



UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
ESCOLA DE ENGENHARIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO EM ENGENHARIA
QUÍMICA



Imobilização de fotocatalisadores em polímeros biodegradáveis: Revisão da Bibliografia

Autora: Camila Leite Cougo

Orientadora: Prof^ª. Dr^ª. Marla Azário Lansarin

Porto Alegre, novembro de 2021

Autora: Camila Leite Cougo

Imobilização de fotocatalisadores em polímeros biodegradáveis:
Revisão da Bibliografia

*Trabalho de Conclusão de Curso apresentado à
COMGRAD/ENQ da Universidade Federal do Rio
Grande do Sul como parte dos requisitos para a
obtenção do título de Bacharel em Engenharia
Química*

Orientadora: Prof^a. Dr^a. Marla Azário Lansarin

Banca Examinadora:

Prof^a Dr^a, Liliana Amaral Feris, UFRGS

Dr^a, Janice Adamski, UFRGS

Porto Alegre

2021

AGRADECIMENTOS

Primeiramente, gostaria de agradecer aos meus pais, Cláudio Omar e Oracel, por todo o apoio incondicional dado nessa jornada, por permitirem que eu realizasse esse sonho de cursar Engenharia Química, pelos muitos conselhos e puxões de orelha, tão importantes para meu crescimento como pessoa. Vocês acreditaram em mim e foram essenciais à minha vida.

À minha irmã, Alice, que me traz tanto orgulho, por ter me motivado aos estudos, por estar ao meu lado em todos os momentos, tanto os felizes como os tristes. Obrigada por tudo que tu fizeste por mim, por ter me acolhido em um momento que eu mais precisava. É muito bom saber que sempre vou poder contar contigo. Te amo sis.

Quero agradecer a minha orientadora, Prof^ª. Dr^ª. Marla Azário Lansarin, pela oportunidade de desenvolver esse trabalho, por toda a orientação dada, desde a época de iniciação científica até esse trabalho de conclusão do curso. Sou muito grata pela dedicação, pelos ensinamentos e pela disponibilidade.

À UFRGS por ser uma universidade de excelência, por todo o aprendizado adquirido no decorrer do curso, pela dedicação dos professores ao passar todo o ensinamento aos alunos.

Aos colegas e amigos que a UFRGS me deu no decorrer dessa trajetória, em especial à Amanda, Mônia, Miriam e Priscila, obrigada pelos conselhos dados, pela ajuda mútua, pelos muitos cafés tomados com muito estudo antes das “provinhas”. Foi um privilégio ter conhecido a todos.

Aos amigos que a vida me deu e que foram de extrema importância nessa jornada, por todos os momentos vividos, por toda a descontração necessária, meu muito obrigada.

RESUMO

A Fotocatálise Heterogênea (FH), um dos Processos Avançados de Oxidação, é uma tecnologia promissora no tratamento de águas residuais. Isso se deve ao seu relativamente baixo custo de operação e grande eficiência de degradação. A FH emprega, usualmente, um fotocatalisador em suspensão, e como principal desvantagem, observa-se a dificuldade para recuperação e reutilização do mesmo após o processo. A estabilização dessas nanopartículas em um suporte inerte adequado pode ser uma boa estratégia para contornar tais limitações. Assim, esse trabalho teve como objetivo a pesquisa bibliográfica dos principais polímeros biodegradáveis utilizados na imobilização de fotocatalisadores para tratamento de águas residuais contendo corantes, antibióticos e metais pesados. A primeira parte do presente estudo reúne os fundamentos teóricos para compreensão do tema, sendo seguida da reunião e discussão crítica dos artigos publicados nos últimos dez anos. Nesses artigos, foram avaliados diferentes parâmetros como, por exemplo, os tipos de biopolímeros utilizados para imobilizar o fotocatalisador. Em uma análise preliminar, dentre os principais biopolímeros, a celulose e seus derivados tiveram maior destaque pela sua grande disponibilidade ambiental e versatilidade de aplicação. Constatou-se que o emprego do biopolímero celulose e seus derivados, como o acetato de celulose, não afeta negativamente a atividade fotocatalítica e que os materiais obtidos permanecem estáveis, podendo ser usados várias vezes. Além disso, a combinação da celulose/derivados com outro biopolímero melhora propriedades do compósito e conseqüentemente aumenta a eficiência fotocatalítica. Portanto, a celulose e derivados podem ser considerados materiais promissores para aplicações em campo.

Palavras-chave: *Fotocatálise Heterogênea, imobilização, biopolímeros, celulose*

ABSTRACT

Heterogeneous Photocatalysis (FH), one of the Advanced Oxidation Processes, is a promising technology in wastewater treatment. This is due to its relatively low operating cost and high degradation efficiency. FH usually employs the photocatalyst in suspension and the main disadvantage is the difficulty in recovering and reusing it after the process. Stabilizing these nanoparticles on a suitable inert support can be a good strategy to overcome these limitations. Thus, this work had as objective the bibliographical research of the main biodegradable polymers used in the immobilization of photocatalysts for wastewater treatment containing dyes, antibiotics and heavy metals. The first part brings together the theoretical foundations for understanding the topic, followed by a critical gathering and discussion of articles published in the last ten years. In these articles, different parameters were evaluated, such as the types of biopolymers used to immobilize the photocatalyst. In a preliminary analysis, among the main biopolymers, cellulose and its derivatives had the greatest prominence for their great environmental availability and application versatility. It was found that the use of the cellulose biopolymer and its derivatives, such as cellulose acetate, does not negatively affect the photocatalytic activity and that the obtained materials remain stable and can be used several times. Furthermore, the combination of cellulose/derivatives with another biopolymer improves properties of the composite and consequently increases the photocatalytic efficiency. Therefore, cellulose and derivatives can be considered promising materials for field applications.

Keywords: *Heterogeneous Photocatalysis, immobilization, biopolymers, cellulose*

Lista de Figuras

Figura 1 – Esquema do funcionamento de um fotocatalisador	13
Figura 2 – Influência da concentração do catalisador na taxa da reação.....	15
Figura 3 – Influência da temperatura na taxa de reação do sistema	15
Figura 4 – Classificação dos biopolímeros conforme a fonte de matéria prima e degradabilidade	21
Figura 5 - Estrutura química da celulose	22
Figura 6 – Processo de fabricação da quitosana	24
Figura 7 – Estrutura química dos ácidos algínicos: a) ácido manurônico, b) ácido gulurônico	25
Figura 8 – Estrutura química dos PHAs: a) poli(3-hidroxi butirato) b) poli(3-hidroxi valerato) c) po-li(hidroxi butirato-co-valerato)	26
Figura 9 – Capacidade de produção global de biopolímeros	28
Figura 10 – Capacidade de produção global de polímeros em 2020 (por tipo de material) ...	29
Figura 11 - Evolução no tempo dos trabalhos relacionados à imobilização de fotocatalisadores em polímeros biodegradáveis	32
Figura 12 – Percentual de publicações por polímero biodegradável.....	33
Figura 13 – Relação dos catalisadores para os principais biopolímeros	34
Figura 14 – Proporção dos estudos envolvendo a celulose	35

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Classificação dos Processos Avançados de Oxidação	12
Tabela 2 - Estudos voltados à imobilização de fotocatalisadores em celulose pura	36
Tabela 3 - Estudos voltados à imobilização de fotocatalisadores em acetato de celulose	39
Tabela 4 - Estudos voltados à imobilização de fotocatalisadores em mistura de biopolímeros	43

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

FH	Fotocatálise Heterogênea
POAs	Processos Avançados de Oxidação
UV	Irradiação Ultravioleta
US	Radiação Ultrassônica
SC	Semicondutor
e^-/h^+	Elétron/lacuna
VB	Banda de valência
CB	Banda de condução
PLA	Poli (ácido lático)
PCL	Poli (ε-caprolactona)
FTIR	Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier
XPS	Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X
PL	Espectro de luminescência
RhB	Rhodamina B
MB	Azul de Metileno
MO	Alaranjado de Metila
CR	Vermelho Congo
CA	Acetato de celulose
UV-Vis	Irradiação Ultravioleta-Visível
PVA	Acetato de Polivinila

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	9
2	EMBASAMENTO TEÓRICO	11
2.1	Processos avançados de oxidação	11
2.1.1	Fotocatálise Heterogênea	12
2.1.2	Imobilização do fotocatalisador	17
2.2	Polímeros biodegradáveis	20
2.2.1	Classificação dos polímeros biodegradáveis	21
2.2.2	Capacidade e viabilidade econômica dos polímeros biodegradáveis	27
3	METODOLOGIA	31
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	32
4.1	Trabalhos utilizando celulose na sua forma original	35
4.2	Trabalhos utilizando acetato de celulose	38
4.3	Trabalhos utilizando celulose em associação com outros biopolímeros	42
5	CONCLUSÕES	46
	REFERÊNCIAS	47
	APÊNDICE A	56

1 INTRODUÇÃO

A poluição da água é um sério problema ambiental causado, principalmente, pela descarga de águas residuais não tratadas em corpos hídricos. Dentre os principais contaminantes encontrados nessas descargas estão os corantes, metais pesados, fármacos e microorganismos. Os processos de tratamentos convencionais, físico, químicos ou biológicos, muitas vezes não são eficazes para remoção desses poluentes, pois normalmente acabam transferindo o poluente de uma fase para a outra, acarretando em uma poluição secundária que necessita de um tratamento posterior (THOMAS *et al.*, 2016). Nos últimos anos, a fotocatalise heterogênea tem sido considerada uma alternativa promissora para o tratamento de águas contaminadas, por ser uma tecnologia de alta eficiência, com baixo custo e facilidade de operação (LI, W. *et al.*, 2017).

Na fotocatalise heterogênea usam-se catalisadores, normalmente semicondutores, que quando expostos à luz com energia suficiente, geram elétrons/lacuna em sua superfície, permitindo a degradação dos poluentes. Em geral, esse processo utiliza o fotocatalisador em forma de pó em suspensão. Esse método apresenta uma série de limitações, como a possível aglomeração de nanopartículas diminuindo a eficiência do processo, o aumento do custo de operação pelo pós-tratamento necessário para sua separação e a dificuldade de reciclagem para possibilidade de reutilização. Uma das formas para sanar esses problemas é a utilização de um material inerte para imobilizar esse fotocatalisador (SRIKANTH *et al.*, 2017) (BOUARIOUA; ZERDAOUI, 2017).

Existem vários substratos que podem ser utilizados para a imobilização do catalisador como sílica, carvão ativado, cerâmica porosa, zeólitas e polímeros, entre outros. Dentre essas possibilidades, a imobilização do catalisador em matriz polimérica acaba sendo promissora, pelas suas vantagens inquestionáveis como: baixo custo, alta durabilidade, resistência às radiações ultravioletas e fácil disponibilidade (SRIKANTH *et al.*, 2017). No entanto, a maioria dos polímeros são derivados de petróleo e, portanto, é um fator que impacta negativamente o meio ambiente. Assim, para a imobilização das nanopartículas inorgânicas, é importante substituir os polímeros sintéticos tradicionais por materiais derivados de recursos renováveis como os polímeros biodegradáveis (DHALI *et al.*, 2021). Além do cuidado com a utilização de materiais naturais, é necessário se ater ao método de fabricação do polímero para que haja uma ancoragem adequada do fotocatalisador, ou seja, para que o compósito final tenha boa eficiência de fotocatalise e seja estável aos ciclos de reutilização (ZANROSSO, 2020).

Os biopolímeros degradáveis são compostos químicos sustentáveis que se originam a partir de matérias-primas de fontes renováveis como cana-de-açúcar, milho, celulose, quitina, entre outros, e são consumidos mais rapidamente que os polímeros sintéticos, mediante ação de microorganismos de ocorrência natural (BRITO *et al.*, 2011). Diante dos diversos tipos de biopolímeros, a celulose é o mais abundante da natureza, apresentando boa renovabilidade, biodegradabilidade, excelente biocompatibilidade, boas propriedades mecânica e de adsorção (NASROLLAHZADEH *et al.*, 2021). Além dessas características, a celulose é um produto de grande importância econômica, sendo o mercado brasileiro referência mundial de produção. Para que haja melhor processabilidade e solubilidade, a celulose passa por modificações químicas para formar seus derivados, como por exemplo, os estéres, éteres e nitratos de celulose (OPREA; VOICU, 2020).

O presente trabalho tem como finalidade o estudo dos principais biopolímeros empregados como matriz para imobilização de fotocatalisadores. Com a pesquisa dos artigos relacionados ao tema, será feita a avaliação da celulose e derivados quanto à eficiência de reação e estabilidade do compósito na fotodegradação dos poluentes.

2 EMBASAMENTO TEÓRICO

A água potável constitui apenas 2% da quantidade total existente na superfície da Terra, estando uma parte contaminada. Nesse cenário, a necessidade de impedir que novos poluentes alcancem o meio ambiente, aparece como premissa para a sobrevivência da humanidade. As principais causas dessa contaminação são os aterros sanitários domésticos, as descargas de efluentes industriais e o uso de agrotóxicos como pesticidas e fertilizantes. Portanto, existe a necessidade de sanar esse problema e tratar os poluentes orgânicos, que não são biodegradáveis (MALATO *et al.*, 2002).

Na busca por soluções para esse problema, o estudo dos Processos Avançados de Oxidação (POAs) tem crescido bastante nos últimos anos. Os POAs são considerados tecnologias viáveis para a remediação de águas contendo compostos orgânicos recalcitrantes, ou seja, que não são facilmente degradados através de tratamentos convencionais (FERNÁNDEZ-CASTRO *et al.*, 2015).

2.1 PROCESSOS AVANÇADOS DE OXIDAÇÃO

Os Processos Avançados de Oxidação baseiam-se em métodos que utilizam radicais altamente oxidativos para a mineralização de poluentes em CO₂, H₂O e íons inorgânicos ou até mesmo em substâncias menos tóxicas para posterior tratamento (COSTA; CANGERA, 2016).

Nesses processos, ocorre a geração de radicais, mais comumente a hidroxila, que possui elevado poder oxidante ($E = +2,8 \text{ V}$) e baixa seletividade, permitindo a degradação de muitos poluentes em tempos relativamente curtos. Os POAs podem ser classificados pela forma em que o radical hidroxila é gerado conforme é mostrado na Tabela 1 (DE ARAÚJO *et al.*, 2016).

Tabela 1 - Classificação dos Processos Avançados de Oxidação

Classificação	Processo	Definição
Químico	Fenton	Utilização de íons Fe^{2+} ou Fe^{3+} como catalisador em meio ácido para a decomposição de H_2O_2
Fotoquímicos	H_2O_2/UV O_3/UV $O_3/H_2O_2/UV$ Foto-Fenton SC/UV	Utilização de irradiação UV na degradação de poluentes com a associação de agentes oxidantes fortes e fotocatalisadores (SC)
Sonoquímicos	US O_3/US H_2O_2/US SC/UV/US Sono-Fenton	Utilização de radiação ultrassônica (US) ocasionando cavitação e decomposição de H_2O presente no meio.
Eletroquímicos	Oxidação Anódica Eletro-Fenton Fotoeletro-Fenton Sonoeletroquímico Sonoeletro-Fenton	Transferência de elétrons, pela produção direta do radical hidroxila na superfície do ânodo, ou de maneira indireta, com a formação dos radicais por meio da reação Fenton.

Fonte: Adaptado de De Araújo et al. (2016).

Como pode ser visto na Tabela 1, muitos desses processos podem ser combinados para que se tenha uma melhor performance na degradação do poluente, utilizando mais de um oxidante, como O_3 e H_2O_2 , semicondutores como fotocatalisadores, radiação UV, entre outros (Huang et al., 1993).

Os POAs podem ser classificados também pela fase em que o sistema se apresenta, com duas fases distintas: pela presença de catalisadores (sistema heterogêneo) ou em uma única fase (sistema homogêneo). (COSTA; CANGERA, 2016).

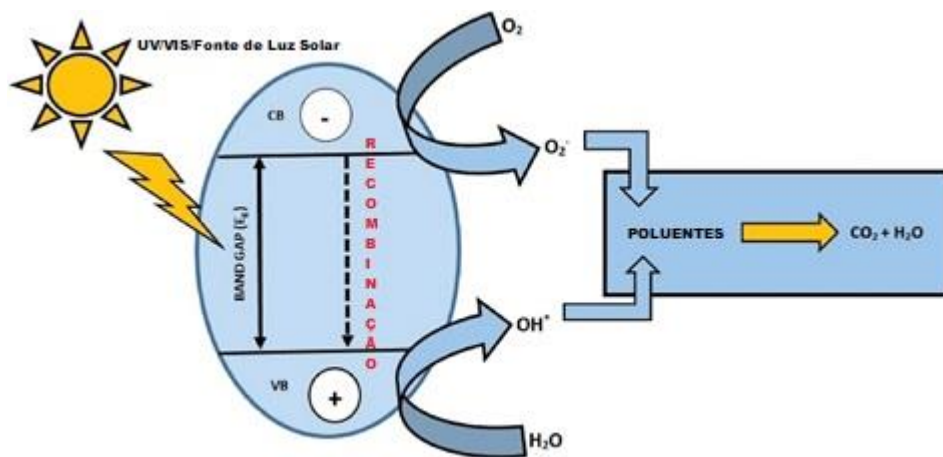
Dentre os POAs, a fotocatalise heterogênea foi escolhida para ser discutida no presente trabalho por se tratar de uma tecnologia de grande eficiência de degradação, fácil operação e de baixo custo (LI, W. *et al.*, 2017). Assim, informações mais detalhadas sobre esse processo, passam a ser apresentadas.

