-gulurônico, unidas por ligações glicosídicas²⁵ (Figura 1). Apresenta cadeias lineares solúveis em meio aquoso. O contato com íons metálicos divalentes como o Ca^{2+} promove a ligação entre as cadeias lineares, formando uma estrutura tridimensional gelatinosa insolúvel na forma de esferas.^{22,26,27}

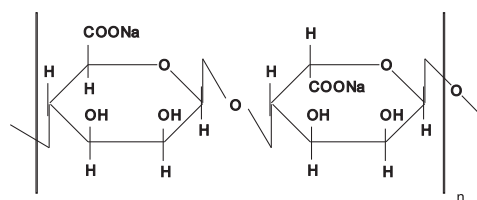


Figura 1. Estrutura química do alginato de sódio

A gelação e a interligação das cadeias do polímero são, principalmente, obtidas pela troca dos íons sódio do ácido gulurônico por cátions bivalentes (ligações cruzadas iônicas) e pelo empilhamento destes grupos gulurônicos para formar a estrutura característica.²² Dessa maneira, esferas de alginato de cálcio adsorvem, posteriormente, os íons férrico ou ferroso, através de um processo de troca iônica.

Por análise de fluorescência de raios-X, foi determinado um teor de 40 mg de Fe adsorvidos em 1 g de esfera.

Com o objetivo de melhor compreender e interpretar a morfologia superficial, bem como a interação dos íons Fe com a matriz de alginato foram realizadas análises por microscopia eletrônica de varredura (MEV) (Figura 2).

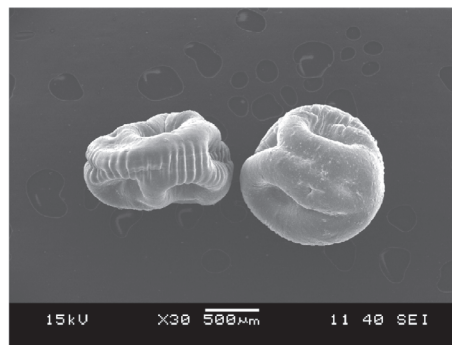


Figura 2. Microscopia eletrônica de varredura das esferas à base de alginato de ferro com aumento de 30X

Pela imagem, pode-se observar que as esferas de alginato de cálcio e de ferro apresentaram um tamanho regular ($1,5 \text{ mm}$ de diâmetro) com uma superfície bastante rugosa, com poros de diferentes diâmetros. Neste ensaio também foi obtido o mapeamento químico superficial das esferas de alginato de ferro, onde uma boa homogeneidade dos depósitos dos íons ferro por toda a superfície da esfera foi verificada.

O primeiro teste realizado com as esferas de alginato de ferro foi a capacidade de adsorção dos corantes por simples contato da solução dos mesmos com a matriz. Fazendo um acompanhamento espectrofotométrico na região UV-Vis durante 120 min de contato, foi possível verificar que não ocorreu nenhum processo de adsorção, uma vez que não houve mudanças espectrais comparando com os espectros originais dos corantes. Visualmente não foi observada nenhuma mudança na coloração das esferas.

Processos Fenton - estudos preliminares

É de conhecimento amplo que a eficiência dos processos Fenton e foto-Fenton é dependente de algumas variáveis operacionais, dentre as quais se destacam: pH; concentração de peróxido de hidrogênio e concentração de ferro.^{14,28} Por este motivo, o efeito de referidas variáveis foi avaliado por meio do planejamento fatorial 2³ com ponto central apresentado na Tabela 1. O estudo envolveu a degradação de uma solução aquosa do corante azul reativo 19 (50 mg L⁻¹) e sistema Fenton assistido por radiação artificial. Como resposta, foi utilizada a porcentagem de descoloração após 5 min de reação, parâmetro calculado a partir da redução do valor da absorvância registrada no comprimento de onda de máxima absorção apresentada pelo corante.

