

DEGRADAÇÃO FOTOCATALÍTICA DE TARTRAZINA COM TiO₂ IMOBILIZADO EM ESFERAS DE ALGINATO

Ithiara Dalponte*, Alvaro Luiz Mathias, Regina Maria Matos Jorge e Regina Weinschutz

Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal do Paraná, 81531-980 Curitiba – PR, Brasil

Recebido em 28/02/2016; aceito em 13/06/2016; publicado na web em 09/08/2016

PHOTOCATALYTIC DEGRADATION OF TARTRAZINE WITH IMMOBILIZED TiO₂ IN ALGINATE BEADS. The potential of heterogeneous photocatalysis using TiO₂ immobilized in alginate beads was evaluated for the degradation of tartrazine yellow azo dye. The treatment was performed under the action of a high-pressure mercury vapor lamp of 125 W and the degradation performance was investigated with the absorbance supplied by a photocolimeter. Alginate beads with TiO₂ were prepared and the catalyst was quantified by thermogravimetric analysis (TG) and characterized by scanning electron microscopy (SEM) with energy-dispersive X-ray spectroscopy (EDS) and specific area analysis (BET). The immobilization was performed as a very simple and reproducible technique. The bead diameter was approximately 1 mm and its surface presented a homogeneous dispersion of catalytic sites containing about 1-2% (w/w) of TiO₂. The TiO₂/alginate beads presented low density and can be easier separated than the TiO₂ dispersed from the reacting medium, remaining available to be reused in another batch. The dye degradation reached 30% after 120 minutes of irradiation, for the following conditions: alkaline pH (pH=9.0), 3 g of TiO₂/alginate beads and 20 mol L⁻¹ dye concentration.

Keywords: heterogeneous photocatalysis; calcium alginate; azo dye.

INTRODUÇÃO

O descarte de efluentes com alto índice de coloração leva a alterações na quantidade e qualidade da luz que penetra nas camadas mais profundas dos corpos hídricos, alterando as condições da biota aquática, diminuindo a transparência da água e a penetração da luz solar, o que pode afetar a atividade fotossintética e o regime de solubilidade dos gases, principalmente próximos às regiões de descarga.^{1,2} Devido ao alto grau de aromaticidade das moléculas de corantes e à sua alta estabilidade, os métodos de tratamento biológicos são ineficientes para a descoloração e degradação. Esta estrutura recalcitrante também inibe o metabolismo de certos microrganismos presentes no tratamento biológico.^{3,4} Logo, outras técnicas de tratamento físico-químico se fazem necessárias, tais como coagulação com agentes químicos, adsorção em carvão ativado, ultrafiltração, osmose reversa, remoção com uso de resinas de troca iônica, etc. Todavia, essas operações constituem técnicas não destrutivas, uma vez que transferem os compostos orgânicos da água para outra fase, causando então uma poluição secundária.⁵

Neste contexto, a fotocatalise heterogênea surge como uma tecnologia muito efetiva e limpa, e que tem se destacado para a eliminação definitiva de poluentes orgânicos tóxicos de efluentes, sendo capaz de promover a degradação total de inúmeros compostos orgânicos a dióxido de carbono, água e íons inorgânicos provenientes de heteroátomos.⁵⁻⁸ O dióxido de titânio está muito próximo de ser um catalisador ideal para o processo de fotooxidação, pois apresenta muitas vantagens: não é tóxico, tem baixo custo, é abundante, é de simples obtenção e é resistente a processos fotocorrosivos.^{5,7} No processo da fotocatalise, o TiO₂ promove a transferência de um elétron da banda de valência para a banda de condução na região UV-A ($\lambda = 320-400$ nm) e pode ser utilizado em temperatura ambiente, permanecendo estável após repetidos ciclos catalíticos.^{7,9,10-12} Muitos estudos registraram elevados percentuais de degradação ao aplicar a fotocatalise com o TiO₂ em suspensão para inúmeros compostos recalcitrantes, dentre os quais os corantes do tipo azo.^{4,12-16} Por outro lado, a limitação da implementação da fotocatalise em larga escala