2.1.1 Fotocatálise Heterogênea

O mecanismo de fotocatalise heterogênea é dado pela capacidade dos fotocatalisadores de gerarem portadores de carga sob a irradiação de luz. O fotocatalisador, normalmente semicondutores como TiO_2 e ZnO , possui estruturas como bandas de valência (VB) e bandas de condução

(CB). A região entre essas duas bandas é chamada de band-gap ou zona proibida. Com a irradiação da luz, os fótons com energia igual ou superior ao band-gap são absorvidos promovendo os elétrons que estão na banda de valência do catalisador para a banda de condução, gerando lacunas (h^+) e possibilitando a ativação do catalisador pela formação de um par elétron-lacuna (e^-/h^+) na superfície do mesmo. Esse par é responsável por desencadear as reações na superfície do catalisador com a formação de radicais OH^\bullet e outras espécies reativas, conforme ilustrado na Figura 1. É possível ainda que alguns dos elétrons que foram foto gerados se recombinem com as lacunas, diminuindo a eficiência do processo (AHMED; HAIDER, 2018).

Figura 1 - Esquema do funcionamento de um fotocatalisador



Fonte: Adaptado de Srikanth et al. (2017).

Caso o par de elétron-lacuna esteja devidamente disponível para reação com o impedimento da recombinação, ocorrem uma série de reações mostradas abaixo (SINGH; MAHALINGAM; SINGH, 2013):

- i. Geração do par elétron-lacuna



Onde SC é o semicondutor, h é a constante de Planck e ν é a frequência da luz.

- ii. Formação dos radicais hidroxila através das lacunas h^+

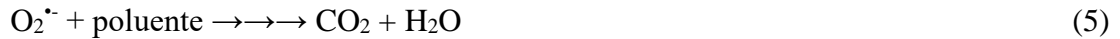


- iii. Formação de ânions superóxidos



- iv. Oxidação do poluente orgânico utilizando agentes oxidantes e a lacuna





Segundo Herrmann (1999), a fotocatalise heterogênea pode ser resumida em cinco etapas independentes: transferência do poluente da fase em que se encontra para a superfície do catalisador, adsorção da substância na superfície do fotocatalisador ativado por fótons, reação na fase adsorvida ocorrendo a fotocatalise, ou seja, geração de radicais para degradação química dos contaminantes, dessorção dos produtos intermediários ou finais da reação e a remoção dos produtos formados da região de interface.

Para que se tenha uma elevada eficiência na remoção dos poluentes utilizando a fotocatalise heterogênea, é necessário que se observem vários parâmetros, como concentrações do contaminante e do catalisador e sua morfologia, a quantidade de oxigênio dissolvido no meio, assim como condições operacionais da reação.

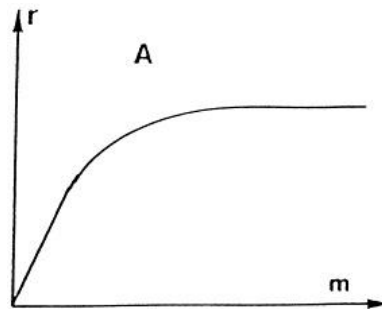
a) Concentração do contaminante

A concentração inicial do poluente é um dos fatores que mais afeta a eficiência e a cinética da reação de fotocatalise. Quanto mais contaminante no meio, mais rápido irá ocorrer a saturação da área superficial do fotocatalisador diminuindo a eficiência (AHMED; HAIDER, 2018). Segundo estudos realizados por D. Huang et al. (2019), quando se aumenta a concentração do poluente, ocorre uma diminuição da penetração de luz e conseqüentemente torna-se difícil para que o fóton atinja a superfície do catalisador para a produção dos radicais hidroxila, acarretando na diminuição do desempenho da degradação. Outro ponto considerado no estudo é que quando ocorre a formação de produtos intermediários na degradação, esses acabam competindo com as moléculas-alvo, diminuindo a eficiência do processo.

b) Concentração do catalisador

Na teoria, a massa de catalisador utilizada é diretamente proporcional a taxa da reação, conforme mostrado na Figura 2. Isso acontece porque quanto mais catalisador no meio, maior será a concentração de sítios ativos para a produção de agentes oxidantes no meio (ORIMOLADE *et al.*, 2021). Porém, existe um limite que deve ser observado pois, utilizando uma quantidade superior, ocorre a diminuição da área superficial do catalisador assim como turbidez da solução, impedindo a ativação do mesmo com a irradiação luminosa, e portanto diminuindo a eficiência de degradação (HERRMANN, 1999).

Figura 2 - Influência da concentração do catalisador na taxa da reação

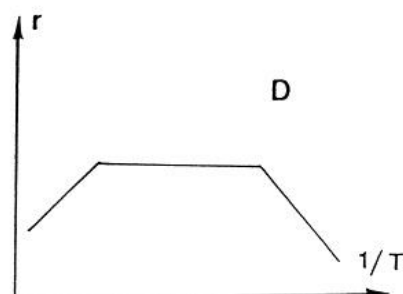


Fonte: Reprodução parcial de Herrmann (1999).

c) Temperatura

Por se tratar de sistemas fotocatalíticos em que é preciso apenas a fotoativação do catalisador, é possível operar na temperatura ambiente, não necessitando de aquecimento. Quando o sistema está com temperaturas elevadas e acima de 80°C, a adsorção do poluente torna-se desfavorecida passando a ser a etapa limitante da reação. Com isso, ocorre a diminuição da atividade da reação, conforme mostrado na Figura 3 (HERRMANN, 1999). Portanto, a temperatura ideal de operação é entre 20 °C e 80 °C.

Figura 3 - Influência da temperatura na taxa de reação do sistema



Fonte: Reprodução parcial de Herrmann (1999).

d) pH do meio reacional

É de extrema importância o controle do pH nas reações, pois esse parâmetro afeta na carga das partículas do catalisador, possibilitando a atração eletrolítica dos poluentes para a sua superfície (AHMED; HAIDER, 2018). No estudo realizado por Thomas et al. (2016), foi

comprovado que na degradação do corante Congo Red (CR) utilizando TiO_2 como catalisador, o pH baixo prevalece a reação já que o corante possui natureza aniônica pela presença de dois grupos sulfônicos. Esses grupos são facilmente ionizados em meio ácido formando um ânion solúvel.

e) Morfologia do catalisador

Muitos estudos reportam que a atividade fotocatalítica é fortemente ligada ao tamanho e à estrutura do fotocatalisador. Isso acontece porque afeta a área superficial e consequentemente a taxa da reação pelo aumento ou pela diminuição do contato do catalisador com o meio. Quanto menor é a partícula, maior é a área superficial, ou seja, maior será a concentração de sítios ativos (AHMED; HAIDER, 2018).

f) Oxigênio dissolvido

Considerado um dos fatores-chave na fotocatalise heterogênea utilizando TiO_2 , o oxigênio presente no meio ajuda na estabilidade dos radicais intermediários e contribui para que ocorram reações fotocatalíticas diretas para a mineralização do poluente. Além disso, garante a presença de captadores de elétrons no meio impedindo com que haja a recombinação de portadores de carga, prendendo os elétrons fotogerados (AHMED; HAIDER, 2018).

g) Intensidade da radiação luminosa e comprimento de onda

Para atingir uma alta taxa de reação, é necessário que a radiação incidente tenha uma energia igual ou superior a energia de band-gap do catalisador, permitindo a ativação do mesmo. Contudo, deve-se verificar se os poluentes não absorvam na mesma faixa de comprimento de onda utilizado, para que a energia seja utilizada exclusivamente para a fotocatalise heterogênea (HERRMANN, 1999). Segundo Litter (1999), um fluxo de radiação muito elevado pode acarretar na diminuição da eficiência já que facilita a recombinação do par elétron/lacuna. Portanto, é necessário adicionar um composto que diminua essa recombinação, ou seja, agentes oxidantes como oxigênio, pois são aceptores de elétrons impedindo que esse fique solto no meio, atenuando esse problema (MALATO *et al.*, 2002).

Ao longo dos anos, para tornar a fotocatalise heterogênea mais conveniente, vêm sendo estudadas maneiras para a imobilização de seus fotocatalisadores na superfície de um substrato, assunto que será discutido no próximo tópico.

2.1.2 Imobilização do fotocatalisador

Embora a fotocatalise heterogênea seja bastante eficaz na degradação de poluentes, ela apresenta algumas desvantagens de uso. Uma delas é a dificuldade de recuperação e reutilização do fotocatalisador suspenso no meio após seu uso, ou seja, deve haver um pós-tratamento, o que onera o processo. O lançamento do catalisador nos rios, por exemplo, acarretaria risco para a vida aquática e humana (SRIKANTH *et al.*, 2017). Além disso, existe a dificuldade de utilizar o fotocatalisador em suspensão para sistemas de fluxo contínuo, e também pode ocorrer a formação de aglomerados pelas partículas de catalisador, especialmente quando a mesma está em alta concentração, diminuindo a eficiência da degradação (BOUARIOUA; ZERDAOUI, 2017).

O uso de técnicas que facilitem o reaproveitamento do fotocatalisador para tornar o processo ecologicamente correto vem sendo bastante estudado e uma das alternativas possíveis é o uso de catalisador suportado. A imobilização apresenta diversos benefícios, como a possibilidade de uso em reatores de fluxo contínuo, alto potencial de adsorção do poluente e facilidade de separação do catalisador após o processo fotocatalítico (KUMAR *et al.*, 2020). Os materiais mais comuns utilizados para imobilizar os fotocatalisadores incluem vidro, quartzo, sílica gel, alumina, aço inoxidável, cerâmica, carvão ativado, materiais poliméricos (sintéticos e naturais), entre outros (SINGH; MAHALINGAM; SINGH, 2013).

Os principais requisitos para que se tenha um bom suporte são: elevada afinidade entre o fotocatalisador e o suporte para uma boa ancoragem; catalisador não deve ter sua atividade fotocatalítica afetada após a imobilização; o material deve fornecer uma elevada área superficial; o agente imobilizador deve ter afinidade com o poluente para adsorver o mesmo em sua superfície para uma degradação eficaz; o compósito deve ser estável contra a degradação por agentes oxidantes gerados durante o processo de fotocatalise (SRIKANTH *et al.*, 2017).

A escolha do método de imobilização é de extrema importância para determinar a atividade do compósito resultante. Esse método deve proporcionar uma boa adesão dos componentes na matriz polimérica assim como uma boa distribuição do fotocatalisador, evitando a redução da eficiência da fotocatalise (ZANROSSO, 2020).

Entre tantos materiais, a imobilização de fotocatalisadores em matriz polimérica é uma opção promissora por se tratar de materiais que são fáceis de sintetizar e processar, além de possuírem alta durabilidade, exibirem alta estabilidade em meio aquoso, serem quimicamente inertes, resistentes às radiações ultravioleta, podendo ser facilmente aplicáveis industrialmente para remediação de águas residuais (IMAM; ADNAN; MOHD KAUS, 2020) (MELINTE *et*

al., 2021) (SRIKANTH *et al.*, 2017). São materiais baratos e prontamente disponíveis tendo como característica uma natureza hidrofóbica permitindo a pré-concentração dos poluentes na superfície, aumentando a eficiência de absorção e conseqüentemente a oxidação (SINGH; MAHALINGAM; SINGH, 2013).

Segundo Srikanth *et al.* (2017), existem inúmeras técnicas para a fabricação do material polimérico, porém nem todas essas são apropriadas devido as condições operacionais aplicadas. As principais técnicas encontradas são:

a) Revestimento por imersão

Trata-se basicamente da submersão de um substrato em uma cuba onde está presente a solução contendo o catalisador, formando então um filme com catalisador imobilizado (SRIKANTH *et al.*, 2017). Segundo Sonawane *et al.* (2003), o processo possui como vantagem a fácil operação, promove uma boa adesão do filme no substrato e permite a deposição em superfícies complexas ou em grandes áreas superficiais. O estudo de Lučić Škorić *et al.* (2016) utiliza esse método para imobilizar nanopartículas de TiO₂ em um substrato de quitosana / poli (ácido metacrílico) na fotodegradação de corantes têxteis presentes na água.

b) Mistura em solução

Utilizado para polímeros termossensíveis, esse método fundamenta-se na obtenção de filmes finos através da dissolução do polímero em um solvente adequado e posterior adição do fotocatalisador. A solução é deixada em agitação magnética, refluxo ou ultrassom, para obter uma suspensão homogênea. Essa suspensão é então espalhada em uma superfície de Teflon ou placa de vidro para a evaporação do solvente utilizando um fluxo de N₂ para então obter o filme (SRIKANTH *et al.*, 2017). Existem várias pesquisas que utilizam essa técnica para imobilizar o fotocatalisador. Uma delas é do estudo de Melinte *et al.* (2021) que utiliza essa técnica para imobilizar nanopartículas de CeO₂ em um suporte de acetato de celulose, produzindo um filme utilizado para a fotodegradação de fármacos do meio.

Além de a mistura em solução ser realizada com a indução da evaporação do solvente, também pode ocorrer utilizando outra técnica a exemplo da precipitação por imersão. Esse método ocorre em quatro etapas: (1) mistura em solução do polímero e fotocatalisador com o solvente apropriado, (2) espalhamento em um substrato adequado; (3) imersão em um banho de não-solvente; e (4) pós-tratamentos. A formação do filme ocorre pelo distúrbio entre o não-solvente presente no banho e o solvente que constitui a mistura em solução, provocando a separação de fases: uma fase rica no polímero, constituindo o filme polimérico, e outra com

concentração menor em polímero, permitindo a formação de poros na matriz polimérica formada (ZANROSSO, 2020).

c) Precipitação in-situ

Esse método consiste na síntese das nanopartículas metálicas na presença de biopolímeros através da precipitação do catalisador a partir de precursores. É acompanhado por refluxo, tratamento térmico e é assistido por ultrassom. É um método adequado para garantir a ligação de fotocatalisadores em substratos poliméricos (KUMAR *et al.*, 2020). O estudo de Zabihi *et al.* (2019) aborda essa técnica, em que ocorre a precipitação in situ do catalisador ZnO em quitosana, juntamente com a técnica de sonoquímica, para avaliar o crescimento bacteriano.

d) Eletrofiação

Nesse método, uma alta voltagem é aplicada à solução contendo o polímero, para a formação de fibras em escala nanométricas. O aparato é composto por uma fonte de alimentação de alta tensão, uma bomba de seringa para controlar a vazão e um coletor de metal para conter as fibras. Pode ser considerado um processo eletro-hidrodinâmico em que ocorre uma diferença de potencial para criar um jato líquido, seguido de alongação mecânica e então a secagem para gerar as fibras (XIE, X. *et al.*, 2020). Uma das vantagens dessa técnica é que as propriedades físicas, como morfologia, espessura, porosidade e relação superfície/volume da fibra podem ser ajustadas (KUMAR *et al.*, 2020). O estudo de Habiba *et al.* (2019) utiliza esse método para a obtenção de nanofibras de quitosana e álcool polivinílico juntamente com nanopartículas de TiO₂ para a degradação de corantes.

Os polímeros são considerados uma boa alternativa para suportar os fotocatalisadores por serem materiais quimicamente inertes e mecanicamente estáveis, conferindo uma alta durabilidade. Porém, os polímeros sintéticos têm causado sérios problemas ambientais nas últimas décadas pela mudança climática global, elevado acúmulo de detritos plásticos e o esgotamento das reservas fósseis (DHALI *et al.*, 2021).

Diante do exposto, o estudo de polímeros biodegradáveis torna-se importante, pois podem oferecer substitutos sustentáveis e renováveis aos plásticos convencionais, diminuindo assim o impacto ambiental. Como nesse trabalho será estudada a imobilização de fotocatalisadores em polímeros biodegradáveis é apresentada, a seguir, uma introdução ao assunto.

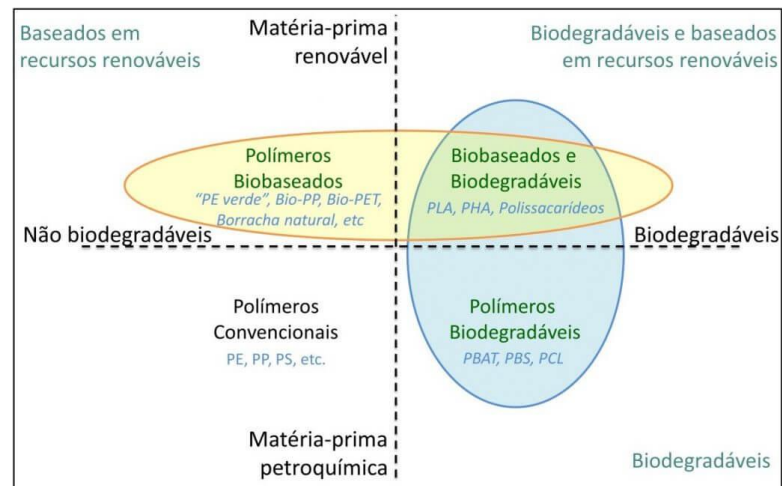
2.2 POLÍMEROS BIODEGRADÁVEIS

Embora os polímeros sintéticos provenientes do petróleo sejam muito utilizados no cotidiano, existe a necessidade de procurar alternativas sustentáveis para esses materiais. Os polímeros naturais, ou também chamados de biopolímeros, são obtidos através de fontes renováveis como soja, milho, amido de arroz, cana-de-açúcar, celulose, quitina e outros. São materiais que apresentam um ciclo de vida curto se comparados aos polímeros de fontes fósseis, que demoram anos para se formarem (BRITO *et al.*, 2011). Uma das vantagens que os biopolímeros têm é que possuem cadeia de produção menos poluente, diminuindo a carga de gases do efeito estufa, diferentemente dos polímeros convencionais (DE SOUZA, 2020).

Embora tenham esse caráter sustentável, nem todos os biopolímeros são biodegradáveis, conforme visto na Figura 4. Os bioplásticos, plásticos verdes ou bio-based são polímeros derivados parcial ou totalmente de fontes renováveis e que possuem estrutura química semelhante aos polímeros convencionais. Portanto, sua degradação leva tanto tempo quanto a dos polímeros fabricados de fontes não-renováveis. Tem como vantagem o baixo impacto ambiental para produção de sua matéria-prima (DE SOUZA, 2020).

Por outro lado, os polímeros biodegradáveis são obtidos a partir de fontes naturais e renováveis, sintetizados por bactérias, derivados de fontes animais e até mesmo obtido de fontes fósseis (BRITO *et al.*, 2011). Os polímeros biodegradáveis são materiais que se degradam pela ação de microrganismos vivos ou enzimas gerando dióxido de carbono, água e biomassa, podendo ser consumidos em semanas ou até meses, dependendo se as condições são favoráveis para a biodegradação (PEREIRA, C. G. *et al.*, 2013) (BRITO *et al.*, 2011). A menção de biopolímeros nesse trabalho será feita considerando apenas os polímeros biodegradáveis.