Tabela 1. Planejamento fatorial 2³ com ponto central para otimização dos processos fotoquímicos de degradação do corante azul reativo 19 (50 mg L⁻¹)

Variáveis	Nível (-)	Nível (•)	Nível (+)
pH	3	4	5
Massa (g)	0,5	0,75	1,0
[H ₂ O ₂] mg L ⁻¹	25	50	100

Experimento	Variáveis			% Descoloração
	pH	massa	[H ₂ O ₂]	
1	-	-	-	38
2	-	-	+	63
3	-	+	-	64
4	-	+	+	79
5	+	-	-	13
6	+	-	+	24
7	+	+	-	35
8	+	+	+	53
9	•	•	•	35

Efeitos principais:

pH: - 30 +/- 2

massa: 23 +/- 2

[H₂O₂]: 17 +/- 2

Efeitos de interação:

pH x massa: 2 +/- 2

[H₂O₂] x massa: -1 +/- 2

[H₂O₂] x pH: -3 +/- 2

pH x massa x [H₂O₂]: 4 +/- 2

Através dos resultados dos efeitos, foi possível verificar que as três variáveis isoladas apresentaram uma influência bastante significativa na eficiência do processo, sendo que as condições que apresentaram melhor resposta foram: massa de esferas: 1 g, pH: 3 e concentração de H₂O₂: 100 mg L⁻¹. Nestas condições, descolorações da ordem de 80% foram observadas em apenas 5 min de reação.

Em função destes resultados, as condições acima descritas foram utilizadas em todos os experimentos subsequentes.

Degradação do corante azul reativo 19 por processo Fenton

De acordo com os resultados obtidos pelo processo Fenton é

possível confirmar a baixa eficiência de degradação dos sistemas não assistidos por radiação. A área total do espectro, compreendida entre 190 e 820 nm, foi reduzida em apenas 10% e a evolução do teor de COT indica mineralização inexpressiva. Adicionalmente, o monitoramento de peróxido residual indicou um consumo da ordem de 30% nos primeiros 60 min de reação e uma estabilização a partir deste tempo. Trata-se de uma clara evidência de esgotamento das formas ferrosas e predominância de formas férricas, menos reativas.

Degradação do corante azul reativo 19 por processo foto-Fenton (radiação artificial)

Aplicando o processo foto-Fenton assistido por radiação artificial, foram obtidos os resultados apresentados na Figura 3. Trabalhando em pH 3, foi observada uma redução praticamente completa da área espectral compreendida entre 190 e 820 nm, em tempos de reação de 120 min. A mineralização apresentou-se um pouco menos favorável, com redução no teor de COT da ordem de 70%, em 45 min de reação. Por sua vez, o peróxido de hidrogênio foi consumido de forma quase completa nos primeiros 30 min de reação, o que obrigou à utilização de um esquema de quatro adições sucessivas.

Com o objetivo de verificar a potencialidade da forma imobilizada de ferro, principalmente em relação às limitações de pH, o processo foi aplicado em pH 5. Estes resultados demonstram a eficiente degradação do corante modelo, registrando um comportamento muito similar ao sistema operado em pH 3 (Figura 3). Trata-se de um antecedente de extrema relevância, uma vez que atesta a capacidade do sistema imobilizado, em relação à ampliação da faixa operacional de pH.

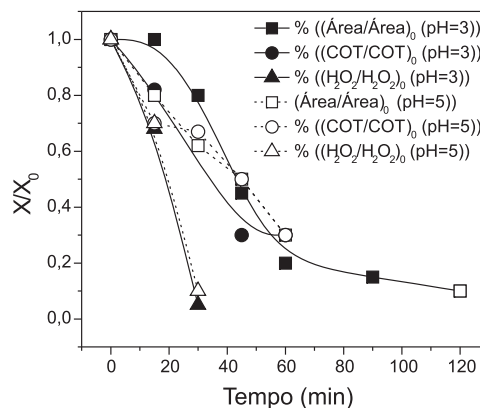


Figura 3. Evolução da área espectral, do teor de carbono orgânico total (COT) e da concentração de H₂O₂ durante a degradação do corante azul reativo 19 (50 mg L⁻¹) pelo processo foto-Fenton assistido por radiação artificial aplicado em pH 3 e pH 5