está relacionada à separação e reuso do fotocatalisador após o tratamento do efluente. Em sistemas comerciais, é mais vantajoso utilizar reatores nos quais o TiO₂ esteja imobilizado, pois assim elimina-se a necessidade de recuperação do mesmo, o que é um problema sério devido ao pequeno tamanho dessas partículas. É possível que com a utilização de outros tipos de reatores, como os empacotados¹⁷ e os reatores tipo filme, esta eficiência possa ser aumentada, além de ser possível tratar um maior volume de efluente e operar em regime contínuo. Adicionalmente estudos promissores vêm sendo realizados para o desenvolvimento de catalisadores imobilizados em matrizes de baixa densidade,^{18,19} o que permite a flutuação do fotocatalisador mantendo-o na superfície do meio reacional, otimizando o contato das partículas de TiO₂ com a radiação UV e com o oxigênio dissolvido. Logo, o uso de fotocatalisadores inseridos em matrizes diversas tem sido uma prática muito estudada,¹⁷ como o uso de polímeros, por exemplo de alginato de cálcio, que vem sendo explorados como matrizes para imobilização do TiO₂.^{12,20-22} Derivado do ácido algínico, o alginato é um polissacarídeo extraído principalmente de algas marinhas marrons, pertencentes à classe *Phaeophyceae*.^{23,24} É um sal polimérico hidrossolúvel, pertencente a uma família de polissacarídeos lineares, que contém unidades dos ácidos β -D-manurônico (bloco M) e α -L-gulurônico (bloco G).²⁴ Uma propriedade importante do alginato é a habilidade de formar hidrogéis, o que permite o seu extenso uso em aplicações industriais.

Dentre os processos de confecção de esferas de alginato de cálcio está o processo por gelificação iônica que tem se revelado simples e de baixo custo.²⁵ O processo ocorre quando uma solução polimérica de alginato de sódio, contendo o material a ser nucleado é gotejada sobre uma solução catiônica. Na formação de esferas de alginato pelo método de gotejamento, o processo de formação do gel começa imediatamente após o contato da solução de alginato de sódio com a solução de cloreto de cálcio.^{26,27} As propriedades gelificantes do alginato são provenientes de ligação cooperativa dos cátions divalentes (Ca²⁺) localizados entre os blocos homopoliméricos de resíduos de guluronato ou blocos – G. Os íons cálcio ficam ocluídos dentro de cavidades eletronegativas, análogo à ovos em uma caixa de ovos, e desta semelhança surgiu o termo modelo “caixa de ovo” ou “egg-box”.²⁸ As interações iônicas entre os blocos guluronato e os íons

*e-mail: ithiaradalponte@gmail.com

cálcio conduzem à formação de um gel termoestável resistente cujas propriedades dependem largamente das características do polímero e do método de preparação.²⁷

Neste trabalho, o potencial de produção de esferas de alginato de cálcio contendo TiO₂ imobilizado foi avaliado quanto à factibilidade de produção, características morfológicas e ao seu poder de degradação do corante azo amarelo tartrazina (Tabela 1), também conhecido como amarelo FD&C n° 5 ou amarelo ácido 23 (C.I. 19140, C₁₆H₉N₄Na₃O₉S₂, peso molecular – 534,3 g mol⁻¹), extensamente utilizado na indústria de alimentos, cosmética e farmacêutica.²⁹

Tabela 1. Estrutura química do corante amarelo tartrazina

Nome	Estrutura química	$\lambda_{\text{máx}}$
Amarelo Tartrazina		426 nm

PARTE EXPERIMENTAL

Reagentes

Soluções de alginato de sódio a 3% (g g⁻¹) (GastronomyLab, Brasil) e de cloreto de cálcio 2% (g mL⁻¹) (GastronomyLab, Brasil) foram preparadas com água deionizada e utilizadas na confecção das esferas catalíticas. Nos ensaios de fotocatalise, a solução do corante alimentício comercial amarelo tartrazina (Duas Rodas, Brasil), sem purificação prévia, foi preparada em água deionizada a 20 μmol L⁻¹. O fotocatalisador utilizado foi o dióxido de titânio P-25 (Degussa, Alemanha) com 80% anatase (forma fotocatalítica ativa),³⁰ 20% rutilo e área BET de 50 m² g⁻¹.

Aparato experimental

Os estudos de degradação do corante foram conduzidos em compartimento fechado de madeira com dimensões de 50x50x85 cm em largura, comprimento e altura, respectivamente, e seu interior pintado de preto fosco. O reator constituído por um bquer de vidro de 250 mL foi equipado com agitador magnético a fim de manter uma agitação vigorosa para homogeneização do catalisador e oxigenação do meio reacional. A radiação ultravioleta foi produzida por uma lâmpada a vapor de mercúrio de alta pressão de 125 W HPL-N (Philips, Holanda), sem o bulbo protetor, disposta horizontalmente a uma distância de 20 cm da superfície da solução corante.