Figura 4 - Classificação dos biopolímeros conforme a fonte de matéria prima e degradabilidade



Fonte: Bioplásticos: Entenda de Uma Vez Por Todas! - Afinko (2018).

2.2.1 Classificação dos polímeros biodegradáveis

Segundo (FRANCHETTI; MARCONATO, 2006), os polímeros biodegradáveis podem ser classificados como:

- 1) Naturais: são formados durante o ciclo de crescimento de organismos vivos em que sua síntese envolve reações catalisadas por enzimas e reações de crescimento de cadeia a partir de monômeros ativados, formados dentro das células por processos complexos. Dentro dessa classificação estão presentes os polissacarídeos (celulose, quitinas, etc), ácidos algínicos, poliésteres bacterianos e polipeptídeos naturais.
- 2) Sintéticos: São ésteres alifáticos biodegradáveis pela presença de cadeias carbônicas hidrolisáveis. Poli (ácido lático), poli (ácido glicólico), poli (ácido glicólico-ácido lático) e poli (ε-caprolactona) são exemplos dessa categoria. São muito empregados na área biomédica: fixadores em cirurgias como suturas absorvíveis dentro do sistema vivo, entre outros.

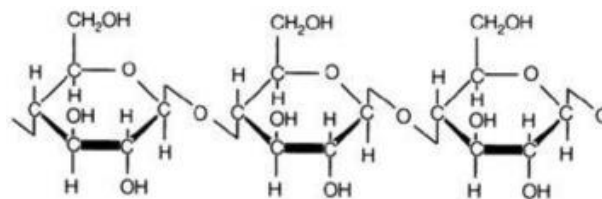
Os polímeros biodegradáveis têm atraído a atenção ao longo dos anos pelas várias aplicações ambientais e biológicas, assim como pelas propriedades que apresentam. Além de sua multifuncionalidade e abundância por serem extraídos de fontes renováveis, possuem propriedades versáteis como biocompatibilidade, não-toxicidade, atividade microbiana, flexibilidade e facilidade de processamento (KUMAR *et al.*, 2020).

Abaixo serão descritos os principais polímeros biodegradáveis encontrados na literatura.

2.1.1.1 Celulose

Considerada o polissacarídeo mais abundante na natureza, a celulose está presente em árvores, animais, fungos e bactérias, sendo a fibra vegetal a principal fonte, onde atua como elemento estrutural fornecendo força em madeiras e demais plantas. É um polímero linear com unidades repetidas de d-glucopiranosose, em que os mesmos estão ligados por ligações β -1,4-glicosídicas, conforme mostra a Figura 5 (MANSOORI *et al.*, 2020). A celulose possui hidroxilas que estabelecem fortes ligações intra e intermoleculares por pontes de hidrogênio responsáveis pela rigidez da cadeia, formação de fibras retas e estáveis com elevada resistência à tensão. Essas características fazem com que a celulose seja insolúvel na maioria dos solventes orgânicos e água (OLIVEIRA, 2013). Além disso, a celulose apresenta biocompatibilidade, biodegradabilidade, propriedades físicas e químicas estáveis, baixa densidade e baixo custo, entre outros (NASROLLAHZADEH *et al.*, 2021).

Figura 5 - Estrutura química da celulose



Fonte: Mansoori et al. (2020).

Para melhorar a solubilidade e processabilidade da celulose são feitas modificações químicas em sua estrutura, produzindo os derivados de celulose. Os derivados mais conhecidos são os ésteres de celulose, como acetato de celulose, éteres de celulose, como carboximetilcelulose e nitrato de celulose (OPREA; VOICU, 2020).

- Ésteres de celulose: formam-se a partir da esterificação das cadeias de celulose utilizando anidrido acético, anidrido propiônico e anidrido butírico para a produção do acetato de celulose, propionato de celulose e butirato de celulose, respectivamente. O principal éster utilizado na indústria é o acetato de celulose. É um biopolímero barato, biodegradável, biocompatível, tem boa solubilidade em vários solventes, o que o torna processável, possui insolubilidade em água, não-toxicidade, resistência química, entre outros, podendo ter sua aplicação em diversas áreas, como biomédica, embalagens de alimentos, filtração de água e imobilização enzimática

(KHOSHNEVISAN *et al.*, 2018) (IMAM; ADNAN; MOHD KAUS, 2020). A degradação do acetato de celulose, assim como a celulose, ocorre pela reação de cisão homo ou heterolíticas de cadeia entre as unidades de glicose. Isso se deve, pois, as ligações de éster são sensíveis à degradação, principalmente por cisão hidrolítica ou por presença de celulase, enzima que atua na hidrólise de celulose. Nesse caso, ocorre a biodegradação (SILVA, 2019).

- Éter de celulose: Os produtos mais comuns são carboximetilcelulose, metilcelulose e etilcelulose. A carboximetilcelulose é obtida por meio da carboximetilação de grupos hidroxila. A presença de grupos hidroxila e carboxila promovem excelentes aplicações ambientais, pela interação eletrostática do contaminante com grupos funcionais contendo oxigênio, sendo bons adsorventes (HEIDARPOUR *et al.*, 2020).
- Nitrato de celulose: ocorre pela substituição dos hidrogênios dos grupos hidroxila presentes na celulose pelo grupo amino. O valor máximo obtido na nitração é de 13,8% de nitrogênio na composição celulósica; já valores acima de 12,5% de nitrogênio produz material com caráter explosivo, utilizado pela indústria de explosivos. Utilizando teores abaixo de 12% de nitrogênio é possível obter produtos biocompatíveis, com estabilidade físico-química considerado adequado para aplicações biomédicas (SUCUPIRA, 2018).

Além das derivações acima, as nanoestruturas de celulose, também chamadas de nanoceluloses, abriram portas para a pesquisa e possibilidade de produção de novos materiais pelas suas propriedades como biodegradabilidade e facilidade de processamento. Além disso, possuem baixo custo, baixa densidade, elevada área superficial, entre outros (ZINGE; KANDASUBRAMANIAN, 2020). Existem três tipos de nanoceluloses, classificadas com base em seu tamanho, função e método de síntese, que são: celulose nanofibrilada (CNFs), nanocristais de celulose (CNCs) e nanocelulose bacteriana (BC). A diferença entre as formas nanométricas e a celulose bacteriana é que os CNCs e os CNFs são preparados partindo de uma estrutura microfibrilar, enquanto o BC é produzido por microrganismos, já na forma nanofibrilar (OPREA; VOICU, 2020).

Segundo Oprea & Voicu (2020), os derivados de celulose são uma alternativa viável à celulose pura devido à sua solubilidade em solventes orgânicos comuns. Além disso, possuem baixo custo, biocompatibilidade e biodegradabilidade, tornando-os uma opção atraente para aplicações na área da biomedicina e bioanálise. Liu *et al.* (2021) mencionaram que, devido às características únicas, como biodegradabilidade e propriedades físicas e mecânicas, a celulose e seus derivados estão ganhando espaço na indústria de embalagens de alimentos.

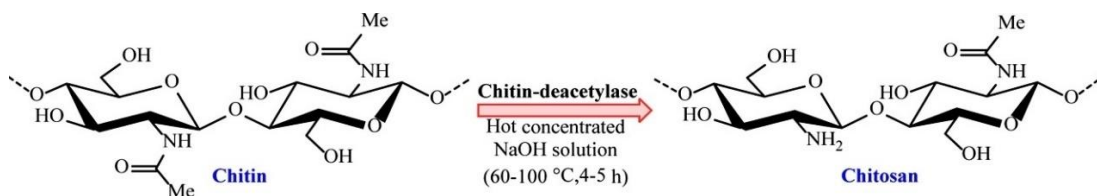
2.1.1.2 Quitina

A quitina, um polissacarídeo linear de N-acetil-d-glucosamina conectado através de ligação glicosídica $\alpha\beta$ (1 \rightarrow 4), é considerado o polímero mais abundante depois da celulose, por ser sintetizado através de um enorme número de organismos vivos, mais especificamente, de crustáceos (TANG; CHANG; ZHANG, 2011). É um polímero biodegradável, não-tóxico, renovável, possui propriedades antibacterianas, tem caráter semirrígido e hidrofóbico, sendo essa última característica um grande problema para o desenvolvimento de processamento e usos da quitina (RINAUDO, 2006).

2.1.1.3 Quitosana

Quitosana consiste em um polímero derivado da quitina e é produzido pela desacetilação em meio básico, conforme mostrado na Figura 6. Quando o grau de desacetilação da quitina atinge cerca de 50%, a quitosana produzida é caracterizada por ser solúvel em soluções diluídas ácidas, em um pH abaixo de 6,0 (NASROLLAHZADEH *et al.*, 2021). Segundo a pesquisa de Hamdi *et al.* (2015), a quitosana é um polímero que possui excelente propriedade de formar filmes atóxicos, com boa permeabilidade e resistência mecânica. A presença de grupos amino e hidroxila torna o composto um excelente adsorvente de poluentes orgânicos no tratamento de efluentes.

Figura 6 - Processo de fabricação da quitosana

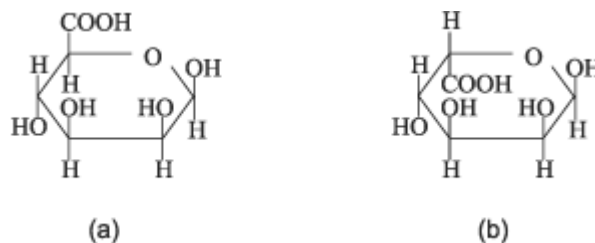


Fonte: Nasrollahzadeh *et al.* (2021).

2.1.1.4 Alginato

O alginato, um polissacarídeo aniônico e natural, é produzido a partir da parede celular de algas, sendo formado por monômeros de ácidos manurônico e gulurônico, conforme mostrado na Figura 7. Possui a característica de se tornar insolúvel quando na presença de cátions como sódio, cálcio, entre outros, formando géis (FRANCHETTI; MARCONATO, 2006). Esses biopolímeros vêm sendo bastante utilizado no tratamento de águas residuais pela sua estabilidade, alta permeabilidade à água, biodegradabilidade e não-toxicidade. Os adsorventes à base de alginatos formam hidrogéis estáveis podendo ser aplicados como um material de suporte em processos fotocatalíticos (NASROLLAHZADEH *et al.*, 2021). O estudo de Chkirida *et al.* (2021) trata da imobilização do catalisador TiO_2 em alginato de sódio em forma de hidrogéis para o tratamento de águas residuais, ocasionando na remoção de 98% do corante no meio.

Figura 7 - Estrutura química dos ácidos algínicos: a) ácido manurônico, b) ácido gulurônico



Fonte: Franchetti & Marconato (2006).

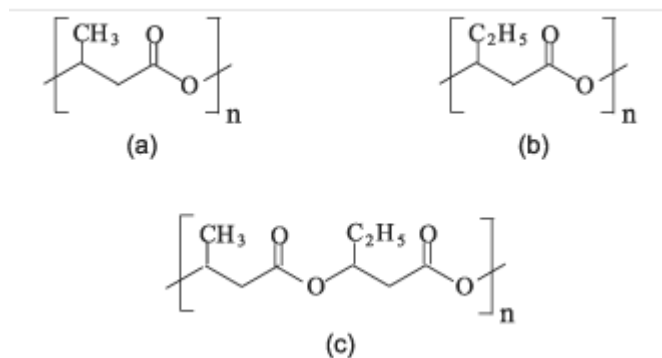
2.1.1.5 Poliésteres bacterianos

Os Poliésteres bacterianos são poliésteres alifáticos, também chamados de poli(hidroxi-alcanoatos) (PHAs), produzidos a partir da fermentação de uma grande variedade de bactérias. Suas propriedades estão diretamente relacionadas à composição do polímero e dos grupos alquila ramificados, podendo ser materiais mais rígidos ou até elastômeros mais resistentes. Dentre os PHAs mais conhecido estão o poli(3-hidroxi-3-butenato) (PHB), poli(3-hidroxi-valerato) (PHV) e poli(hidroxi-3-butenato-co-valerato) (PHB-V) e suas estruturas químicas estão ilustradas na Figura 8 (FRANCHETTI; MARCONATO, 2006).

O PHB, primeiro membro da família PHA identificado, é um poliéster linear do ácido d (-) -3-hidroxi-butenato. Possui ótimo módulo de elasticidade e alta cristalinidade possibilitando o

uso para diversas aplicações tecnológicas. Porém seu processamento é dificultado pela baixa estabilidade térmica por ter sua decomposição térmica próxima ao ponto de fusão. Para melhorar essa processabilidade o PHB é copolimerizado com 3-hidroxicaproato (HV) através de fermentação bacteriana ou métodos sintéticos gerando como produto o poli (3-hidroxicaproato-co-3-hidroxicaproato) (PHBV). Esse produto possui ponto de fusão menor do que o PHB, melhor ductilidade e flexibilidade (TEBALDI *et al.*, 2019).

Figura 8 - Estrutura química dos PHAs: a) poli(3-hidroxicaproato) b) poli(3-hidroxicaproato) c) po-li(hidroxicaproato-co-valerato)



Fonte: Franchetti & Marconato (2006).

2.1.1.6 Ácido polilático

Os ácidos poliláticos (PLAs) são poliésteres alifáticos termoplásticos provenientes de recursos renováveis como milho, beterraba, cana-de-açúcar ou arroz. Primeiramente, milho ou fontes de açúcar são processados para obtenção de D-glicose para então ocorrer a fermentação, produzindo o ácido láctico. Esse composto passa por um processo térmico e catalítico, obtendo-se um dímero cíclico, o qual é utilizado para obtenção do polímero. Possuem alto módulo de elasticidade, portanto são facilmente processáveis através de técnicas convencionais como moldagem por injeção, termoformagem e extrusão. Com relação às propriedades mecânicas, os PLAs são relativamente frágeis, sendo essa condição melhorada com a variação da massa molar e do grau de cristalinidade, produção de copolímeros e blendas ou também com a adição de cargas de reforço (PEREIRA, F. V. *et al.*, 2014).

2.1.1.7 Poli(ϵ -caprolactona)

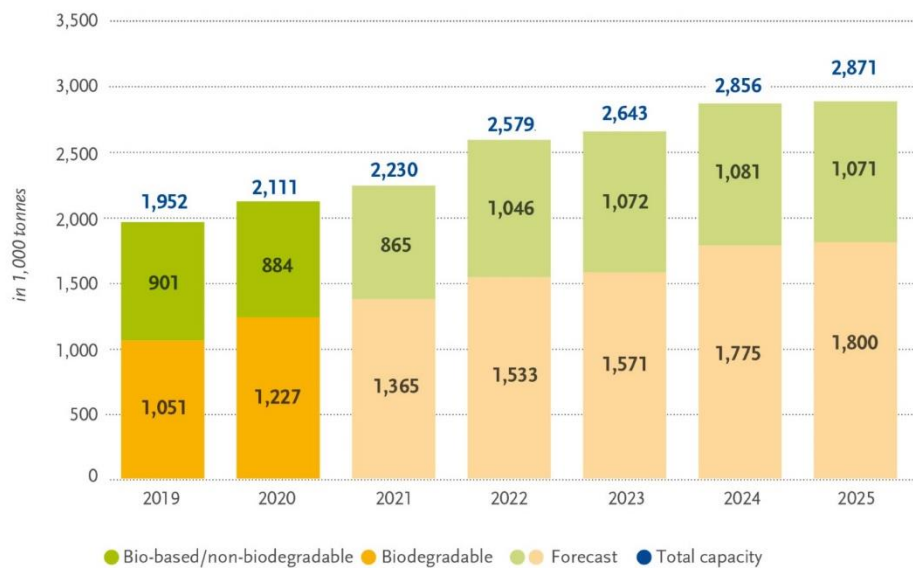
Assim como o PLA, o poli(ϵ -caprolactona) (PCL) é um poliéster alifático, porém é obtido através de fontes fósseis. Trata-se de um polímero hidrofóbico semicristalino, sendo sua cristalinidade dependente do peso molecular. Pode ser preparado de duas formas: por polimerização de abertura de anel de ϵ -caprolactona utilizando uma variedade de catalisadores (aniônicos, catiônicos e de coordenação) ou por abertura de anel de radical livre de 2-metileno-1-3-dioxepano. Uma das principais aplicações do PCL é como matriz de controle na liberação de drogas (WOODRUFF; HUTMACHER, 2010).

2.2.2 Capacidade e viabilidade econômica dos polímeros biodegradáveis

O desenvolvimento de novas técnicas de fabricação de polímeros biodegradáveis encontra-se em estágio inicial se comparado com os polímeros convencionais. Apresentam elevado custo devido ao baixo volume de produção (JURAS, 2013). Porém, a busca para a produção de polímeros biodegradáveis de baixo custo, utilizando sistemas de produção que empregam recursos renováveis, está estimulando grandes empresas a investir cada vez mais nesse mercado competitivo.

Com o aumento da demanda e surgimento de biopolímeros, o mercado dos mesmos está continuamente crescendo e se diversificando. É o que mostram os últimos dados compilados pela European Bioplastics, em que se verifica que a capacidade produtiva dos polímeros biodegradáveis nos últimos dois anos superou a dos polímeros convencionais, conforme Figura 9.