Degradação do corante azul reativo 19 por processo foto-Fenton (radiação solar)

Nos últimos anos, a degradação de substratos de relevância ambiental por processos oxidativos avançados tem sido extensivamente estudada, com resultados altamente promissores. Infelizmente, estes estudos também permitiram constatar o elevado custo de tratamento, principalmente quando se utilizam fontes artificiais de radiação. Deste ponto de vista, a exploração da radiação solar se apresenta extremamente conveniente, fato que tem motivado a realização de inúmeras pesquisas.^{3,19,29,30}

Considerando a abundância da radiação solar em países tropicais como o Brasil, o uso do processo foto-Fenton assistido por este tipo de radiação mostra-se bastante promissor, não apenas em função da redução de custos operacionais, mas principalmente por representar uma tecnologia sustentável que adere às novas diretrizes ambientais.

O primeiro reator solar em escala de engenharia para tratamento de água foi desenvolvido nos Estados Unidos no final da década de 80.³¹ Em função dos excelentes resultados citados na literatura com relação à utilização da luz solar em processos fotoquímicos,^{19,32} ensaios preliminares de degradação foram conduzidos na presença da radiação solar. Os ensaios foram realizados no mês de março, em dias ensolarados e no período compreendido entre 10:30 e 12:00 h.

Os resultados apresentados na Figura 4 indicam uma completa descoloração do corante modelo em 30 min de tratamento, o que se manifesta como eliminação praticamente completa do sinal espectral centrado em 592 nm. Em 45 min, a banda característica dos grupos aromáticos, centrada entre 200 e 300 nm, também é removida em uma grande extensão, o que indica avançados graus de degradação do corante. Após o último tempo de monitoramento (45 min), um pequeno sinal residual pôde ser visualizado na região ultravioleta, sinal este que caracteriza a absorção de ferro em solução. Neste caso, uma concentração de ferro solúvel da ordem de 7 mg L⁻¹ foi quantificada.

Os resultados demonstram uma redução da área espectral e uma mineralização da ordem de 80% (redução no teor de COT) para os maiores tempos de tratamento praticados. Novamente, o consumo de H₂O₂ ocorreu de maneira muito rápida, o que obrigou à utilização de um sistema de 3 adições sucessivas.

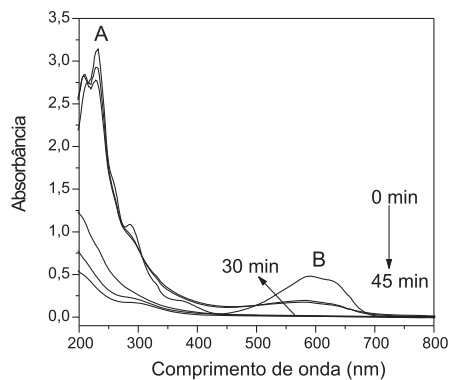


Figura 4. Monitoramento espectrofotométrico durante a degradação do corante azul reativo 19 (50 mg L⁻¹) pelo processo foto-Fenton assistido por radiação solar aplicado em pH 5

Degradação de mistura de corantes por processo foto-Fenton (radiação solar)

Depois de avaliar a eficiência do processo na degradação do corante modelo, foi avaliado o comportamento do método quando aplicado a uma mistura de corantes. Este estudo, que visa uma maior aproximação às condições de um efluente real, foi desenvolvido com os corantes azul reativo 19, amarelo reativo 2, laranja reativo 16 e preto reativo 5, em uma concentração total de 50 mg L⁻¹.