Imobilização do TiO₂ em esferas de alginato

As esferas de alginato contendo dióxido de titânio (alginato/TiO₂) foram preparadas por gotejamento pelo método de gelificação iônica.^{27,31,32} O TiO₂ P-25 foi adicionado à solução de alginato na proporção de 0,5 g para cada litro de solução e a mistura foi vigorosamente homogeneizada mediante agitação manual usando um bastão de vidro. O gel foi gotejado na solução de CaCl₂ mantida em temperatura ambiente de 25 °C (±2 °C), empregando-se uma seringa de 10 mL com agulha 22G. As esferas produzidas foram mantidas em solução de CaCl₂ sob agitação durante 1 h, de modo a minimizar a resistência à transferência de massa externa e evitar que elas permanecessem grudadas umas às outras.²⁷ Posteriormente, as esferas foram mantidas em repouso sob refrigeração a 8 °C na solução de CaCl₂ durante 24 h para maturação. Em seguida, foram

retiradas da solução, lavadas abundantemente com água deionizada para remoção do cloreto de cálcio livre, e secas superficialmente em papel filtro. As esferas foram secas em estufa a 75 °C, à pressão atmosférica durante 3 h.

Caracterização das esferas

Determinação da área específica B.E.T. e densidade aparente

Para a determinação da área específica B.E.T., as esferas de alginato/TiO₂ foram ativadas por 5 h sob vácuo a 75 °C. Os dados foram adquiridos a partir do instrumento de análise de área específica Nova 1000 series (Quantachrome, Estados Unidos). A densidade aparente foi determinada por picnometria com uma amostra de 700 esferas.

Análise termogravimétrica (TG)

Com o objetivo de determinar a quantidade de TiO₂ imobilizado nas esferas, uma análise por termogravimetria foi realizada para as esferas de alginato preparadas sem a adição do fotocatalisador (alginato) e para as esferas fotocatalíticas, com a adição do TiO₂ (alginato/TiO₂). Esta análise foi realizada em equipamento STA 443 F3 Júpiter (Netzsch, Alemanha), no intervalo de 20 a 1000 °C, com taxa de aquecimento de 10 °C min⁻¹, atmosfera de ar sintético (N₂/O₂) com vazão de 50 mL min⁻¹, empregando 5 mg das amostras em cadinho de alumina.

Análise por Microscopia Eletrônica de Varredura

A morfologia superficial das esferas foi avaliada com microscópio Quanta FEG 450 (FEI, Holanda) com aumentos de 50, 500 e 2000 vezes e potencial de 5 a 15 kV. Concomitantemente, algumas áreas das imagens foram submetidas à análise de mapeamento químico semi-quantitativo por espectroscopia por dispersão de energia de raios X (EDS).

Degradação fotocatalítica

Os ensaios fotocatalíticos foram realizados nas seguintes condições experimentais: 150 mL de solução de corante a 20 μmol L⁻¹, pH 5,0 e 9,0 e massa de esferas catalíticas de 1,5 e 3,0 g.¹² Os experimentos foram realizados em duplicata sob agitação e irradiação durante 160 minutos. Alíquotas de 1000 μL da solução do corante foram amostradas com micropipeta (Digipet, Estados Unidos) em intervalos de tempo determinados, com interrupção simultânea da irradiação, e sua absorbância foi determinada em um fotolorímetro AT-100PB (Alfakit, Brasil) selecionado para operar na faixa de 565-590 nm. A porcentagem de degradação do corante foi determinada pela Equação 1:

$$\% \text{ Degradação} = \left(1 - \frac{A}{A_0}\right) \times 100 \quad (1)$$

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Caracterização das esferas

Área específica B.E.T. e densidade aparente

A área específica das esferas (S_{BET}) foi de 8,25 m² g⁻¹ (R² = 0,9981). O método B.E.T. revelou também que o volume total de poros foi de 0,0126 cm³ g⁻¹ e o diâmetro médio de poros foi de 62 Å. Como era esperado, houve uma diminuição significativa da área específica e do volume de poros quando comparados com o catalisador TiO₂ comercial P-25 Degussa (S_{BET} = 56 m² g⁻¹ e V_p = 0,25 cm³ g⁻¹).³³ As esferas apresentaram densidade aparente de 1,43108 g cm⁻³, sendo facilmente removidas do efluente com a utilização de peneira plásticas com malha com cerca de 0,7 mm.

Análise térmica

As curvas de termodegradação para ambas as amostras apresentaram tendências similares (Figura 1), o que sugere que o TiO₂ presente não altera drasticamente a degradação do alginato. Observa-se a existência de cinco eventos térmicos para as esferas de alginato e alginato/TiO₂. Os dados de perda de massa e as temperaturas de pico para os eventos térmicos estão sumarizados na Tabela 2.