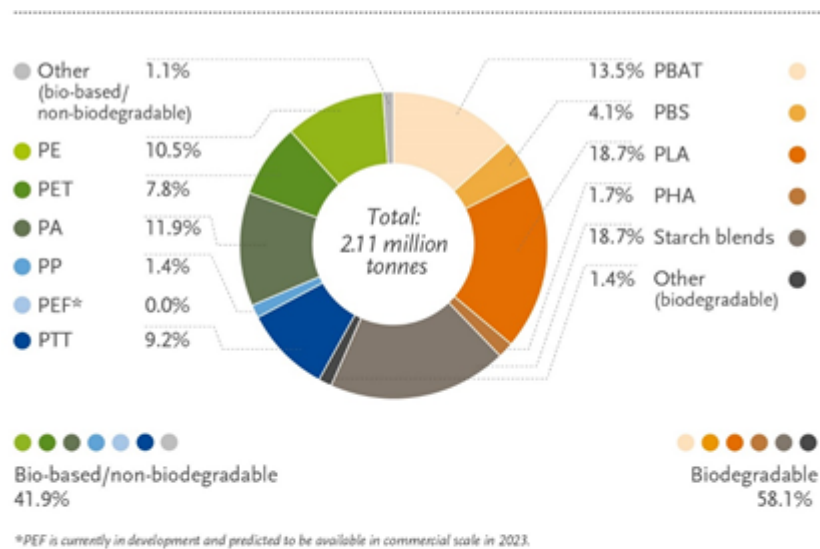
Figura 9 - Capacidade de produção global de biopolímeros



Fonte: Bioplastics (2020).

Atualmente, os plásticos biodegradáveis, como o PLA, PHA, misturas de amido e outros, respondem por quase 60% das capacidades globais de produção de biopolímeros no ano de 2020, conforme mostra a Figura 10. Segundo o site European Bioplastics, a produção de plásticos biodegradáveis tende a aumentar para 1,8 milhão em 2025, devido às taxas de crescimento significativas da produção de PHA e aos novos investimentos para a produção de PLA nos EUA e na Europa.

Figura 10 - Capacidade de produção global de polímeros em 2020 (por tipo de material)



Abreviaturas dadas para os polímeros:

Não biodegradáveis: PE (Polietileno); PET (Politereftalato de etileno); PA (Poliamida); PP (Polipropileno); PEF (Polietileno furanoato); PTT (Politereftalato de trimetileno)

Biodegradáveis: PBAT (Poli(butileno adipato co-tereftalato)); PBS (Polibutileno succinato); PLA (Poli(ácido láctico)); PHA (Polihidroxialcanoatos)

Fonte: Adaptado de Bioplastics (2020).

Dos polímeros biodegradáveis naturais, a celulose é a mais abundante na natureza, compreendendo 33% de toda a matéria orgânica do planeta. De grande importância econômica, a celulose é processada para a fabricação de papéis, fibras e até modificadas quimicamente para obtenção de plásticos (YAZDI; AMIRI; DARROUDI, 2020). Segundo o Relatório da Indústria Brasileira de Árvores (IBA, 2020), o Brasil segue como referência mundial na produção de celulose. Em 2019, o país se manteve como segundo maior produtor atrás dos EUA, com aproximadamente 20 milhões de toneladas fabricadas. Ao se destacar pela qualidade e origem ambientalmente correta, o produto mantém o segmento nacional como um dos mais desejados do mundo. De toda a produção, 75% da mesma foi destinada para exportação e o restante para o mercado doméstico. Já na exportação, o Brasil lidera como maior exportador de celulose no mercado mundial. Os principais destinos foram China com 43% e EUA com 16%.

Assim, tendo em vista a elevada oferta, assim como a economicidade da celulose, esse trabalho tem como objetivo investigar a eficiência da degradação utilizando fotocatalisadores imobilizados nesse polímero. O próximo capítulo apresenta a metodologia aplicadas em cada etapa.

3 METODOLOGIA

Esse trabalho foi realizado através de pesquisa bibliográfica, abrangendo as seguintes etapas:

1- Estudo dos fundamentos teóricos necessários para a compreensão do tema. Os conceitos e as informações pertinentes sobre o assunto de imobilização de fotocatalisadores em polímeros biodegradáveis para a fotocatalise heterogênea, deram origem ao Capítulo 2.

2- Pesquisa por materiais específicos: a base de dados adotada para a coleta de informações foi a Science Direct, tendo sido utilizadas as seguintes palavras-chave: "biodegradable polymer" "photocatalyst" "immobilization". Com o intuito de abarcar o maior conteúdo, foram analisados um total de cinquenta artigos, todos publicados entre os anos de 2011 até 2021.

Nessa fase foi realizada a análise dos artigos encontrados. Essa análise consistiu na identificação do polímero utilizado, assim como do fotocatalisador e do método de imobilização. Além disso, buscou-se estabelecer quais foram os parâmetros de operação, a eficiência da degradação fotocatalítica da molécula-alvo e a degradação após reuso do compósito final por ciclos.

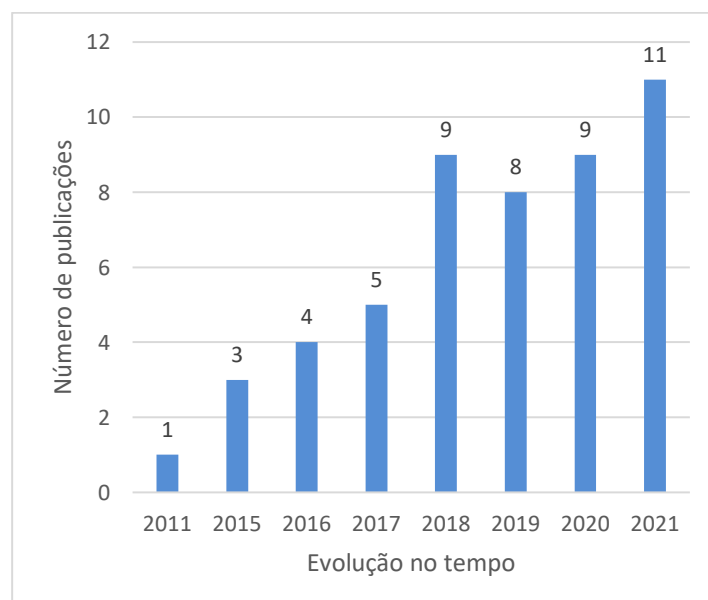
3- Tendo sido identificado o polímero biodegradável mais promissor para aplicação em campo, a terceira etapa consistiu no estudo e discussão dos principais artigos relacionados ao biopolímero celulose e seus derivados, fazendo as devidas comparações quando possível. Para essa avaliação, a celulose foi categorizada em grupos, a saber: celulose pura, acetato de celulose e junção celulose/biopolímero e as comparações foram feitas avaliando as moléculas-alvo com caráter parecidos.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Durante a etapa de pesquisa bibliográfica, foi feito um levantamento dos tipos de polímeros biodegradáveis utilizados para imobilizar fotocatalisadores e, portanto, foi elaborada a Tabela A1, localizada no Apêndice A. Essa tabela reúne as informações disponíveis em cada trabalho, as quais permitiram, ou não, a comprovação da eficiência do processo em diferentes contextos. Dentre essas estão: tipo de polímero, fotocatalisador, técnica de imobilização, forma do compósito final, condições operacionais (concentração da molécula-alvo, volume da reação, quantidade de compósito e irradiação), percentual de degradação no tempo e a degradação após reuso do compósito. Excertos da Tabela A1 serão apresentados e discutidos ao longo do presente capítulo.

A Figura 11 mostra que houve um crescimento no número de trabalhos envolvendo a imobilização de fotocatalisadores em polímeros biodegradáveis, entre os anos de 2011 e 2021. Isso se deve, provavelmente, ao avanço das pesquisas com o intuito de substituição dos polímeros de origem fóssil para diminuir o impacto ambiental, já que a utilização de polímeros sintéticos é uma preocupação atual, por causar a mudança climática global, alto acúmulo de detritos plásticos que não são biodegradáveis e o esgotamento de reservas fósseis. (DHALI *et al.*, 2021).

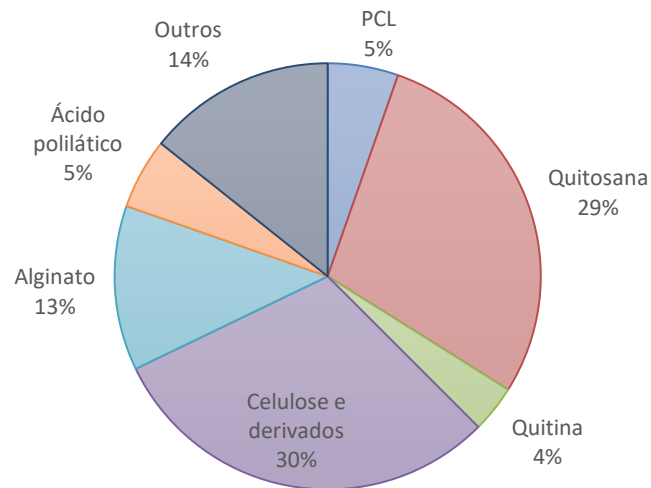
Figura 11 - Evolução no tempo dos trabalhos relacionados à imobilização de fotocatalisadores em polímeros biodegradáveis



Fonte: Elaborado pela autora.

Além do aumento do número de artigos com o tempo, foi possível avaliar a proporção de publicações envolvendo cada polímero, mostrada na Figura 12.

Figura 12 - Percentual de publicações por polímero biodegradável

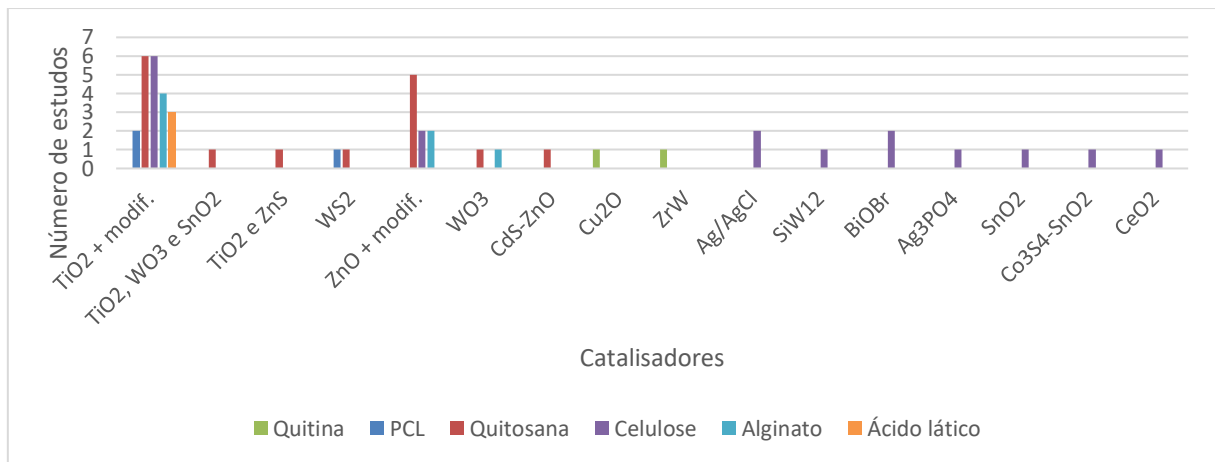


Fonte: Elaborado pela autora.

Observa-se que a quitosana foi bastante utilizada devido à sua capacidade de imobilizar o fotocatalisador e ser um material adsorvente, ajudando na remoção do poluente. Porém, é a celulose e seus derivados que têm o maior número de estudos pela grande disponibilidade ambiental, por ser o biopolímero mais abundante na natureza e a versatilidade do polímero para melhorar sua processabilidade com a formação dos derivados de celulose (MANSOORI *et al.*, 2020) (OPREA; VOICU, 2020).

A escolha do catalisador é de extrema importância para que o processo possa atingir uma alta eficiência da fotodegradação. É necessário que o catalisador seja estável e tenha afinidade com a superfície do biopolímero para que haja a devida ancoragem na matriz e que não haja perda de eficiência no processo fotocatalítico. Os catalisadores utilizados para os principais biopolímeros encontram-se na Figura 13.

Figura 13 - Relação dos catalisadores para os principais biopolímeros

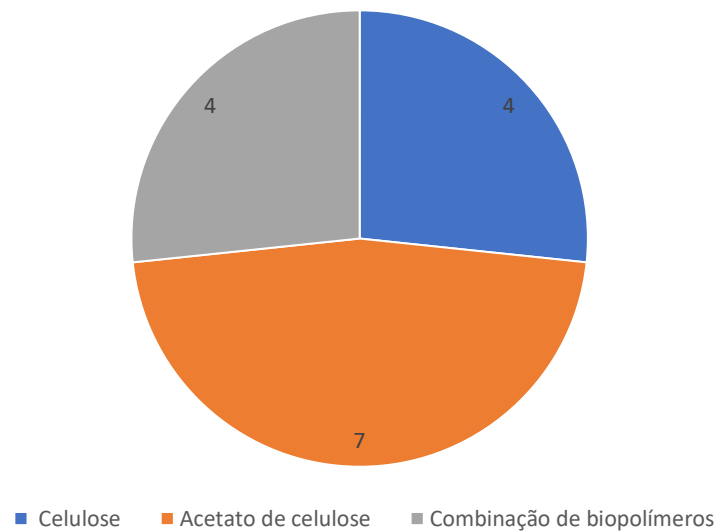


Fonte: Elaborado pela autora.

É possível perceber que o catalisador TiO₂ é amplamente utilizado, representando quase 44% dos estudos de imobilização em biopolímeros. O segundo mais utilizado foi o ZnO com aproximadamente 19% dos estudos. Ambos são semicondutores de baixo custo, não-tóxicos, com boa acessibilidade comercial e estabilidade química. Aproximadamente 69% das publicações com quitosana utilizam como fotocatalisador o TiO₂ e ZnO. Porém, percebe-se que muitos estudos vêm explorando novas possibilidades de catalisadores que permitam alta atividade fotocatalítica e que sejam ecologicamente corretos. Como exemplo tem-se o trabalho de Li et al. (2017) que utiliza como fotocatalisador polioxometalato (POM), material que possui propriedades fotocatalíticas comparáveis aos semicondutores mais conhecidos como TiO₂ e ZnO. Os estudos que utilizam a celulose como matriz biopolimérica são os que mais abordam novos fotocatalisadores, sendo aproximadamente 53% dos artigos.

Para fazer a análise da eficiência de degradação do poluente utilizando fotocatalisador imobilizado em celulose, foi necessário fazer a separação dos estudos quanto aos tipos de celulose. Estes foram divididos no presente estudo em: celulose pura, acetato de celulose e mistura de celulose com outros biopolímeros. A proporção de cada pesquisa pode ser observada na Figura 14. Percebe-se que o acetato de celulose é o biopolímero mais utilizado na imobilização do fotocatalisador. Provavelmente esse fato se deve à facilidade de processamento do acetato de celulose, já que a celulose é insolúvel à grande maioria dos solventes e a combinação de biopolímeros para formação de compósito possivelmente seja mais complexa (IMAM; ADNAN; MOHD KAUS, 2020) (OLIVEIRA, 2013).

Figura 14 - Proporção dos estudos envolvendo a celulose



Fonte: Elaborado pela autora.

As categorias apresentadas na Figura 14 são discutidas em detalhe nos próximos itens.

4.1 TRABALHOS UTILIZANDO CELULOSE NA SUA FORMA ORIGINAL

Avaliando primeiramente a celulose na sua forma original, foram encontrados na literatura quatro artigos, mostrados na Tabela 2. A nanocelulose entra nessa categoria por se tratar da celulose sob forma nanométrica. De acordo com Dhali et al. (2021), a nanocelulose requer uma dimensão menor que 100 nm e é subcategorizada com base em sua orientação morfológica e características funcionais, dependentes da fonte da celulose e técnicas de isolamento utilizada.

Tabela 2 - Estudos voltados à imobilização de fotocatalisadores em celulose pura

Artigo	Polímero	Fotocat.	Molécula-alvo/conc	Condições operacionais	Degradação / tempo
(DU <i>et al.</i> , 2018)	Celulose	BiOBr	Rhodamine B / 25 mg/L	Compósito: Nanocompósitos - 20 mg Volume sol.: 50 mL pH: - Visível / > 420 nm	99,1 (1x), 95,7% (2x), 91,9% (3x) e 88,6% (4x) / 60 min
(YU <i>et al.</i> , 2020)	Celulose	Au-TiO ₂	Rhodamine B / 1-9 mol/L	Compósito: Membrana - 0,145g/L Volume sol.: 100 mL pH: - Solar / 500 W Xe lamp	94,99% / 180 min
(LEBOGANG <i>et al.</i> , 2019)	Nanocelulose	Ag ₃ PO ₄	MB e MO / 26,7 mg/L	Compósito: Nanopartículas - 0,018 g Volume sol.: 50 mL pH: - Solar / 1000 W/m ²	100% / 45 min (MB) e 90 min (MO) (1x), ~100% (MB) (3x)
(SHI <i>et al.</i> , 2021)	Celulose	Ag-ZnO	MO / 0,1 M	Compósito: Nanoesferas - 0,02g Volume sol.: - pH: - UV / 4W	90% (1x), ..., 87,9% (10x) / 540 min

Fonte: Elaborado pela autora.

O estudo realizado pelo Du et al. (2018) mostra que, utilizando o fotocatalisador BiOBr imobilizado em celulose, houve uma melhora na degradação da Rhodamina B (RhB) de 85% para 99%, em relação ao catalisador puro. A constante de reação foi quase duas vezes maior utilizando o fotocatalisador imobilizado, de 0,036 min⁻¹ para 0,075 min⁻¹. Foi estudada, ainda, a degradação sem a presença do fotocatalisador (fotólise), e com a utilização apenas da celulose, mostrando que não há decréscimo na concentração do poluente. Foi verificada a estabilidade com a reutilização do compósito e foi constatado que a atividade fotocatalítica na reciclagem foi considerável, com quase 89% de degradação na quarta utilização. De acordo com o autor, através do estudo da morfologia do compósito, essa estabilidade se deve à compatibilidade que

existe entre a celulose e o fotocatalisador BiOBr, pela estrutura com maior área superficial e mais sítios ativos, aumentando a propriedade de adsorção e, portanto, a melhora na atividade fotocatalítica. Com a análise de XPS e PL, foi verificado que o compósito possuiu elevado teor de oxigênio adsorvido na superfície e uma menor probabilidade de recombinação de pares elétron/lacuna, favorecendo a reação de degradação.