Os resultados apresentados na Figura 5 atestam a completa descoloração da amostra, em tempos de tratamento da ordem de 30 min. O completo desaparecimento da banda característica de espécies aromáticas foi conseguido em tempos maiores (90 min),

fato que demonstra a maior complexidade desta mistura de substratos. Em função da persistência de sinais espectrais em tempos de 90 min, o tratamento fotoquímico deveria ser prolongado. Infelizmente, no local em que os ensaios foram realizados é extremamente difícil observar constância na fluência da radiação, em razão da presença de nuvens. De maneira geral, dias ensolarados permitem uma fluência de radiação UV-A da ordem de 40 W m⁻², enquanto que a passagem de nuvens provoca diminuições até valores inferiores a 10 W m⁻².

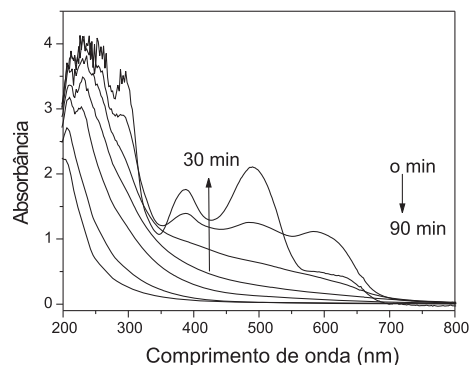


Figura 5. Monitoramento espectrofotométrico durante a degradação da mistura de corantes (Azul 19, Preto 5, Laranja 16 e Amarelo 2 (50 mg L⁻¹), pelo processo foto-Fenton assistido por radiação solar aplicado em pH 5

Nestas condições de trabalho, reduções de 80% foram observadas na área espectral das amostras, enquanto que a redução do COT alcançou valores máximos da ordem de 40%. Este comportamento já era esperado, em razão da incompleta remoção dos sinais espectrais registrados na região ultravioleta. O H₂O₂ foi consumido em uma grande extensão nos primeiros 45 min de tratamento, o que fez necessária uma segunda adição de H₂O₂ complementar.

O teor de ferro solúvel foi monitorado em todos os processos, tendo sido obtidos os resultados apresentados na Tabela 2. Enquanto no processo Fenton a concentração de espécies solúveis se manteve baixa em todos os tempos monitorados, foi observado que, nos processos assistidos por radiação, o teor de ferro (II) aumentou nos primeiros momentos da reação, diminuindo posteriormente. Com relação a este comportamento, duas observações relevantes merecem atenção. A primeira indica que, em nenhum momento do tratamento, a concentração de ferro solúvel ultrapassou o valor máximo permitido pela legislação para descarte de resíduos (15 mg L⁻¹, Resolução CONAMA 357/2005), enquanto que a segunda sugere um interessante potencial de reuso do material proposto neste estudo.

Tabela 2. Evolução da concentração de ferro solúvel durante aplicação dos processos em estudo

Tempo (min)	Fenton		Processos Foto-Fenton (luz artificial)		Foto-Fenton (luz solar)	
	[Fe ²⁺] mg L ⁻¹	[Fe ³⁺] mg L ⁻¹	[Fe ²⁺] mg L ⁻¹	[Fe ³⁺] mg L ⁻¹	[Fe ²⁺] mg L ⁻¹	[Fe ³⁺] mg L ⁻¹
15	0,6	0,5	0,5	0,2	3,5	1,3
30	0,6	0,7	3,3	0,2	6,7	7,6
60	0,7	0,3	12,9	1,4	ND	ND
90	0,7	0,5	0,6	3,3	-	-
120	0,8	0,8	0,5	2,6	-	-

ND= não determinado

Avaliação cinética dos processos de degradação

Uma comparação quantitativa entre os processos de melhor desempenho pode ser realizada através da avaliação das constantes de velocidade. Geralmente, os processos de degradação fotocatalíticos seguem a expressão cinética de Langmuir-Hinshelwood, obedecendo a uma cinética de pseudo primeira ordem,³³ na qual a relação entre $\ln(C/C_0)$ e tempo é aproximadamente linear. Deste modo, a constante k pode ser calculada de acordo com a Equação 3:³⁴

$$\ln(C/C_0) = -kt \quad (3)$$

sendo que C e C_0 correspondem às concentrações inicial e final do corante modelo, respectivamente; k à constante de velocidade de pseudo primeira ordem e t ao tempo de tratamento.