Estudos reportaram que esferas de alginato reticuladas com cálcio apresentaram a decomposição em três etapas principais, com o primeiro evento atribuído à desidratação (de 25 a 180 °C), o segundo decorrente da decomposição do material biopolimérico (em torno de 200 °C e estende-se até aproximadamente 500 °C), formando um resíduo carbonizado.^{21,34-36} A queima do resíduo carbonizado ocorre entre 500 e 600 °C e produz compostos intermediários pouco estáveis termicamente, que se decompõem formando resíduos estáveis até 1000 °C.³⁶ No presente estudo, o resíduo não foi caracterizado, porém, estudos prévios apontam que a massa é constituída principalmente por óxido de cálcio.³⁶ A massa residual da termodegradação (Figura 1) revelou 16,58% para esferas de alginato e 17,72% para esferas catalíticas (alginato/TiO₂). O teor de TiO₂ de 1,14% (g g⁻¹) para os 5 mg de esferas fotocatalíticas (alginato/TiO₂) analisadas foi obtido pela diferença entre a massa residual de esferas de alginato (alginato) e a massa de esferas com o catalisador imobilizado (alginato/TiO₂) após serem submetidas a temperatura de 1000 °C (Figura 1).

Tabela 2. Eventos térmicos da análise de TGA das esferas de alginato e alginato/TiO₂

Amostra	Eventos	Temperatura de pico (°C)	Perda de massa (%)
alginato	1°	95,3	7,4
	2°	216,0	22,6
	3°	279,9	39,2
	4°	525,8	64,7
	5°	653,3	78,5
alginato/TiO ₂	1°	108,6	5,8
	2°	214,3	20,7
	3°	280,0	37,5
	4°	528,3	64,8
	5°	647,1	77,8

Análise por microscopia eletrônica de varredura (MEV)

Conforme as imagens da Figura 2, as partículas apresentaram morfologia esférica com superfície regular e diâmetro médio de 1,00 mm com desvio padrão de 0,049 mm em um total de 5 amostras

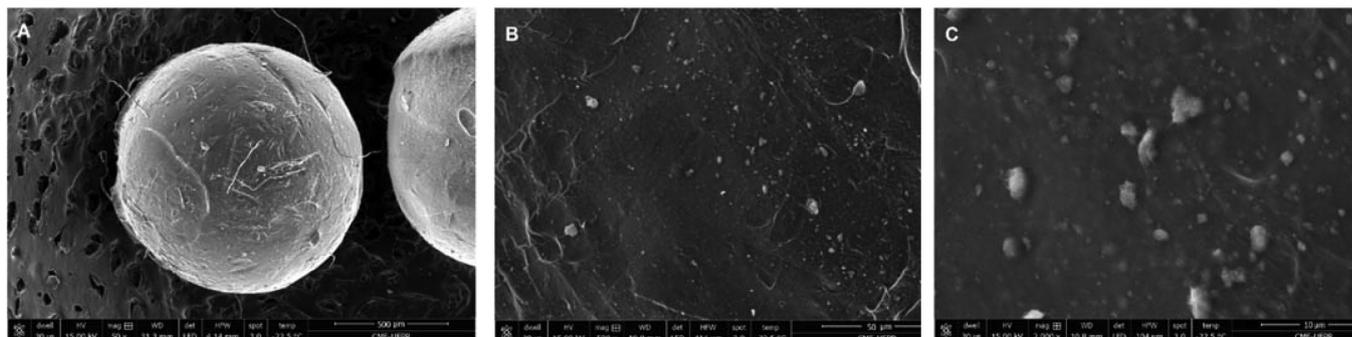


Figura 2. Micrografias das esferas de alginato/TiO₂ (15kV) com aumento de 50X (A); 500X (B); 2000X (C)

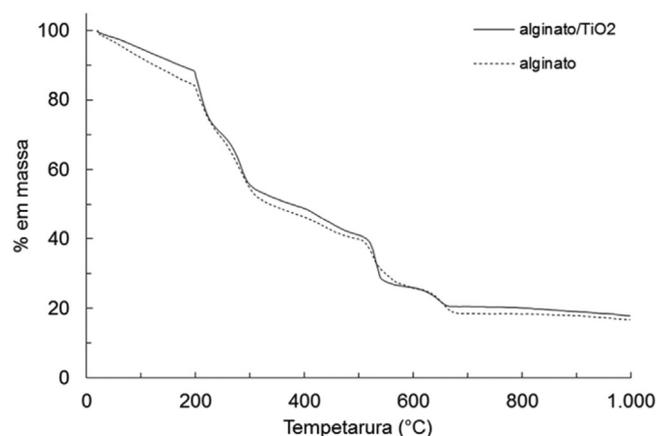


Figura 1. Termograma das esferas de alginato e de alginato/TiO₂. Massa perdida após análise termogravimétrica a 1000°C – alginato: 83,42%; alginato/TiO₂: 82,28%