Yu et al. (2020) realizaram a imobilização do fotocatalisador TiO₂ dopado com Au em uma membrana de celulose para a degradação de RhB sob irradiação de luz solar. Segundo o autor, utilizando apenas TiO₂ com a membrana de celulose, a degradação atingiu 76,5%. Em contrapartida, utilizando TiO₂-Au imobilizados em celulose, a degradação foi para 95%. Com isso, foi comprovado que existe um efeito de sinergia entre TiO₂ e Au, pelo aumento considerável da degradação do poluente. O estudo também avaliou a influência do percentual de Au e verificou que aumentando a concentração de Au no compósito, provoca um aumento na atividade fotocatalítica, por alterar a eficiência de fotoabsorção do TiO₂.

Lebogang et al. (2019) avalia a atividade fotocatalítica de Ag₃PO₄ imobilizado em nanocelulose para a degradação de corante catiônico e aniônico, sendo eles azul de metileno e alaranjado de metila, respectivamente. Foi relatado que a taxa de degradação do azul de metileno (MB) foi muito mais rápida do que do alaranjado de metila (MO), sendo ela de 0,042 min⁻¹ para o azul de metileno contra 0,008 min⁻¹ para o alaranjado de metila. Embora os corantes aniônicos tenham uma alta adsorção no catalisador e se degradem mais rapidamente do que seus equivalentes catiônicos, a demora da degradação do MO ocorreu por se tratar de um corante azo, produto recalcitrante com estrutura complexa, e, portanto, mais difíceis de degradar. O estudo ainda faz a análise de reuso do compósito utilizando MB como molécula-alvo e observa-se que o corante foi totalmente degradado com 3 ciclos após 90 minutos de ensaio.

Shi et al. (2021) avaliaram a fotocatalise utilizando ZnO modificado com Ag como catalisador imobilizado em rede tridimensional de celulose na degradação de alaranjado de metila sob irradiação UV e verificaram a melhor morfologia das fibras da celulose para maior eficiência de degradação. Foi observado que as atividades fotocatalíticas dos nanocompósitos de Ag-ZnO/celulose foram maiores do que as de Ag-ZnO. Segundo o autor, isso se deve pela boa dispersão de Ag-ZnO nas redes 3D da celulose, proporcionando uma boa área de reação para a degradação de MO. Nesse estudo, foi comprovado também que a presença de Ag aumenta a atividade fotocatalítica, pois Ag-ZnO/celulose teve maior atividade do que nanocompósitos de ZnO/celulose. A recombinação de elétrons e lacunas nos processos fotocatalíticos é inibida com a presença de Ag, possibilitando que a constante de reação seja maior do que apenas ZnO/celulose. A avaliação da reciclagem dos nanocompósitos mostra que a taxa de degradação de MO

pelo nanocompósito em seu décimo uso foi apenas 2% menor do que a apresentada no primeiro uso. A ação dos grupos hidroxila advindos da celulose proporcionou que o fotocatalisador seja fortemente fixado à estrutura garantindo a boa eficiência fotocatalítica e uma alta estabilidade para a reciclagem do material.

Os trabalhos descritos anteriormente utilizam condições operacionais e fotocatalisadores diferentes, sendo impraticável fazer uma comparação rigorosa no que se refere a atividade final do compósito em estudo. De maneira geral, o trabalho que utiliza a nanocelulose foi o mais eficiente pela degradação completa dos corantes catiônico e aniônico em um menor tempo de ensaio. O compósito que mais se mostrou estável foi o desenvolvido por Shi que obteve mais ciclos e uma diminuição insignificante na atividade fotocatalítica do compósito. Isso foi atribuído à espessura das fibras de celulose que auxiliaram na distribuição uniforme dos fotocatalisadores, mostrando que quanto menor o tamanho da fibra da celulose, maior a área superficial e, conseqüentemente, maior o teor de grupos hidroxila possibilitando em uma maior atividade fotocatalítica.

No entanto, o foco do presente trabalho é a avaliação do efeito da celulose e essa não impediu a degradação dos poluentes (Rhodamina B, azul de metileno e alaranjado de metila) e permaneceu estável nos três trabalhos em que houve os ensaios de ciclo. Os trabalhos de Du et al. (2018) e Shi et al. (2021) registraram um aumento na atividade fotocatalítica com a sua utilização, mostrando que existe um efeito sinérgico entre o catalisador e o biopolímero.

4.2 TRABALHOS UTILIZANDO ACETATO DE CELULOSE

O acetato de celulose (CA), um dos principais derivados da celulose, também foi bastante discutido como suporte na imobilização de fotocatalisadores, e os principais artigos encontram-se na Tabela 3.

Tabela 3 - Estudos voltados à imobilização de fotocatalisadores em acetato de celulose

Artigo	Polímero	Fotocat.	Molécula-alvo/conc	Condições operacionais	Degradação / tempo
(XIE, J.; HUNG, 2018)	CA, PCL e PLA	TiO ₂ (5 wt%)	MB / 20 mM	Compósito: Filme Volume sol.: 30 mL UV / 1,3 mW/cm ²	CA: 53%, PLA: ~0% e PCL: 72% / 180 min
(COSTANTINO <i>et al.</i> , 2020)	CA	SnO ₂	Alaranjado de metila (MO) e azul de metileno (MB) / 5 ppm	Compósito: Membrana - 0,004 g Volume sol.: 3 mL UV / 6W - 254 nm	MO: 92% / 210 min e MB: 95% / 240 min
(ZHOU <i>et al.</i> , 2016)	CA	Ag/AgCl	MO / 10 mg / L	Compósito: Membrana de nanofibras - 0,01 g Volume sol.: 10 mL Visível / > 420nm	100% (1x), 83% (2x), 82% (3x) e 72% (4x) / 160 min
(MELINTE <i>et al.</i> , 2021)	CA	CeO ₂	MO, CR e 4-nitrofenol / 5*10 ⁻⁵ , 5*10 ⁻⁶ e 10 ⁻⁴ M	Compósito: Filme - 1 g Volume sol.: 100 mL pH: 5,5 - 6 UV / 15 mW/cm ² - 375 nm	MO: 94,2 %/420 min , CR: 99% e 4-NPh: 97,7% / 150 min
(LI, W. <i>et al.</i> , 2017)	CA	SiW ₁₂	MO e Tetracycline (TC) / 10 mg / L	Compósito: Membrana nanofibrosa - 0,2 g Volume sol.: 100 mL pH: 2 UV / 300W Hg lamp	94,6% (MO) e 63,8%(TC)/ 120 min (1x), MO: 75,6% (3x) TC: 49,4% (3x)
(IMAM; ADNAN; MOHD KAUS, 2020)	CA	BiOBr	Ciprofloxacina / 20 ppm	Compósito: Filme 9 cm ² Volume sol.: 100 mL pH: 7 Luz fluorescente / 36 W - 400 -750 nm	~70% (1x), 58,72% (2x) .. ~55% (10x) / 350 min
(MARINHO <i>et al.</i> , 2017)	CA	TiO ₂	Cromo (VI) / 0,02 mM	Compósito: Filme - 4,86 mg/cm ² Volume sol.: 1500 mL pH: 3 UV-A/ 41 W/m ²	~100% / 60 min (1x), 100% / 90 min (10x)

Fonte: Elaborado pela autora.

O estudo de J. Xie & Hung (2018) registrou que a utilização de filme de acetato de celulose contendo TiO_2 imobilizado proporciona a fotodegradação de 53% do corante azul de metileno sob irradiação UV, tendo esse compósito potencial de utilização como embalagens de alimentos com finalidade antimicrobianas. O autor sugere que a degradação desse poluente ocorreu pela adsorção do grupo funcional catiônico e a formação de produtos como CO_2 , SO_2^- , NH_4 e NO_3^- através da fotocatalise.

Costantino et al. (2020) avaliaram a atividade fotocatalítica de membranas fibrosas de acetato de etila com a imobilização in situ do fotocatalisador de SnO_2 , usado na degradação de corantes aniônicos e catiônicos. O estudo obteve a degradação de 92% e 95% do corante MO e MB, respectivamente, sob irradiação UV, indicando que a imobilização se mostrou efetiva nas fibras do biopolímero e, com constantes de reação de $0,006 \text{ min}^{-1}$ para MO e $0,01 \text{ min}^{-1}$ para MB. Foi verificado que, durante a reação fotocatalítica, não houve nenhuma alteração no diâmetro médio, morfológica e química na superfície do material, sugerindo estabilidade do compósito.

Entre os dois artigos mencionados acima, a avaliação fica comprometida pois utilizam catalisadores diferentes assim como as condições operacionais que diferem entre si. No entanto, embora os catalisadores tenham um band gap parecidos, há uma divergência de resultados com relação a degradação do corante azul de metileno. No mesmo tempo de reação fotocatalítica, J Xie atingiu 53% de degradação enquanto Constantino chegou em um resultado em torno de 70%. Tudo indica que a formação in situ no estudo de Costantino et al. (2020) proporcionou uma melhor distribuição dos fotocatalisadores na superfície da membrana favorecendo a reação.

Zhou et al. (2016) estudou a imobilização de Ag/AgCl em acetato de celulose para degradação do corante alaranjado de metila sob luz visível, avaliando também a influência da geometria do fotocatalisador sintetizado. Foi obtido como resultado uma degradação total do corante em 160 minutos de ensaio e a possibilidade de reutilização do compósito, resultando na degradação de 72% no quarto ciclo. Portanto, foi obtido um compósito com excelente desempenho fotocatalítico e boa estabilidade.

Melinte et al. (2021) sintetizou nanopartículas de CeO_2 fotocataliticamente ativas (modificação com 3-aminopropil (dietoxi) metilsilano) e imobilizou em matriz de acetato de celulose. O desempenho fotocatalítico foi investigado pela fotodegradação de um corante aniônico (MO), um corante azo (CR) e um fármaco (4-nitrofenol) sob irradiação UV tendo como resultados a degradação dos poluentes de 94,2% em 420 minutos de reação, 99% e 97,7% em 150 minutos, respectivamente. Além disso foi avaliada a possibilidade de reutilização do compósito

em 5 ciclos e foi verificado que, na degradação de 4-nitrofenol, a perda de eficiência fotocatalítica é insignificante de um ciclo para outro. Portanto, o material é estável para as reações fotocatalíticas e um dos fatores que contribui para isso, segundo o autor, é a presença de NH_2 advindo da modificação do fotocatalisador por promover melhor fixação e estabilização do CeO_2 em matriz celulósica.

A pesquisa de Li et al. (2017) consistiu na preparação de uma membrana nanofibrosa de acetato de celulose com hidrato de ácido tungstosilícico (SiW_{12}) para fotodegradação de poluentes como MO e tetraciclina. Foi feito um estudo das reações em paralelo como a fotólise, CA puro, fotocatalise com SiW_{12} puro e do compósito final na degradação desses poluentes para verificar se teria algum efeito de sinergia dos componentes da membrana. O desempenho da fotólise e do CA puro foram desprezíveis na fotodegradação do MO. Foi verificado que existe um efeito sinérgico entre a membrana e o SiW_{12} , pois a degradação de MO foi 94,6% em comparação com 28,9% utilizando apenas o fotocatalisador puro, ou seja, a degradação foi 3,3 vezes a mais com o uso do compósito. Já para o fármaco, a fotólise apresentou uma degradação baixa de 11,3% e CA puro com desempenho desprezível. Já a fotocatalise utilizando o compósito final foi de 63,8% em comparação com 23,5% do SiW_{12} puro. O estudo ainda apontou que a membrana pode ser utilizada em 3 ciclos sem diminuição na atividade fotocatalítica. De acordo com os autores, esse desempenho pode ser atribuído à estrutura química estável do compósito e pelas ligações de hidrogênio entre CA e SiW_{12} inibindo a perda do fotocatalisador do suporte durante o processo fotocatalítico.

Dos estudos que avaliaram a fotodegradação do corante alaranjado de metila, mesmo se tratando de uma molécula complexa para degradação, todos tiveram uma alta atividade fotocatalítica em virtude dos parâmetros diferenciais utilizados em seus sistemas, principalmente com a estrutura do fotocatalisador e a matriz polimérica.

Imam et al. (2020) avaliou a imobilização de BiOBr em um filme de acetato de celulose para a degradação do fármaco ciprofloxacina sob irradiação de luz fluorescente. Os autores apontaram o baixo desempenho de fotocatalise do compósito final ($k = 0,0027 \text{ min}^{-1}$) na degradação do poluente se comparado com o sistema BiOBr suspenso ($k = 0,006 \text{ min}^{-1}$) e atribuíram esse fator ao fato de que a área superficial e a eficiência do fotocatalisador foram sacrificadas quando imobilizadas em matriz polimérica, sendo o percentual de degradação obtido no estudo de aproximadamente 71%. Os estudos de reutilização do filme verificaram um decréscimo na eficiência para 59% de degradação. Essa diminuição de eficiência pode ser atribuída à adsorção do poluente não degradado ou de seus intermediários em sítios ativos do filme. Porém a partir do terceiro ciclo, a eficiência estabilizou tendo degradação de 55% no décimo ciclo. Portanto,

o filme obtido é estável e apresentou uma eficiência significativa, com leve decréscimo no desempenho após 10 ciclos de reuso.

O último trabalho que menciona a utilização do acetato de celulose foi de Marinho et al. (2017), em que avalia a redução de Cr VI em Cr III em um fotoreator tubular embalado com estruturas monolíticas de acetato de celulose revestidas com nanopartículas de TiO₂. O estudo avalia os diversos parâmetros como quantidade de fotocatalisador, pH do sistema, concentração de ácido cítrico e do cromo, intensidade de luz e a utilização de outros sequestrantes. Além disso, analisa a capacidade do compósito ser reutilizado. Diante de todos esses parâmetros e seus respectivos pontos ótimos, o melhor desempenho do compósito foi com a redução completa do Cr VI em 60 minutos. O último aspecto que foi avaliado foi a capacidade do compósito ser reutilizado. Constatou-se que houve eficiência na imobilização pela lixiviação desprezível e que houve uma diminuição na velocidade de degradação do primeiro ciclo para o segundo, tendo a redução completa com 90 minutos de ensaio. Após o segundo ciclo, a redução fotocatalítica do Cr VI manteve-se inalterada, mostrando que o compósito é estável em 10 ciclos consecutivos.

Assim como os trabalhos que utilizaram a celulose, não é possível fazer uma avaliação cruzada dos valores pois as condições operacionais e catalisadores foram diferentes. Porém é possível verificar que o biopolímero acetato de celulose é um bom suporte para imobilização pois não inibiu ou interferiu negativamente na atividade fotocatalítica dos ensaios. Inclusive o trabalho que utiliza SiW₁₂ relatou um efeito sinérgico na utilização do acetato de celulose e o catalisador pelo aumento notável da atividade fotocatalítica, em que utilizando apenas SiW₁₂ puro obteve 28,9% de degradação enquanto o compósito obteve 94,6% de degradação do poluente. Além da boa eficiência fotocatalítica, os compósitos finais foram estáveis, com baixa perda do desempenho nos ciclos. Portanto, o acetato de celulose é uma alternativa promissora de suporte por ser um material inerte, estável às irradiações UV-Vis e de fácil processabilidade.

4.3 TRABALHOS UTILIZANDO CELULOSE EM ASSOCIAÇÃO COM OUTROS BIOPOLÍMEROS

Além da utilização da celulose e derivados em sua forma única, foi proposta por diversos autores a junção desses com outro tipo de biopolímero para melhorar a atividade fotocatalítica, conforme é mostrado na Tabela 4.

Tabela 4 - Estudos voltados à imobilização de fotocatalisadores em mistura de biopolímeros

Artigo	Polímero	Fotocat.	Molécula-alvo/conc	Condições operacionais	Degradação / tempo
(NG; LEO, 2019)	Álcool polivinílico + celulose	TiO ₂	Azul de metileno / 5ppm	Compósito: Filme Volume sol.: - pH: - UV-C / 10W	99% / 40 min (1x), 99% /40 min (10x)
(SHARMA, D.; KUMARI; DHAYAL, 2021)	Celulose + álcool polivinílico	TiO ₂	Azul de metileno / 20 ppm	Compósito: Filme - 16 cm ² Volume sol.: 50 mL pH: - Solar	98,1% / 120 min
(KAMAL <i>et al.</i> , 2015)	Quitosana + MCM	ZnO	Alaranjado de metila / 30 mg / L	Compósito: 60,3 cm ² / 0,033 g Volume sol.: 100 mL pH: 6 UV / 254 nm	96,7% (1x) / 300 min
(THOMAS <i>et al.</i> , 2016)	Alginato + carboximetil de celulose	TiO ₂	Vermelho do Congo (CR) / 4,29*10 ⁻⁵ M	Compósito: Hidrogel - 1,2 g / L Volume sol.: 30 mL pH: 6 Visível / 900 W/m ²	91,5 % (1x), 85% (2x) ... ~85% (5x) / 240 min

Fonte: Elaborado pela autora.

O estudo de Ng & Leo (2019) propuseram a imobilização de nanopartículas de TiO₂ em filmes finos de PVA e celulose para determinar a atividade fotocatalítica na remoção de azul de metileno sob irradiação UV. Foram avaliados os desempenhos dos sistemas com: a utilização de filmes de PVA/celulose com diferentes porcentagens de TiO₂; somente PVA/celulose; PVA/TiO₂ e partículas de TiO₂ em suspensão. O filme do compósito final com a maior carga de fotocatalisador removeu 99% do MB em 40 minutos. Além disso, foi analisada a possibilidade de reutilização do filme compósito e verificou-se que no décimo ciclo, 99% do MB ainda foi removido pelo filme.

Sharma *et al.* (2021) estudaram a utilização de PVA como matriz polimérica e aglutinante entre a celulose e TiO₂ na fotodegradação de azul de metileno sob a luz solar, em que é observada uma degradação de 98,10% do corante em 120 minutos. O ensaio em branco, em que não utiliza o compósito, obteve aproximadamente 20% de degradação e filme de celulose/PVA

obteve 72,5% de degradação. Portanto, existe uma sinergia entre os biopolímeros e o catalisador, possibilitando uma maior eficiência de fotodegradação.