Além da constante cinética, foi possível calcular o tempo de meia vida ($t_{1/2}$) para cada um dos processos, parâmetro que expressa o tempo necessário para que a concentração da espécie considerada diminua à metade do seu valor inicial. Considerando o processo como de pseudo primeira ordem, tem-se que:

$$t_{1/2} = \ln 2 / k \quad (4)$$

Para o processo Fenton assistido por radiação artificial, foi calculada uma constante de velocidade de $0,063 \text{ min}^{-1}$, o que implica um tempo de meia vida de aproximadamente 11 min. O processo assistido por radiação solar mostrou-se mais eficiente, apresentando uma constante de velocidade de $0,10 \text{ min}^{-1}$ e um tempo de meia vida de cerca de 7 min. A maior eficiência do processo assistido por radiação solar já era esperada, em razão do maior rendimento fotônico observado. Enquanto o sistema operado com radiação artificial apresentou um rendimento fotônico de aproximadamente $7 \times 10^7 \text{ E s}^{-1}$, o sistema assistido por radiação solar apresentou valores de cerca de $1 \times 10^5 \text{ E s}^{-1}$.

A maior eficiência de processos assistidos por radiação solar já foi relatada por Torrades,¹⁹ que estudou a degradação de corantes têxteis por processos Fenton homogêneos. Em geral, tem sido relatado na literatura que a maior eficiência observada é devida ao fato da energia solar, que além de participar como fonte de fótons, age como fonte de calor, o que tende a aumentar a atividade do sistema.³⁵

CONCLUSÕES

A matriz de alginato mostrou-se apropriada para a aplicação em sistemas foto Fenton, considerando a sua estabilidade em solução aquosa e sua boa capacidade para a imobilização de espécies ferrosas.

O processo foto Fenton fundamentado no uso de formas ferrosas imobilizadas mostrou-se eficiente, promovendo não apenas a descoloração dos substratos em estudo, os corantes, mas também a mineralização dos mesmos.

A aplicação do sistema Fe-alginato permitiu a utilização do processo fotoquímico em valores de pH acima dos usuais (pH 5,0), sem ter sido observada qualquer deposição de derivados de ferro no meio nem tampouco a adsorção dos corantes pela matriz polimérica.

Os resultados sugerem a possibilidade de reuso do material desenvolvido, o que, junto com a economia representada pelo uso de radiação solar, representa importantes vantagens de caráter econômico e ambiental.

AGRADECIMENTOS

Departamento de Química/UFPR; Centro de Microscopia Eletrônica/UFPR; CAPES e CNPq.