(Figura 2A). O mapeamento químico (EDS) revelou que a distribuição de TiO₂ na superfície das esferas foi homogênea (Figura 2B e 2C, pontos brancos), demonstrando que a técnica de produção de esferas por gelificação iônica foi adequada. Os pontos brancos (EDS Spot 1) constituem depósitos do fotocatalisador TiO₂, com teor de 42,35% de Ti, sendo pouco inferior aos 59,93% esperado para o Ti no cálculo teórico para o TiO₂. As regiões mais escuras (EDS Spot 2), com teor de apenas 5,50%, são compatíveis com a matriz orgânica com sinais subsuperficiais³⁷ de fotocatalisador (Figura 3). De modo geral, acredita-se que possivelmente as partículas de TiO₂ ficaram envolvidas pelo alginato de cálcio, seja na porção interna, bem como na mais externa, sendo que o tempo de espera de estabilização e de amadurecimento contribuem para a formação de uma camada superficial de alginato de cálcio sobre toda a esfera.

Degradação fotocatalítica

Estudos preliminares de fotodegradação com as esferas secas produzidas e caracterizadas revelaram que em ausência de irradiação, as esferas de alginato/TiO₂ não alteraram o teor de corante da solução após 160 minutos de exposição (pontos não mostrados), o que descarta a possibilidade de degradação catalítica pura, bem como a inexistência de capacidade de adsorção do corante. Por outro lado, este resultado não exclui a possibilidade de ter ocorrido uma pequena adsorção do corante nas esferas de alginato. O ensaio de fotólise apresentou degradação de 3,8% do corante em 40 min e atingiu 10,2% em 160 minutos (Figura 4); logo, esta fonte de onda eletromagnética (320-400 nm) tem energia suficiente para fotodegradar o corante.

Os ensaios de fotocatalise revelaram que a máxima degradação do corante atingiu cerca de 30% de eficiência após 160 minutos,

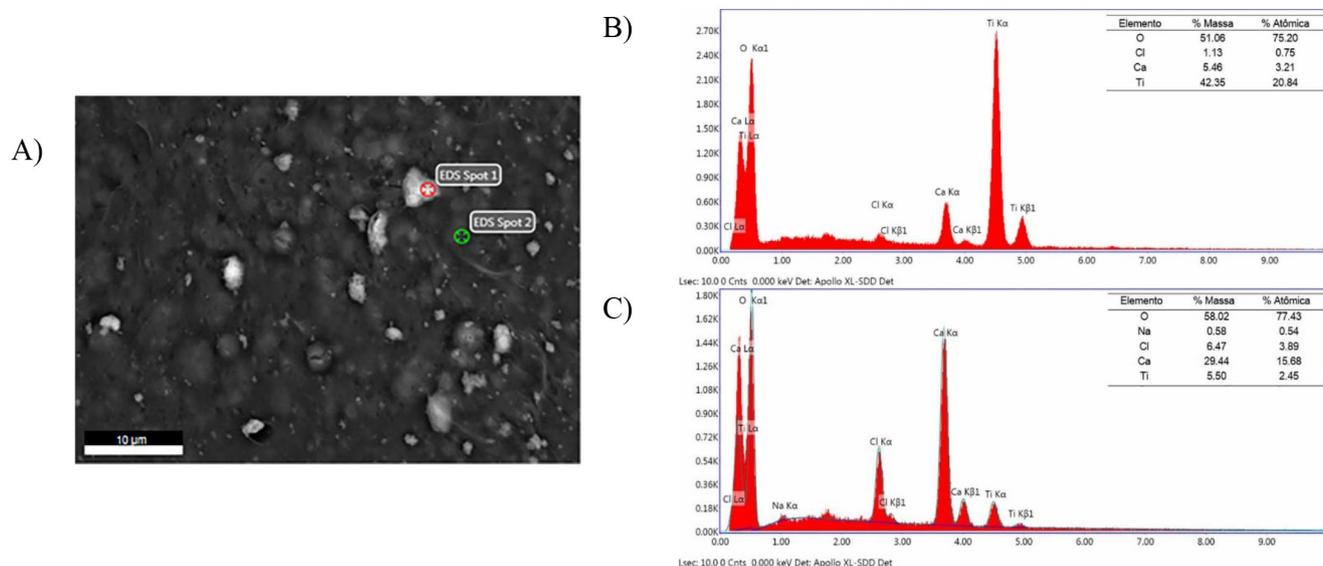


Figura 3. Mapeamento químico (2000X) EDS Spot 1 e Spot 2 (A) e espectro EDS Spot 1 (B) e EDS Spot 2 (C)