É possível verificar, com os dois artigos anteriores, que o azul de metileno pode ser facilmente degradado sob irradiação UV e solar utilizando compósitos de celulose/PVA/ TiO₂. A rápida cinética de adsorção do corante nos filmes desenvolvidos nos dois artigos resultou em um aumento da atividade fotocatalítica. Com a alta adsorção, foi possível obter uma alta taxa de remoção do corante aniônico do meio utilizando filmes sem a presença de catalisador. Além disso, verifica-se que a irradiação UV é mais eficiente na fotocatalise do que a luz solar. Isso ocorre porque a irradiação UV é mais energética do que a luz solar, possibilitando uma maior degradação do poluente.

Kamal et al. (2015) avaliaram o desempenho da imobilização de ZnO em quitosana/microfibrilas de celulose na fotocatalise do corante alaranjado de metila na presença de UV. Depois de experimentos para determinar os valores ótimos para concentração inicial do corante e pH da solução, o compósito removeu 80% em 100 minutos chegando à aproximadamente 97% em 300 minutos de reação. O principal fator que permitiu a alta degradação do corante foi a boa propriedade de adsorção da quitosana. Foi analisado que 70% do corante foi adsorvido no compósito em 125 min.

O artigo elaborado por Thomas et al. (2016) propõe a síntese de hidrogéis de alginato e carboximetilcelulose reticulados com íon de bário e a imobilização de nanopartículas de TiO₂ para a fotodegradação do corante CR. Os resultados revelaram que a degradação fotocatalítica na presença do compósito e irradiação de luz solar foi de 91,5% em 240 minutos. Verificou-se também que houve efeito de sinergia entre o catalisador e os biopolímeros pelo aumento da fotocatalise de 55% para 91,5%. Para verificar a reutilização e estabilidade do compósito, a reação de degradação foi repetida até quatro ciclos. Houve uma diminuição da degradação de 91% para 85% após o primeiro ciclo, mantendo-se constante até o quarto ciclo. Com análises de FTIR e XDR verificou-se que não houve alteração significativa da estrutura e nenhuma lixiviação das nanopartículas de TiO₂ após os quatro ciclos, confirmando que o compósito é altamente estável e pode ser utilizado como um fotocatalisador eficiente.

Os estudos que tiveram como finalidade a degradação de corantes aniônicos como o alaranjado de metila e o vermelho congo obtiveram excelentes resultados, apesar de se tratar de poluentes de natureza aniônica com ligações azo. Essas ligações conferem alta estabilidade, tornando-os recalcitrantes, fator que pode levar a uma degradação lenta. Portanto, a junção de biopolímeros com catalisadores tornou-se efetiva para a fotodegradação.

Logo, é possível concluir que a junção de celulose com outro biopolímero, aumenta as propriedades de adsorção e, desse modo, há uma melhora na taxa de degradação do poluente. Esse comportamento é visto no trabalho de Kamal em que não há adsorção do corante nas microfibrilas de celulose, porém a molécula-alvo é bastante adsorvida na combinação de biopolímeros com e sem TiO_2 , influenciando na eficiência da degradação, pois quanto mais moléculas adsorvidas na superfície do catalisador mais fácil será a degradação. Com relação à reciclabilidade, verificou-se que os compósitos são estáveis e possuem alta taxa de degradação após reutilizações, tendo como destaque o trabalho de Ng & Leo (2019) em que após dez ciclos, o compósito conseguiu degradar quase completamente o corante, sem perda da eficiência da reação.

5 CONCLUSÕES

A imobilização de fotocatalisadores em polímeros biodegradáveis visando a aplicação do compósito no processo de fotocatalise heterogênea é um tema de interesse crescente, o que se reflete no aumento do número de publicações científicas relacionadas ao tema.

A revisão da literatura aqui apresentada permite afirmar que a celulose (e seus derivados) e a quitosana são os biopolímeros mais investigados para esse fim. A preferência pela celulose se justifica por ser o material mais abundantes na natureza, pela sua versatilidade e pela considerável característica de compatibilidade com muitos catalisadores de naturezas distintas.

A utilização da celulose em sua forma pura na imobilização de fotocatalisadores produziu compósitos que não inibiram o processo de fotocatalise, os quais puderam ser empregados várias vezes. Todos os artigos pesquisados apresentaram excelentes resultados com valores superiores à 90% de degradação da molécula-alvo. Houve, inclusive, situações em que ocorreu um efeito sinérgico entre a celulose e o fotocatalisador, com o aumento da atividade fotocatalítica.

O acetato de celulose foi o derivado da celulose com maior número de publicações no tema de interesse, representando 7 artigos dos 15 estudados, por ser um material com melhor processabilidade, solubilidade em outros solventes orgânicos e propriedades notáveis de formação de filmes. Assim como a celulose, permite produzir compósitos com alta eficiência de degradação e estáveis, com baixa perda de desempenho nos ciclos de reuso. O estudo de Zhou et al. (2016) mostrou claramente esses efeitos, com a degradação de 100% do alaranjado de metila em 160 minutos de reação e a possibilidade de reutilização do compósito, resultando na degradação de 72% no quarto ciclo.

Quando se trata da combinação da celulose ou derivados com outros biopolímeros, como PVA, quitosana e alginato, verificou-se o aumento da atividade fotocatalítica decorrente do crescimento da quantidade de poluente adsorvida na superfície, o que tende a facilitar a degradação. É o que mostra o estudo de Kamal et al. (2015) em que há a adsorção de 70% da molécula-alvo no compósito, possibilitando a degradação de 97% em 300 minutos de reação.

Assim, para aplicações imediatas em engenharia, entre os biopolímeros investigados, recomenda-se o uso da celulose ou do acetato de celulose para a imobilização de fotocatalisadores.

REFERÊNCIAS

AADNAN, Imane; ZEGAOUI, Omar; DAOU, Ikram; ESTEVES DA SILVA, Joaquim C.G. Synthesis and physicochemical characterization of a ZnO-Chitosan hybrid-biocomposite used as an environmentally friendly photocatalyst under UV-A and visible light irradiations. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, [s. l.], v. 8, n. 5, p. 104260, 2020.

AHMED, Syed Nabeel; HAIDER, Waseem. Heterogeneous photocatalysis and its potential applications in water and wastewater treatment: a review. **Nanotechnology**, [s. l.], v. 29, n. 34, p. 342001, 2018. Acesso em: 23 ago. 2021.

BAHRUDIN, N. N.; NAWI, M. A. Mechanistic of photocatalytic decolorization and mineralization of methyl orange dye by immobilized TiO₂/chitosan-montmorillonite. **Journal of Water Process Engineering**, [s. l.], v. 31, p. 100843, 2019.

BIOPLÁSTICOS: ENTENDA DE UMA VEZ POR TODAS! - AFINKO. [S. l.], 2018. Disponível em: <https://afinkopolimeros.com.br/bioplasticos-entenda-de-uma-vez-por-todas/>. Acesso em: 20 set. 2021.

BIOPLASTICS, European. **Bioplastics market data**. [S. l.], 2020. Disponível em: <https://www.european-bioplastics.org/market/>.

BOUARIOUA, Azeddine; ZERDAOUI, Mostefa. Photocatalytic activities of TiO₂ layers immobilized on glass substrates by dip-coating technique toward the decolorization of methyl orange as a model organic pollutant. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, [s. l.], v. 5, n. 2, p. 1565–1574, 2017.

BRITO, G. F.; AGRAWAL, P.; ARAÚJO, E. M.; MÉLO, T. J. A Biopolímeros, Polímeros Biodegradáveis e Polímeros Verdes. [s. l.], n. 2, p. 127–139, 2011. Disponível em: www.braskem.com.br. Acesso em: 20 set. 2021.

CHKIRIDA, Soulaïma; ZARI, Nadia; ACHOUR, Redouane; HASSOUNE, Hicham; LACH-EHAB, Adil; QAISS, Abou el kacem; BOUHFID, Rachid. Highly synergic adsorption/photocatalytic efficiency of Alginate/Bentonite impregnated TiO₂ beads for wastewater treatment. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, [s. l.], v. 412, p. 113215, 2021.

COSTA, Gabriela; CANGERA, Fernanda. Estudo do Processo Oxidativo Avançado como uma alternativa tecnológica e eficaz no tratamento de efluentes. *In*: REVISTA ELETRÔNICA DE TECNOLOGIA E CULTURA. 19. ed. São Paulo: [s. n.], 2016.

COSTANTINO, Federica; ARMIROTTI, Andrea; CARZINO, Riccardo; GAVIOLI, Luca; ATHANASSIOU, Athanassia; FRAGOULI, Despina. In situ formation of SnO₂ nanoparticles on cellulose acetate fibrous membranes for the photocatalytic degradation of organic dyes. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, [s. l.], v. 398, p. 112599, 2020.

DALPONTE, Ithiara; DE SOUSA, Bianca Cristina; MATHIAS, Alvaro Luiz; JORGE, Regina Maria Matos. Formulation and optimization of a novel TiO₂/calcium alginate floating photocatalyst. *International Journal of Biological Macromolecules*, [s. l.], v. 137, p. 992–1001, 2019.

DALPONTE DALLABONA, Ithiara; MATHIAS, Álvaro Luiz; JORGE, Regina Maria Matos. A new green floating photocatalyst with Brazilian bentonite into TiO₂/alginate beads for dye removal. ***Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects***, [s. l.], v. 627, p. 127159, 2021.

DE ARAÚJO, Karla Santos; ANTONELLI, Raissa; GAYDECZKA, Beatriz; GRANATO, Ana Claudia; MALPASS, Geoffroy Roger Pointer. Advanced oxidation processes: a review regarding the fundamentals and applications in wastewater treatment and industrial wastewater. ***Ambiente e Agua - An Interdisciplinary Journal of Applied Science***, [s. l.], v. 11, n. 2, p. 387, 2016. Acesso em: 23 ago. 2021.

DE SOUZA, Andressa Vitória Duarte. **Biopolímeros, polímeros biodegradáveis, bioplástico e polímeros verde, são todos igualmente sustentáveis? - Profissão Biotec**. [S. l.], 2020. Disponível em: <https://profissaobiotec.com.br/biopolimeros-polimeros-biodegradaveis-bioplastico-e-polimeros-verde/>. Acesso em: 21 set. 2021.

DEEBANSOK, Siraprapha; AMORNSAKCHAI, Taweechai; SAE-EAR, Pannagorn; SIRIPHANNON, Punnama; SMITH, Siwaporn Meejoo. Sphere-like and flake-like ZnO immobilized on pineapple leaf fibers as easy-to-recover photocatalyst for the degradation of congo red. ***Journal of Environmental Chemical Engineering***, [s. l.], v. 9, n. 2, p. 104746, 2021.

DHALI, Kingshuk; GHASEMLOU, Mehran; DAVER, Fugen; CASS, Peter; ADHIKARI, Benu. A review of nanocellulose as a new material towards environmental sustainability. ***Science of The Total Environment***, [s. l.], v. 775, p. 145871, 2021.

DU, Minxing; DU, Yi; FENG, Yibing; YANG, Kai; LV, Xingjie; JIANG, Nan; LIU, Yang. Facile preparation of BiOBr/cellulose composites by in situ synthesis and its enhanced photocatalytic activity under visible-light. ***Carbohydrate Polymers***, [s. l.], v. 195, p. 393–400, 2018.

DUAN, Chao; LIU, Chaoran; MENG, Xin; GAO, Kun; LU, Wanli; ZHANG, Yanling; DAI, Lei; ZHAO, Wei; XIONG, Chuanyin; WANG, Wenliang; LIU, Yishan; NI, Yonghao. Facile synthesis of Ag NPs@ MIL-100(Fe)/ guar gum hybrid hydrogel as a versatile photocatalyst for wastewater remediation: Photocatalytic degradation, water/oil separation and bacterial inactivation. ***Carbohydrate Polymers***, [s. l.], v. 230, p. 115642, 2020.

FAKHRI, Ali; GUPTA, Vinod Kumar; RABIZADEH, Hanieh; AGARWAL, Shilpi; SADEGHI, Nima; TAHAMI, Shiva. Preparation and characterization of WS₂ decorated and immobilized on chitosan and polycaprolactone as biodegradable polymers nanofibers: Photocatalysis study and antibiotic-conjugated for antibacterial evaluation. ***International Journal of Biological Macromolecules***, [s. l.], v. 120, p. 1789–1793, 2018.

FATHI, Nasim; ALMASI, Hadi; PIROUZIFARD, Mir Khalil. Sesame protein isolate based bionanocomposite films incorporated with TiO₂ nanoparticles: Study on morphological,

physical and photocatalytic properties. **Polymer Testing**, [s. l.], v. 77, p. 105919, 2019.

FERNÁNDEZ-CASTRO, Pablo; VALLEJO, Marta; SAN ROMÁN, M^a Fresnedo; ORTIZ, Inmaculada. Insight on the fundamentals of advanced oxidation processes. Role and review of the determination methods of reactive oxygen species. **Journal of Chemical Technology & Biotechnology**, [s. l.], v. 90, n. 5, p. 796–820, 2015.

FRANCHETTI, Sandra Mara Martins; MARCONATO, José Carlos. Polímeros biodegradáveis - uma solução parcial para diminuir a quantidade dos resíduos plásticos. **Química Nova**, [s. l.], v. 29, n. 4, p. 811–816, 2006. Acesso em: 29 ago. 2021.

HABIBA, Umma; ISLAM, Md Shariful; SIDDIQUE, Tawsif A.; AFIFI, Amalina M.; ANG, Bee Chin. Adsorption and photocatalytic degradation of anionic dyes on Chitosan/PVA/Na-Titanate/TiO₂ composites synthesized by solution casting method. **Carbohydrate Polymers**, [s. l.], v. 149, p. 317–331, 2016.

HABIBA, Umma; LEE, Jacky Jia Li; JOO, Tan Chin; ANG, Bee Chin; AFIFI, Amalina M. Degradation of methyl orange and congo red by using chitosan/polyvinyl alcohol/TiO₂ electrospun nanofibrous membrane. **International Journal of Biological Macromolecules**, [s. l.], v. 131, p. 821–827, 2019.

HAMDI, A; BOUFI, S; BOUATTOUR, S. Phthalocyanine/chitosan-TiO₂ photocatalysts: Characterization and photocatalytic activity. **Applied Surface Science**, [s. l.], v. 339, p. 128–136, 2015.

HEIDARPOUR, Hamed; GOLIZADEH, Mortaza; PADERVAND, Mohsen; KARIMI, Afzal; VOSSOUGH, Manouchehr; TAVAKOLI, Mohammad Hesam. In-situ formation and entrapment of Ag/AgCl photocatalyst inside cross-linked carboxymethyl cellulose beads: A novel photoactive hydrogel for visible-light-induced photocatalysis. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, [s. l.], v. 398, p. 112559, 2020.

HERRMANN, Jean-Marie. Heterogeneous photocatalysis: fundamentals and applications to the removal of various types of aqueous pollutants. **Catalysis Today**, [s. l.], v. 53, n. 1, p. 115–129, 1999.

HUANG, C P; DONG, Chengdi; TANG, Zhonghung. Advanced chemical oxidation: Its present role and potential future in hazardous waste treatment. **Waste Management**, [s. l.], v. 13, n. 5, p. 361–377, 1993.

HUANG, Danlian; LI, Jing; ZENG, Guangming; XUE, Wenjing; CHEN, Sha; LI, Zhihao; DENG, Rui; YANG, Yang; CHENG, Min. Facile construction of hierarchical flower-like Z-scheme AgBr/Bi₂WO₆ photocatalysts for effective removal of tetracycline: Degradation pathways and mechanism. **Chemical Engineering Journal**, [s. l.], v. 375, p. 121991, 2019.

HUANG, Min; ZHANG, Ren; YANG, Zhenrui; CHEN, Jie; DENG, Jing; FAKHRI, Ali; GUPTA, Vinod Kumar. Synthesis of Co₃S₄-SnO₂/polyvinylpyrrolidone-cellulose heterojunction as highly performance catalyst for photocatalytic and antimicrobial properties under ultra-violet irradiation. **International Journal of Biological Macromolecules**, [s. l.], v. 162, p. 220–228, 2020.

IBA. Annual Report. [s. l.], 2020. Disponível em: <http://iba.org/datafiles/publicacoes/relatorios/relatorio-iba-2020.pdf>. Acesso em: 9 set. 2021.

IMAM, Saifullahi Shehu; ADNAN, Rohana; MOHD KAUS, Noor Haida. Immobilization of BiOBr into cellulose acetate matrix as hybrid film photocatalyst for facile and multicycle degradation of ciprofloxacin. **Journal of Alloys and Compounds**, [s. l.], v. 843, p. 155990, 2020.

JBELI, Amira; FERRARIA, Ana Maria; BOTELHO DO REGO, Ana Maria; BOUFI, Sami; BOUATTOUR, Soraa. Hybrid chitosan-TiO₂/ZnS prepared under mild conditions with visible-light driven photocatalytic activity. **International Journal of Biological Macromolecules**, [s. l.], v. 116, p. 1098–1104, 2018.

JIANG, Jingxian; ZHANG, Qinghua; ZHAN, Xiaoli; CHEN, Fengqiu. A multifunctional gelatin-based aerogel with superior pollutants adsorption, oil/water separation and photocatalytic properties. **Chemical Engineering Journal**, [s. l.], v. 358, p. 1539–1551, 2019.

JIANG, Ru; ZHU, Hua Yue; FU, Yong Qian; JIANG, Sheng Tao; ZONG, En Min; ZHU, Jian Qiang; ZHU, Ying Ying; CHEN, Li Fan. Colloidal CdS sensitized nano-ZnO/chitosan hydrogel with fast and efficient photocatalytic removal of congo red under solar light irradiation. **International Journal of Biological Macromolecules**, [s. l.], v. 174, p. 52–60, 2021.

JURAS, Ilidia da Ascensão Garrido Martins. Plásticos biodegradável. [s. l.], 2013. Disponível em: <https://bd.camara.leg.br/bd/handle/bdcamara/14416>. Acesso em: 8 set. 2021.