REFERÊNCIAS

- Colpini, L. M. S.; Alves, H. J.; Santos, O. A. A.; Costa, C. M. M.; *Dyes Pigm.* **2008**, *76*, 525.
- Robinson, T.; McMullan, G.; Marchant, R.; Nigam, P.; *Bioresour. Technol.* **2001**, *77*, 247.
- Chacón, J. M.; Leal, M. T.; Sánchez, M.; Bandala, E. R.; *Dyes Pigm.* **2006**, *69*, 144.
- Oztürk, A.; Abdullah, M. I.; *Sci. Total Environ.* **2006**, *358*, 137.
- Asad, S.; Amoozegar, M. A.; Pourbabae, A. A.; Sarbolouki, M. N.; Dastgheib, S. M. M.; *Bioresour. Technol.* **2007**, *98*, 2082.
- Ong, S. T.; Lee, C. K.; Zainal, Z.; *Bioresour. Technol.* **2007**, *98*, 2792.
- Kunz, A.; Zamora, P. P.; Moraes, S.G.; Durán, N.; *Quim. Nova* **2002**, *25*, 78.
- Alaton-Arslan, I.; Gursoy, B. H.; Schmidt, J-E.; *Dyes Pigm.* **2008**, *78*, 117.
- Azbar, N.; Yonar, T.; Kestioglu, K.; *Chemosphere* **2004**, *55*, 35.
- Xie, Y.; Chen, F.; He, J.; Zhao, J.; Wong, H.; *J. Photochem. Photobiol., A* **2000**, *136*, 235.
- Chu, W.; Kwan, C. Y.; Chan, K. H.; Kam, S. K.; *J. Hazard. Mater.* **2005**, *121*, 119.
- Hsueh, C. I.; Huang, Y. H.; Wang, C. C.; Chen, C. Y.; *Chemosphere* **2005**, *58*, 1409.
- Freire, R. S.; Pelegrini, R.; Kubota, L. T.; Durán, N.; Zamora, P. P.; *Quim. Nova* **2000**, *23*, 504.
- Nogueira, R. F. P.; Trovó, A. G.; Silva, M. R. A.; Villa, R. D.; *Quim. Nova* **2007**, *30*, 400.
- Utset, B.; Garcia, J.; Casado, J.; Domènech, X.; Peral, J.; *Chemosphere* **2000**, *41*, 1187.
- Laat, J.; Gallard, H.; Ancelin, S.; Legube, B.; *Chemosphere* **1999**, *39*, 2693.
- Kositzki, M.; Antoniadis, A.; Poullos, I.; Kiridis, I.; Malato, S.; *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **2004**, *77*, 591.
- Gernjak, W.; Fuerhacker, M.; Fernández-Ibañez, P.; Blanco, J.; Malato, S.; *Appl. Catal., B* **2006**, *64*, 121.
- Torrades, F.; Garcia-Montañón, J.; Garcia-Hortal, J. A.; Domenech, X.; Peral, J.; *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **2004**, *77*, 573.
- Feng, J.; Hu, X.; Yue, P.L.; Zhu, H.Y.; Lu, G. Q.; *Water Res.* **2003**, *37*, 3776.
- Neyens, E.; Baeyens, E.; *J. Hazard. Mater.* **2003**, *98*, 33.
- Gombotz, W. R.; Wee, S. F.; *Adv. Drug Delivery Rev.* **1998**, *31*, 267.
- Nogueira, R. F. P.; Oliveira, M. C. Parterlini, W. C.; *Talanta* **2005**, *66*, 86.
- Harris, D. C.; *Análise Química Quantitativa*, 5ª ed., LTC: Rio de Janeiro, 2001.
- Mofidi, N.; Aghai-Moghadam, M.; Sarbolouki, M. N.; *Process Biochem.* **2000**, *35*, 885.
- Min, J. H.; Hering, J. G.; *Water Res.* **1998**, *32*, 1544.
- Ertesvag, H.; Valla, S.; *Polym. Degrad. Stab.* **1998**, *59*, 85.
- Jeong, J.; Yoon, J.; *Water Res.* **2005**, *39*, 2893.
- Malato, S.; Sánchez-Pérez, J. A.; Maldonado, M. I.; Gassó, R.; *Catal. Today* **2007**, *129*, 69.
- Durán, A.; Monteagudo, J. M.; Amores, E.; *Appl. Catal., B* **2008**, *80*, 42.
- Sirtori, C.; *Dissertação de Mestrado*, Universidade Federal do Paraná, Brasil, 2006.
- Malato, S.; Blanco, J.; Vidal, A.; Alarcón, D.; Maldonado, M. I.; C_Aceres, J.; Gernjak, W.; *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **2003**, *75*, 329.
- Sirtori, C.; Altwater, P. K.; Freitas, A. M.; Peralta-Zamora, P.; *J. Hazard. Mater.* **2006**, *129*, 110.
- Tryba, B.; Morawski, A. W.; Inagaki, M.; Toyoda, M.; *Appl. Catal., B* **2006**, *63*, 215.
- Lee, C.; Yoon, J.; *Chemosphere* **2004**, *56*, 923.