em pH 9,0 e com massa de esferas catalíticas correspondente a 3 g (Figura 4). O aumento do pH de 5,0 para 9,0 provocou o aumento da eficiência. Conforme estudos, o pH é um parâmetro importante na fotodegradação.⁵ O maior percentual de degradação em pH alcalino pode ser explicado devido ao aumento de íons hidroxila (OH⁻) no meio reacional, que por sua vez induzem a formação de radicais hidroxila (•OH), conforme observado em estudos anteriores para o corante tartrazina.^{4,12} Estes radicais são altamente oxidantes e provocam o processo de degradação, logo, quanto mais radicais são formados, maior é o percentual a ser degradado. Além disso, para o mesmo pH, a maior quantidade de esferas proporcionou um aumento de 50% na área de contato entre o corante e o catalisador e consequente maior eficiência. Em pH 9,0 e massa de esferas de 1,5 g (concentração de TiO₂ correspondente a 0,1 g L⁻¹), a degradação foi de apenas 15%, provavelmente devido à baixa quantidade de catalisador disponível. Nestas mesmas condições experimentais, estudos revelaram percentuais de degradação do corante tartrazina da ordem de 97% com o uso do catalisador TiO₂ puro em suspensão.¹² A maior eficiência de degradação pode ser atribuída a maiores quantidades de sítios ativos, devido à maior área específica de contato entre o TiO₂ ativado e as espécies moleculares que podem formar os radicais que desencadeiam a decomposição do corante.^{38,39}

A presença das esferas contendo o catalisador constitui uma

barreira para a passagem das ondas eletromagnéticas,^{40,41} pois elas se tornam opacas após a secagem (imagem não mostrada), e também deve ser avaliada. Por último, tem sido relatado que a disponibilidade de fotocatalisador é limitada à área específica disponível, pois a reação fotoquímica se dá na superfície das esferas.^{38,39} Isto é compatível com as imagens das esferas após a secagem em estufa (Figuras 2A, 2B e 2C), as quais perderam os poros, revelados na metodologia B.E.T. e de acordo com outros relatos.^{22,31,35,42} Assim, deve-se avaliar também o uso de esferas hidratadas ou secadas com técnicas diferentes. No estudo realizado, as partículas reidratadas não atingiram a umidade original (apenas 38% enquanto que inicialmente era 93%). Já para partículas de alginato de cálcio secadas por liofilização foi descrito considerável poder de reidratação após contato com a água, sendo observado apenas mudança parcial de sua estrutura,⁴³ demonstrando que o método de secagem pode influenciar fortemente na estrutura morfológica final e que o teor de umidade após reidratação pode permitir a difusão, mesmo que parcial, de corante para camadas mais internas das esferas. É válido ressaltar, que a secagem das esferas foi realizada de maneira a aproximar o experimento do contexto real, pois é comercialmente vantajosa a produção e venda de esferas secas, por questões de armazenamento, manipulação e transporte, além de garantir a estabilidade mecânica das esferas.⁴² Finalmente, não foi verificada fragmentação das esferas durante os ensaios, revelando sua boa estabilidade quimiomecânica.

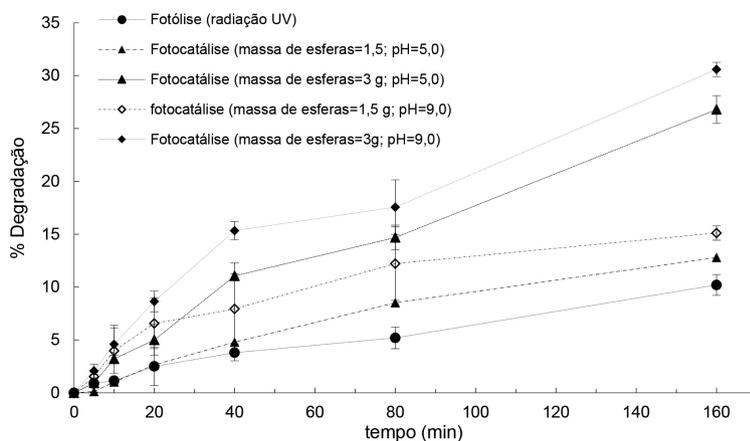


Figura 4. Degradação por fotólise (UV) e por fotocatalise (UV+esferas de alginato/TiO₂)