KAMAL, Tahseen; UL-ISLAM, Mazhar; KHAN, Sher Bahadar; ASIRI, Abdullah M. Adsorption and photocatalyst assisted dye removal and bactericidal performance of ZnO/chitosan coating layer. **International Journal of Biological Macromolecules**, [s. l.], v. 81, p. 584–590, 2015.

KARTHIKEYAN, K. T.; NITHYA, A.; JOTHIVENKATACHALAM, K. Photocatalytic and antimicrobial activities of chitosan-TiO₂ nanocomposite. **International Journal of Biological Macromolecules**, [s. l.], v. 104, p. 1762–1773, 2017.

KAZEMI, Maryamossadat; JAHANSHAHI, Mohsen; PEYRAVI, Majid. Chitosan-sodium alginate multilayer membrane developed by Fe⁰@WO₃ nanoparticles: Photocatalytic removal of hexavalent chromium. **Carbohydrate Polymers**, [s. l.], v. 198, p. 164–174, 2018.

KHOSHNEVISAN, Kamyar; MALEKI, Hassan; SAMADIAN, Hadi; SHAHSAVARI, Shadab; SARRAFZADEH, Mohammad Hossein; LARIJANI, Bagher; DORKOOSH, Farid Abedin; HAGHPANAH, Vahid; KHORRAMIZADEH, Mohammad Reza. Cellulose acetate electrospun nanofibers for drug delivery systems: Applications and recent advances. **Carbohydrate Polymers**, [s. l.], v. 198, p. 131–141, 2018.

KOSERA, Vitor S.; CRUZ, Thiago M.; CHAVES, Eduardo S.; TIBURTIUS, Elaine R.L. Triclosan degradation by heterogeneous photocatalysis using ZnO immobilized in biopolymer as catalyst. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, [s. l.], v. 344, p. 184–191, 2017.

KRISHNAMOORTHY, Mhonishya; AHMAD, Nor Hidayatika; AMRAN, Hannah Najihah;

MOHAMED, Mohamad Azuwa; KAUS, Noor Haida Mohd; YUSOFF, Siti Fairus M. BiFeO₃ immobilized within liquid natural rubber-based hydrogel with enhanced adsorption-photocatalytic performance. **International Journal of Biological Macromolecules**, [s. l.], v. 182, p. 1495–1506, 2021.

KUMAR, Amit; SHARMA, Gaurav; NAUSHAD, Um; AL-MUHTASEB, Ala'a H.; GARCÍA-PEÑAS, Alberto; MOLA, Genene Tessema; SI, Chuanling; STADLER, Florian J. Bio-inspired and biomaterials-based hybrid photocatalysts for environmental detoxification: A review. **Chemical Engineering Journal**, [s. l.], v. 382, p. 122937, 2020.

LEBOGANG, Lesedi; BOSIGO, Romang; LEFATSHE, Keadiretse; MUIVA, Cosmas. Ag₃PO₄/nanocellulose composite for effective sunlight driven photodegradation of organic dyes in wastewater. **Materials Chemistry and Physics**, [s. l.], v. 236, p. 121756, 2019.

LI, Heng; HAO, Ming Xiao; KANG, Hui Ran; CHU, Li Qiang. Facile production of three-dimensional chitosan fiber embedded with zinc oxide as recoverable photocatalyst for organic dye degradation. **International Journal of Biological Macromolecules**, [s. l.], v. 181, p. 150–159, 2021.

LI, Shuhong; ZHAO, Shuang; QIANG, Siqi; CHEN, Guiyun; CHEN, Yue; CHEN, Ye. A novel zein/poly (propylene carbonate)/nano-TiO₂ composite films with enhanced photocatalytic and antibacterial activity. **Process Biochemistry**, [s. l.], v. 70, p. 198–205, 2018.

LI, Shuhong; CHEN, Guiyun; QIANG, Siqi; YIN, Zhonglin; ZHANG, Zhenya; CHEN, Ye. Synthesis and evaluation of highly dispersible and efficient photocatalytic TiO₂/poly lactic acid nanocomposite films via sol-gel and casting processes. **International Journal of Food Microbiology**, [s. l.], v. 331, p. 108763, 2020.

LI, Wei; LI, Tingting; LI, Guangtao; AN, Libao; LI, Fan; ZHANG, Zhiming. Electrospun H₄SiW₁₂O₄₀/cellulose acetate composite nanofibrous membrane for photocatalytic degradation of tetracycline and methyl orange with different mechanism. **Carbohydrate Polymers**, [s. l.], v. 168, p. 153–162, 2017.

LIN, Derong; HUANG, Yichen; LIU, Yuanqiang; LUO, Tingting; XING, Baoshan; YANG, Yuanmeng; YANG, Zhengfang; WU, Zhijun; CHEN, Hong; ZHANG, Qing; QIN, Wen. Physico-mechanical and structural characteristics of starch/polyvinyl alcohol/nano-titania photocatalytic antimicrobial composite films. **LWT**, [s. l.], v. 96, p. 704–712, 2018.

LITTER, Marta I. Heterogeneous photocatalysis: Transition metal ions in photocatalytic systems. **Applied Catalysis B: Environmental**, [s. l.], v. 23, n. 2, p. 89–114, 1999.

LIU, Yaowen; AHMED, Saeed; SAMEEN, Dur E.; WANG, Yue; LU, Rui; DAI, Jianwu; LI, Suqing; QIN, Wen. A review of cellulose and its derivatives in biopolymer-based for food packaging application. **Trends in Food Science & Technology**, [s. l.], v. 112, p. 532–546, 2021.

LUČIĆ ŠKORIĆ, Marija; TERZIĆ, Ivan; MILOSAVLJEVIĆ, Nedeljko; RADETIĆ, Maja; ŠAPONJIĆ, Zoran; RADOIČIĆ, Marija; KALAGASIDIS KRUŠIĆ, Melina. Chitosan-based microparticles for immobilization of TiO₂ nanoparticles and their application for photodegradation of textile dyes. **European Polymer Journal**, [s. l.], v. 82, p. 57–70, 2016.

MALATO, Sixto; BLANCO, Julián; VIDAL, Alfonso; RICHTER, Christoph. Photocatalysis with solar energy at a pilot-plant scale: an overview. **Applied Catalysis B: Environmental**, [s. l.], v. 37, n. 1, p. 1–15, 2002.

MANSOORI, Sepideh; DAVARNEJAD, Reza; MATSUURA, Takeshi; ISMAIL, Ahmad Fauzi. Membranes based on non-synthetic (natural) polymers for wastewater treatment. **Polymer Testing**, [s. l.], v. 84, p. 106381, 2020.

MARINHO, Belisa A.; CRISTÓVÃO, Raquel O.; DJELLABI, Ridha; LOUREIRO, José M.; BOAVENTURA, Rui A.R.; VILAR, Vítor J.P. Photocatalytic reduction of Cr(VI) over TiO₂-coated cellulose acetate monolithic structures using solar light. **Applied Catalysis B: Environmental**, [s. l.], v. 203, p. 18–30, 2017.

MELINTE, Violeta; CHIBAC-SCUTARU, Andreea-Laura; CULICA, Madalina Elena; COSERI, Sergiu. Mineralization versus photoreduction of 4-nitrophenol under the influence of surface functionalized CeO₂ nanoparticles, hosted by versatile cellulose supports. **Applied Surface Science**, [s. l.], v. 565, p. 150494, 2021.

MILOVANOVIC, Stoja; MARKOVIC, Darka; PANTIC, Milica; PAVLOVIC, Stefan M. KNAPCZYK-KORCZAK, Joanna; STACHEWICZ, Urszula; NOVAK, Zoran. Development of advanced floating poly(lactic acid)-based materials for colored wastewater treatment. **The Journal of Supercritical Fluids**, [s. l.], v. 177, p. 105328, 2021.

MOHAMED, S. K.; EGAZY, Sh H.; ABDELWAHAB, N. A.; RAMADAN, A. M. Coupled adsorption-photocatalytic degradation of crystal violet under sunlight using chemically synthesized grafted sodium alginate/ZnO/graphene oxide composite. **International Journal of Biological Macromolecules**, [s. l.], v. 108, p. 1185–1198, 2018.

MOUSAVI, Sara; SHAHRAKI, Farhad; ALIABADI, Majid; HAJI, Aminoddin; DEUBER, Fabian; ADLHART, Christian. Nanofiber immobilized CeO₂/dendrimer nanoparticles: An efficient photocatalyst in the visible and the UV. **Applied Surface Science**, [s. l.], v. 479, p. 608–618, 2019.

NADARAJAN, Renugambaal; WAN ABU BAKAR, Wan Azelee; ALI, Rusmidah; ISMAIL, Razali. Photocatalytic degradation of 1,2-dichlorobenzene using immobilized TiO₂/SnO₂/WO₃ photocatalyst under visible light: Application of response surface methodology. **Arabian Journal of Chemistry**, [s. l.], v. 11, n. 1, p. 34–47, 2018.

NASROLLAHZADEH, Mahmoud; SAJJADI, Mohaddeseh; IRAVANI, Siavash; VARMA, Rajender S. Starch, cellulose, pectin, gum, alginate, chitin and chitosan derived (nano)materials for sustainable water treatment: A review. **Carbohydrate Polymers**, [s. l.], v. 251, p. 116986, 2021.

NEGHI, N.; KUMAR, Mathava; BURKHALOV, Danil. Synthesis and application of stable, reusable TiO₂ polymeric composites for photocatalytic removal of metronidazole: Removal kinetics and density functional analysis. **Chemical Engineering Journal**, [s. l.], v. 359, p. 963–975, 2019.

NG, H K Melvin; LEO, C P. Translucent and adsorptive PVA thin film containing

microfibrillated cellulose intercalated with TiO₂ nanoparticles for dye removal. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, [s. l.], v. 578, p. 123590, 2019.

OLIVEIRA, Rafael Leite de. **Preparação e caracterização de derivados celulósicos obtidos a partir da celulose bacteriana e obtenção de filmes para aplicações óticas**. 2013. - Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho, [s. l.], 2013.

OPREA, Madalina; VOICU, Stefan Ioan. Recent advances in composites based on cellulose derivatives for biomedical applications. **Carbohydrate Polymers**, [s. l.], v. 247, p. 116683, 2020.

ORIMOLADE, Benjamin O.; IDRIS, Azeez Olayiwola; FELENI, Usisipho; MAMBA, Bhekie. Recent advances in degradation of pharmaceuticals using Bi₂WO₆ mediated photocatalysis – A comprehensive review. **Environmental Pollution**, [s. l.], v. 289, p. 117891, 2021.

PEREIRA, C G; COLLA, Jéssica Naitã; CARMINATTI, Luana Pissais; ZILLI, Mayara Borges; KOENIG, F. Estudo de Novos Polímeros Biodegradáveis para a Aplicação no Segmento de Utilidades Domésticas. *In:* , 2013. **Anais [...]**. [S. l.: s. n.], 2013.

PEREIRA, Fabiano Vargas; PAULA, Everton Luiz de; MESQUITA, João Paulo de; LUCAS, Alessandra de Almeida; MANO, Valdir. Bio-based nanocomposites obtained by incorporation of cellulose nanocrystals into biodegradable polymers through casting, layer-by-layer or electrospinning methods. **Química Nova**, [s. l.], v. 37, p. 1209–1219, 2014. Acesso em: 8 set. 2021.

PREETHI, Jayaram; VIGNESHWARAN, Sivakumar; KARTHIKEYAN, Perumal; PARK, Chang Min; MEENAKSHI, Sankaran. Chitosan modified zirconium/zinc oxide as a visible light driven photocatalyst for the efficient reduction of hexavalent chromium. **International Journal of Biological Macromolecules**, [s. l.], v. 159, p. 324–332, 2020.

PREETHI, Jayaram; FARZANA, M. Hasmath; MEENAKSHI, Sankaran. Photo-reduction of Cr(VI) using chitosan supported zinc oxide materials. **International Journal of Biological Macromolecules**, [s. l.], v. 104, p. 1783–1793, 2017.

RINAUDO, Marguerite. Chitin and chitosan: Properties and applications. **Progress in Polymer Science**, [s. l.], v. 31, n. 7, p. 603–632, 2006.

SHARMA, Deepti; KUMARI, Meena; DHAYAL, Veena. Fabrication and characterization of cellulose/PVA/TiO₂ nanocomposite thin film as a photocatalyst. **Materials Today: Proceedings**, [s. l.], v. 43, p. 2970–2974, 2021.

SHARMA, Gaurav; KUMAR, Amit; NAUSHAD, Um; THAKUR, Bharti; VO, Dai Viet N.; GAO, Bin; AL-KAHTANI, Abdullah A.; STADLER, Florian J. Adsorptional-photocatalytic removal of fast sulphon black dye by using chitin-cl-poly(itaconic acid-co-acrylamide)/zirconium tungstate nanocomposite hydrogel. **Journal of Hazardous Materials**, [s. l.], v. 416, p. 125714, 2021.

SHI, Chun; ZHANG, Lili; BIAN, Huiyang; SHI, Zhengjun; MA, Jinxia; WANG, Zhiguo. Construction of Ag–ZnO/cellulose nanocomposites via tunable cellulose size for improving photocatalytic performance. **Journal of Cleaner Production**, [s. l.], v. 288, p. 125089, 2021.

SILVA, Joelen Osmari da. **Obtenção de acetato de celulose a partir de bagaço de cana-de-açúcar e análise de degradação in vitro**. 116 f. 2019. - Universidade Federal de São Carlos, [s. l.], 2019.

SINGH, Seema; MAHALINGAM, Hari; SINGH, Pramod Kumar. Polymer-supported titanium dioxide photocatalysts for environmental remediation: A review. **Applied Catalysis A: General**, [s. l.], v. 462–463, p. 178–195, 2013.

SÖKMEN, Münevver; TATLIDIL, Ilknur; BREEN, Chris; CLEGG, Francis; BURUK, Celal Kurtuluş; SIVLIM, Tuğba; AKKAN, Şenay. A new nano-TiO₂ immobilized biodegradable polymer with self-cleaning properties. **Journal of Hazardous Materials**, [s. l.], v. 187, n. 1–3, p. 199–205, 2011.

SONAWANE, R. S.; HEGDE, S. G.; DONGARE, M. K. Preparation of titanium(IV) oxide thin film photocatalyst by sol–gel dip coating. **Materials Chemistry and Physics**, [s. l.], v. 77, n. 3, p. 744–750, 2003.

SRIKANTH, B.; GOUTHAM, R.; BADRI NARAYAN, R.; RAMPRASATH, A.; GOPINATH, K. P.; SANKARANARAYANAN, A. R. Recent advancements in supporting materials for immobilised photocatalytic applications in waste water treatment. **Journal of Environmental Management**, [s. l.], v. 200, p. 60–78, 2017.

SUCUPIRA, Renata Rodrigues. Síntese, caracterização e aplicação de derivados carboxilados de celulose. [s. l.], 2018. Disponível em: <https://repositorio.unb.br/handle/10482/39567>. Acesso em: 22 set. 2021.

TANG, Hu; CHANG, Chunyu; ZHANG, Lina. Efficient adsorption of Hg²⁺ ions on chitin/cellulose composite membranes prepared via environmentally friendly pathway. **Chemical Engineering Journal**, [s. l.], v. 173, n. 3, p. 689–697, 2011.

TEBALDI, Marli Luiza; MAIA, Ana Luiza Chaves; POLETTO, Fernanda; DE ANDRADE, Fabricio Vieira; SOARES, Daniel Cristian Ferreira. Poly(-3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate) (PHBV): Current advances in synthesis methodologies, antitumor applications and biocompatibility. **Journal of Drug Delivery Science and Technology**, [s. l.], v. 51, p. 115–126, 2019.

THOMAS, Molly; NAIKOO, Gowhar Ahmad; SHEIKH, Mehraj Ud Din; BANO, Mustri; KHAN, Farid. Effective photocatalytic degradation of Congo red dye using alginate/carboxymethyl cellulose/TiO₂ nanocomposite hydrogel under direct sunlight irradiation. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, [s. l.], v. 327, p. 33–43, 2016.

WANG, Yuntao; PEI, Yaqiong; XIONG, Wenfei; LIU, Tingguo; LI, Jing; LIU, Shilin; LI, Bin. New photocatalyst based on graphene oxide/chitin for degradation of dyes under sunlight. **International Journal of Biological Macromolecules**, [s. l.], v. 81, p. 477–482, 2015.

WOODRUFF, Maria Ann; HUTMACHER, Dietmar Werner. The return of a forgotten polymer—Polycaprolactone in the 21st century. **Progress in Polymer Science**, [s. l.], v. 35, n. 10, p. 1217–1256, 2010.

XIE, Jing; HUNG, Yen Con. UV-A activated TiO₂ embedded biodegradable polymer film for antimicrobial food packaging application. **LWT**, [s. l.], v. 96, p. 307–314, 2018.

XIE, Xianrui; CHEN, Yujie; WANG, Xiaoyu; XU, Xiaoqing; SHEN, Yihong; KHAN, Atta ur Rehman; ALDALBAHI, Ali; FETZ, Allison E.; BOWLIN, Gary L.; EL-NEWEHY, Mohamed MO, Xiumei. Electrospinning nanofiber scaffolds for soft and hard tissue regeneration. **Journal of Materials Science & Technology**, [s. l.], v. 59, p. 243–261, 2020.

YAZDI, Mohammad E.T.; AMIRI, Mohammad S.; DARROUDI, Majid. Biopolymers in the Synthesis of Different Nanostructures. **Encyclopedia of Renewable and Sustainable Materials**, [s. l.], p. 29–43, 2020.

YU, Yuqing; ZHU, Xingrong; WANG, Langrun; WU, Fengshou; LIU, Shilin; CHANG, Chunyu; LUO, Xiaogang. A simple strategy to design 3-layered Au-TiO₂ dual nanoparticles immobilized cellulose membranes with enhanced photocatalytic activity. **Carbohydrate Polymers**, [s. l.], v. 231, p. 115694, 2020.