CONCLUSÃO

A confecção das esferas catalíticas de alginato descrita é uma técnica simples, reprodutível e de fácil execução. As esferas podem ser produzidas com teor de 1 a 2% de TiO₂ e após secagem apresentaram menor porosidade que o TiO₂ em pó, ou seja, menor número de sítios catalíticos disponíveis por massa. Isto foi confirmado pelas imagens das esferas contendo parte das partículas de TiO₂ em sua superfície, pela ausência de poros (possivelmente as partículas de TiO₂ contidas no interior da matriz não estariam disponíveis) e pelo menor rendimento de fotodegradação com uso esferas catalíticas (15,1% das moléculas iniciais de corante) do que em estudo descrito com uso TiO₂ em pó (97%). A fim de se alcançar o mesmo rendimento, seria necessária uma demanda de 6,4 vezes maior de TiO₂ na forma imobilizada do que a quantidade de TiO₂ em pó. Por outro lado, as esferas podem ser facilmente recuperadas por macro e microfiltração (0,07-2,0 µm),⁴⁴ ao contrário do TiO₂ P-25 em pó (tamanho de partícula de 0,021 µm)⁴⁵ que exige nanofiltração. Visualmente as esferas também não sofreram fragmentação durante a reação de fotodegradação, seja em meio ácido (pH 5,0) ou alcalino (pH 9,0), independentemente do teor de TiO₂ incorporado. Finalmente, a esfera catalítica foi confeccionada com material biopolimérico, totalmente biodegradável, contribuindo para o descarte ambientalmente correto com a possibilidade de recuperação e reutilização.

AGRADECIMENTO

Ao Programa de Pós-Graduação em Meio Ambiente Urbano e Industrial da Universidade Federal do Paraná, Universidade de Stuttgart e SENAI/PR.

REFERÊNCIAS

- Souza, C. R. L.; Peralta-Zamora, P.; *Quim. Nova* **2005**, *28*, 226.
- Goscianska, J.; Pietrzak, R.; *Catal. Today* **2015**, *249*, 259.
- Peralta-Zamora, P.; Moraes, S. G.; Pelegrini, R.; Freire, M. J.; Reyes, J.; Mansilla, H.; Duran, N.; *Chemosphere* **1998**, *36*, 2119.
- Gupta, V. K.; Jain, R.; Nayak A.; Agarwal, S.; Shivastava, M.; *Mater. Sci. Eng., C* **2011**, *31*, 1062.
- Konstantinou, I. K.; Albanis, T. A.; *Appl. Catal., B* **2004**, *49*, 1.
- Pruden, A. L.; Ollis, D. F.; *Environ. Sci. Technol.* **1983**, *17*, 628.
- Malato, S.; Fernández-Ibañez, P.; Maldonado, M. I.; Blanco, J.; Gernjak, W.; *Catal. Today* **2009**, *147*, 1.
- Gaya, U. I.; Abdullah, A. H.; *J. Photochem. Photobiol., C* **2008**, *9*, 1.
- Gupta, S. M.; Manoj, T.; *Chin. Sci. Bull.* **2011**, *56*, 1639.
- Al-Dawery, S.; *J. Eng. Sci. Technol. Rev.* **2013**, *8*, 683.
- Mills, S. A.; Lehunte, S.; *J. Photochem. Photobiol., A* **1997**, *108*, 1.
- Dalponete, I.; *Dissertação de Mestrado*, Universidade Federal do Paraná, Brasil, 2015.
- Silva, C. G.; Faria, J. L.; *J. Photochem. Photobiol., A* **2003**, *155*, 133.
- Muruganandham, M.; Swaminatham, M.; *Dyes Pigm.* **2006**, *68*, 133.
- Bergamini, R. B. M.; Azevedo, E. B.; Araújo, L. R. R.; *Chem. Eng. J. (Amsterdam, Neth.)* **2009**, *149*, 215.
- Lachheb, H.; Puzenat, E.; Houas, A.; Ksibi, M.; Elaloui, E.; Guillard, C.; Hermann, J. M.; *Appl. Catal., B* **2002**, *39*, 75.
- Sarkar, S.; Chakraborty, S.; Bhattacharjee, C.; *Ecotoxicol. Environ. Saf.* **2015**, *121*, 154.
- Magalhães, F.; Lago, R.; *Sol. Energy* **2009**, *83*, 1521.
- Magalhães, F.; Moura, F. C. C.; Lago, R.; *Desalination* **2011**, *276*, 266.
- Papageorgiou, S. K.; Katsaros, F. K.; Favvas, E. P.; Romanos, G. E.; Athanasekou, C. P.; Beltsios, K. G.; Tzialla, O. I.; Falaras, P.; *Water Res.* **2012**, *46*, 1858.
- Dong, Y.; Dong, W.; Cao, Y.; Han, Z.; Ding, Z.; *Catal. Today* **2011**, *175*, 346.
- Sirtori, C.; Freitas, A. M.; Fujiwara, S. T.; Peralta-Zamora, P.; *J. Braz. Chem. Soc.* **2012**, *23*, 1563.
- Torres, C. F.; *Dissertação de Mestrado*, Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Química, Brasil, 2013.
- Dragnet, K.; Smidsrod, O.; Skjak-Braek, G.; Em *Polysaccharides and Polyamides in the Food Industry, Properties, Production and Patents*; Steinbuechel, A.; Rhee S. K., eds.; Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA: Weinheim, cap. 2, 2005.
- Hassan, A. F.; Mohsen-Abdel, A. M.; Fouda, M. M. G.; *Carbohydr. Polym.* **2014**, *102*, 192.
- Culpi, T. A.; Pasqualim, P.; Fin, M. T.; Sasso, D. G. B.; Kaminski, G. A. T.; Fujiwara, G. M.; Nunes, P. M. P.; Rodrigues, B. H.; Dias, J. F. G.; Zanin, S. M. W.; *Visao Acad.* **2010**, *11*, 38.
- Blandino, A.; Macías, M.; Cantero, D.; *J. Biosci. Bioeng.* **1999**, *88*, 686.
- Grant, G. T.; Morris, E. R.; Reeds, D. A.; Smith, P. J. C.; Thom, D.; *FEBS Lett.* **1973**, *32*, 195.
- Moutinho, I. L. D.; Bertges, L. C.; Assis, R. V. C.; *Brazilian Journal of Biology* **2007**, *67*, 141.
- Hurum, D. C.; Gray, K. A.; Agrios, A. G.; Rajh, T.; *J. Phys. Chem. B* **2003**, *107*, 4545.
- Fundueanu, G.; Nastruzzi, C.; Carpov, A.; Desbrieres, J.; Rinaudo, M.; *Biomaterials* **1999**, *20*, 1427.
- Couto, S. R.; Domínguez, A.; Sanromán, A.; *Chemosphere*, **2002**, *46*, 83.
- Raj, K. J. A.; Viswanathan, B.; *Indian J. Chem.* **2009**, *48*, 1378.
- Paula, H. C. B.; Oliveira, E. F.; Abreu, F. O. M. S.; Paula, R. C. M.; Morais, S. M.; Forte, M. M. C.; *Polímeros* **2010**, *20*, 112.
- Soares, J. P.; Santos, J. E.; Chierice, G.O.; Cavalheiro, E. T. G.; *Eclética Química* **2004**, *29*, 57.
- Segato, M. P.; *Dissertação de Mestrado*, Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Carlos, Brasil, 2007.
- Chinaglia, C. R.; Correa, C. A.; *Polímeros* **1997**, *7*, 19
- Albarelli, J. Q.; Santos, D. T.; Murphy, S.; Oelgemoller, M.; *Water Sci. Technol.* **2009**, *60*, 1081.
- Rincón, A. G.; Pulgarín, C.; *Appl. Catal., B* **2003**, *44*, 263.
- Dijkstra, M. F. J.; Buwalda, H.; Jong, A. W. F.; Michorius, A.; Winkelman, J. G. M.; Beenackers, A. A. C. M.; *Chem. Eng. Sci.* **2001**, *56*, 547.
- Pozzo, R. L.; Baltanás, M. A.; Cassano, A., E.; *Catal. Today* **1997**, *39*, 219.
- Lagoa, R.; Rodrigues, J. R.; *Biochem. Eng. J.* **2009**, *46*, 320.
- Mukai-Correa, R.; Prata, A. S.; Alvim, I. D.; Grosso, C.; *Braz. J. Food Technol.* **2005**, *8*, 73.
- Metcalfe, L.; Eddy, H. P.; *Tratamento de efluentes e recuperação de recursos*, 5ª ed., AMGH: Porto Alegre, 2016.
- Degussa Technical Information 1243; AEROXIDE®, AERODISP® and AEROPERL® Titanium Dioxide as Photocatalyst, 2013.