ZABIHI, Erfan; BABAEI, Amir; SHAHRAMPOUR, Dina; ARAB-BAFRANI, Zahra; MIRSHAHIDI, Kiana S.; MAJIDI, Hoomaan Joz. Facile and rapid in-situ synthesis of chitosan-ZnO nano-hybrids applicable in medical purposes; a novel combination of biomineralization, ultrasound, and bio-safe morphology-conducting agent. **International Journal of Biological Macromolecules**, [s. l.], v. 131, p. 107–116, 2019.

ZANROSSO, Crissiê Dossin. **Filmes compósitos poliméricos desenvolvidos para a fotocatalise heterogênea**. 2020. - Universidade Federal do Rio Grande do Sul, [s. l.], 2020.

ZHOU, Zidan; PENG, Xinwen; ZHONG, Linxin; WU, Lan; CAO, Xuefei; SUN, Run Cang. Electrospun cellulose acetate supported Ag@AgCl composites with facet-dependent photocatalytic properties on degradation of organic dyes under visible-light irradiation. **Carbohydrate Polymers**, [s. l.], v. 136, p. 322–328, 2016.

ZINGE, Chinmay; KANDASUBRAMANIAN, Balasubramanian. Nanocellulose based biodegradable polymers. **European Polymer Journal**, [s. l.], v. 133, p. 109758, 2020.

APÊNDICE A

A.1: Relação dos artigos encontrados (2011-2021) sobre imobilização de catalisadores em polímeros biodegradáveis

Polímero	Fotocat.	Método de imobilização	Molécula alvo/conc	Condições experimentais	Deg (%) / t (min)	k (min ⁻¹)	Fotólise / branco	Degradação após reuso do fotocatalis. / ciclos	Referência
Policaprolactona	TiO ₂ (5 wt %)	Solvent-cast processes - EIPS	Azul de metileno / 1*10 ⁻⁵ M	Compósito: Filme - 0,08 g Volume sol.: 5 mL pH: 9 UV-A / 6W - 365 nm	94,2% / 150 min	-	42% / 150 min	-	(SÖKMEN <i>et al.</i> , 2011)
Quitosana e policaprolactona	WS2	Dip coating method	Neomicina / 10 ppm	Compósito: Nanofibras - 0,1 g / L Volume sol.: 60 mL pH: 7 UV / 11W - 254 nm	CS: 85% e PCL: 98% / 40 min	-	-	-	(FAKHRI <i>et al.</i> , 2018)

Acetato de celulose, policaprolactona e ácido polilático	TiO ₂ (5 wt%)	Solution casting method - EIPS	Azul de metileno / 20 mM	Compósito: Filme Volume sol.: 30 mL pH: - UV / 1,3 mW/cm ²	CA: 53%, PLA: ~0% e PCL: 72% / 180 min	-	-	-	(XIE, J.; HUNG, 2018)
Quitosana	TiO ₂	In situ	Anilina / 5*10 ⁻⁴ M	Compósito: Nanocompósito - 0,04 g Volume sol.: 50 mL pH: - Visível / 42 W	46 - 62% / 600 min	0,0011 e 0,0017	6% / 600 min	63% (1x), 53% (2x) e 51x (3x)	(HAMDI; BOUFI; BOUATTOUR, 2015)
Quitosana + MCM	ZnO	Mistura em solução - EIPS	Alaranjado de metila / 30 mg / L	Compósito: 60,3 cm ² / 0,033 g Volume sol.: 100 mL pH: 6 UV / 254 nm	96,7% / 300 min	-	-	-	(KAMAL <i>et al.</i> , 2015)

Quitosana + ácido poli-metacrílico (PMA)	TiO ₂	Dip-coating method	Corantes azo / 10 mg / L	Compósito: Hidrogél - 0,2 g Volume sol.: 25 mL pH: 2 e 8 UV / 300 - 1700 nm (30mW/cm ²)	~100 % / 24 h (RY 17 75%)	-	0% / 24 h	100% (3x) / 480 min	(LUČIĆ ŠKORIĆ <i>et al.</i> , 2016)
Quitosana + PVA	TiO ₂ (0,5 wt %)	Solution casting method - EIPS	MO e CR / 33 e 15 mg / L	Compósito: Filme - 0,02 g Volume sol.: 20 mL pH: - UV	99,9% e 99% / 12 min	0,64 e 0,37	-	-	(HABIBA <i>et al.</i> , 2016)
Quitosana	TiO ₂	Mistura em solução - EIPS	Rhodamine B e Congo Red / 1,04*10 ⁻⁵ M e 5,7*10 ⁻⁵ M	Compósito: Microesferas - 0,3 g/L Volume sol.: - pH: 3 e 11 Visível / 553 e 494 nm	65% e 57% / 180 min	0,005 e 0,004	-	-	(KARTHIKE YAN; NITHYA; JOTHIVENK ATACHALA M, 2017)

Quitosana	ZnO	Mistura em solução - EIPS	Cromo (VI) / 50 mg / L	Compósito: Pó - 100 mg Volume sol.: 50 mL pH: - UV / 32W - 365 nm	CZC: 99,8% e ZCB: 82% / 60 min	CZC: 0,098 e ZCB:0,031	-	ZCB: 82% (1x).. 78% (3x) / CZC: 100% (1x) ... 94% (5x)	(PREETHI; FARZANA; MEENAKSHI, 2017)
Quitosana	TiO ₂ , WO ₃ e SnO ₂	Solution casting method - EIPS	1,2 - diclorobenzeno / 100 ppm	Compósito: Grânulos - 0,1 g Volume sol.: 250 mL pH: 4-10 Visível / 36 W - > 400 nm	~85% / 240 min	-	-	-	(NADARAJAN <i>et al.</i> , 2018)
Quitosana	TiO ₂ e ZnS	Non hydrolytic sol-gel method followed by a mild hydrolytic treatment (In situ)	Toluidina / 0,5 mmol/L	Compósito: Filme Volume sol.: - pH: - Visível / 40 W	61% / 120 min e 88% / 480 min	-	-	-	(JBELI <i>et al.</i> , 2018)

Quitosana + alginato de sódio	WO ₃	Mistura em solução - EIPS	Cromo (VI) / 10 e 30 mg/L	Compósito: Membrana multicamada Volume sol.: 60 mL pH: - UV-Vis	85% e 71% / 240 min	0,015	0% / 240 min	-	(KAZEMI; JAHANSHAHI; PEYRAVI, 2018)
Quitosana	TiO ₂	Dip-coating method	Alaranjado de metila / 20 mg/L	Compósito: Filme - 48 cm ² Volume sol.: 20 mL pH: 6,5 UV-Vis / 45 W - 2,78 W/m ²	~100% / 60 min	0,09	-	95-98% (10x)	(BAHRUDIN ; NAWI, 2019)
Quitosana e Quitosana + álcool polivinílico	TiO ₂	Mistura em solução - EIPS	Metronidazole / 10 mg/L	Compósito: Grânulos - 0,3 g/L Volume sol.: 2000 mL pH: - UV / 32 W - 254 nm	100% / 120 min	CS: 0,033 e PVA-CS: 0,048	-	CS-TiO ₂ : 97,9% (13x) e PVA-CS-TiO ₂ : ~100% (15x)	(NEGHI; KUMAR; BURKHALOV, 2019)

Quitosana	ZnO (7 wt %)	Solution casting method - EIPS	Alaranjado de metila e paranitrofenol / 10^{-5} e 10^{-4} M	Compósito: 0,5 g/L Volume sol.: - pH: 4-9 UV-Vis	MO: 97,95% (UV-A) e 97,7% (Vis); pNP: 56,41% (UV-Vis) /120 min		MO: 2% (UV-Vis); pNP: 17,7% (UV) e 13,1% (Vis)	90,2% e 48% (2x) ... 88% e 47% (4x)	(AADNAN <i>et al.</i> , 2020)
Quitosana	Zr-ZnO	In situ	Cr (VI) / 50 mg/L	Compósito: Pó - 0,1 g Volume sol.: 200 mL pH: 4,5 Vis	94,6% / 60 min	0,0496	-	56,4% (7x)	(PREETHI <i>et al.</i> , 2020)
Quitosana	ZnO	In situ / gelation process	MO, MB e RhB / 10 g/L	Compósito: Hidrogel/fibra - 0,2 g Volume sol.: 100 mL pH: 6 UV-Vis / 25W - 464nm, 664 nm e 553 nm	MO: 35,3%, MB: 84% e RhB: 50,1% / 480 min	0,00083, 0,0024 e 0,0014	-	MB: 80,4 (1x), 67,6% (2x), 53,1% (3x), 58,5% (4x), 50,9% (5x) e 57,8% (6x) / 480 min	(LI, H. <i>et al.</i> , 2021)

Quitosana	CdS-ZnO	In situ	Congo red / 5-120 mg/L	Compósito: Hidrogel - 3 mL (0,025 g/L) Volume sol.: 100 mL pH: - Solar	100% / 60 min	0,65	-	97,7% (1x), 94,2% (2x), 94,5% (3x), 92,1 (4x), 89,1% (5x) e 86,6% (6x) / 30 min	(JIANG, R. <i>et al.</i> , 2021)
Quitina	Cu ₂ O	In situ	Alaranjado de metila (MO) / 10 mg / L	Compósito: Filme - 4 cm ² Volume sol.: 25 mL pH: - UV - Vis / 468 nm	92,1% / 180 min	-	-	-	(WANG <i>et al.</i> , 2015)
Chitin-cl-poly(itaconic acid-co-acrylamide)	ZrW	Microwave-induced sol-gel/copolymerization method	Sulphon Black / 20 ppm	Compósito: Hidrogel - 0,025 g Volume sol.: - pH: 4 UV-Vis / 604 nm	92,66% / 120 min	0,0273	-	74,77% (6x)	(SHARMA, G. <i>et al.</i> , 2021)

Alginato + carboximetil de celulose	TiO ₂	Dissipa- tive con- vective process followed by freeze drying me- thod	Vermelho do Congo (CR) / 4,29*10 ⁻ 5 M	Compósito: Hidrogel - 1,2 g / L Volume sol.: 30 mL pH: 6 Visível / 900 W/m ²	91,5 % / 240 min	0,008	51% / 240 min	91% (1x), 85% (2x) ... ~85% (5x)	(THOMAS <i>et al.</i> , 2016)
Acetato de celulose	Ag/AgCl	Double diffusion technique / in situ	Alaran- jado de metila / 10 mg / L	Compósito: Membrana de nanofibras - 0,01 g Volume sol.: 10 mL pH: - Visível / > 420nm	100% / 160 min	-	-	100% (1x), 83% (2x), 82% (3x) e 72% (4x)	(ZHOU <i>et al.</i> , 2016)
Acetato de celulose	SiW12	Eletrospin- ning	Alaran- jado de metila e Te- tracycline / 10 mg / L	Compósito: Membrana na- nofibrosa - 0,2 g Volume sol.: 100 mL pH: 2 UV / 300W Hg lamp	94,6% (MO) e 63,8%(TC)/ 120 min	0,024	1,5% e 4,7% / 120 min	MO: 75,6% (3x) TC: 49,4% (3x)	(LI, W. <i>et al.</i> , 2017)

Acetato de celulose	TiO ₂	Dip coating method	Cromo (VI) / 0,02 mM	Compósito: Filme - 4,86 mg/cm ² Volume sol.: 1500 mL pH: 3 UV-A/ 41 W/m ²	~100% / 60 min	0,015	-	100% (10x) / 90 min	(MARINHO <i>et al.</i> , 2017)
Celulose	BiOBr	In situ	Rhodamine B / 25 mg/L	Compósito: Nanocompósitos - 20 mg Volume sol.: 50 mL pH: - Visível / > 420 nm	99% / 50 min	0,075	0% / 60 min	99,1 (1x), 95,7% (2x), 91,9% (3x) e 88,6% (4x) / 60 min	(DU <i>et al.</i> , 2018)
Álcool polivinílico + celulose	TiO ₂	Blade casting method - mistura em solução	Azul de metileno / 5ppm	Compósito: Filme Volume sol.: - pH: - UV-C / 10W	99% / 40 min	-	-	99% (10x)	(NG; LEO, 2019)

Nanocelulose	Ag ₃ PO ₄	In situ	Azul de metileno e Alaranjado de metila / 26,7 mg/L	Compósito: Nanopartículas - 0,018 g Volume sol.: 50 mL pH: - Solar / 1000 W/m ²	100% / 45 min (MB) e 90 min (MO)	0,042 e 0,008	-	Azul de metileno ~100% (3x)	(LEBOGAN <i>G et al.</i> , 2019)
Acetato de celulose	BiOBr	Solution casting method - EIPS	Ciprofloxacina / 20 ppm	Compósito: Filme 9 cm ² Volume sol.: 100 mL pH: 7 UV / 36 W - 400 -750 nm	~70% / 350 min	0,00274	0% / 350 min	58,72% (2x) .. ~55% (10x)	(IMAM; ADNAN; MOHD KAUS, 2020)
Carboximetil celulose	Ag/AgCl	In situ	Rodamina B / 10 ppm	Compósito: Grânulos de hidrogel - 4 g/L Volume sol.: 70 mL pH: 7 Visível / 50 W - 554 nm	*@Al 98% e @Fe 87% / 60 min	0,052 e 0,03	0% / 60 min	*Al: 80% (2x) .. ~65% (5x) e Fe: 70% (2x) ... 50% (5x)	(HEIDARPOUR <i>et al.</i> , 2020)

Celulose	Au-TiO ₂	Tape method and a suction filtration process	Rhodamine B / 1-9 mol/L	Compósito: Membrana - 0,145g/L Volume sol.: 100 mL pH: - Solar / 500 W Xe lamp	94,99% / 180 min				(YU <i>et al.</i> , 2020)
Acetato de celulose	SnO ₂	In situ	Alaranjado de metila (MO) e azul de metileno (MB) / 5 ppm	Compósito: Membrana - 0,004 g Volume sol.: 3 mL pH: - UV / 6W - 254 nm	MO: 92% / 210 min e MB: 95% / 240 min	0,006 e 0,01	-	-	(COSTANTINO <i>et al.</i> , 2020)
Polivinilpirrolidona-celulose	Co ₃ S ₄ -SnO ₂	Mistura em solução - EIPS	Lidocaína / 10 g/L	Compósito: Nanocompósito - 0,01 g Volume sol.: 50 mL pH: 7 UV / 3 mW/cm ²	100% / 50 min	-	-	~96% (5x)	(HUANG, M. <i>et al.</i> , 2020)

Celulose + álcool polivinílico	TiO ₂	Sol-gel method	Azul de metileno / 20 ppm	Compósito: Filme - 16 cm ² Volume sol.: 50 mL pH: - Solar	98,1% / 120 min	-	~20% / 120 min	-	(SHARMA, D.; KUMARI; DHAYAL, 2021)
Acetato de celulose	CeO ₂	Solution casting method - EIPS	MO, CR e 4-nitrofenol / 5*10 ⁻⁵ , 5*10 ⁻⁶ e 10 ⁻⁴ M	Compósito: Filme - 1 g Volume sol.: 100 mL pH: 5,5 - 6 UV / 15 mW/cm ² - 375 nm	MO: 94,2 %/420 min , CR: 99% e 4-NPh: 97,7% / 150 min	0,005, 0,0285 e 0,0264	-	-	(MELINTE <i>et al.</i> , 2021)
Celulose	Ag-ZnO	Mistura em solução - EIPS	Alaranjado de metila / 0,1 M	Compósito: Nanoesferas - 0,02g Volume sol.: - pH: - UV / 4W	90% / 540 min	0,21	-	90% (1x) ... 87,9% (10x) / 540 min	(SHI <i>et al.</i> , 2021)

Alginato de sódio	ZnO	Preparação in situ	Triclosan / 10 mg/L	Compósito: Esferas - 30 mg / L Volume sol.: 250 mL pH: 10 Solar e Lâmpada de mercúrio / 12.97 mW/cm ² e 200-300nm	70 % (solar) e 100% (artificial) / 20 min	-	82% / 90 min	-	(KOSERA <i>et al.</i> , 2017)
Alginato de sódio	ZnO e óxido de grafeno	Solution casting method - EIPS	Crystal Violet / 30 mg/L	Compósito: Filme - 0,1 g Volume sol.: - pH: 5 Solar	94% / 300 min	0,01244	88% / 300 min	-	(MOHAMED <i>et al.</i> , 2018)
Alginato de cálcio	TiO ₂	Ionotropic gelation method	Tartrazina / 50 mg/L	Compósito: Hidrogel - 1 g/L Volume sol.: - pH: - UV / 125W - 254 nm	89% / 180 min	-	-	88,97% (1x), 92,66% (2x), 93% (3x), 94,67% (4x), 95% (5 e 6x) e 96% (7x)	(DALPONTE <i>et al.</i> , 2019)

Alginato de cálcio	TiO ₂	Ionotropic gelation method	Tartrazina e azul de metileno / 50 mg/L	Compósito: Esferas flutuantes - 10 g/L Volume sol.: 200 mL pH: 7 UV / 3W LED lamp - 365 nm	TZ: 95% e MB: 99% / 180 min	0,0204 e 0,0255	~0% / 180 min	TR: 81% (7x) MB: 85,7% (7x) / 180 min	(DALPONTE DALLABON A; MATHIAS; JORGE, 2021)
Alginato de sódio	TiO ₂	Non-thermal impregnation technique (banho contendo TiO ₂ para impreg.)	Azul de metileno / 170 mg/L e 320 mg/L	Compósito: Esferas de hidrogel - 2,8 g/L Volume sol.: 100 mL pH: - UV / 40 W - 360 nm	98% / 180 min	-	-	-	(CHKIRIDA <i>et al.</i> , 2021)
Acido polilático	TiO ₂	Casting process	Alaranjado de metila / 10-50 mg/L	Compósito: Filme - 1 g Volume sol.: 40 mL pH: - UV / 0,5 mW/cm ²	90% / 580 min (10 mg/L)	0,189	-	-	(LI, S. <i>et al.</i> , 2020)

Ácido polilático	TiO ₂	In situ e ex situ	Acid dye C.I. Acid Orange 7 / 10 mg/L	Compósito: Discos flutuantes - 0,25 g Volume sol.: 25 mL pH: - Solar / 30 mW/cm ²	100% / 240 min	0,0105	~0%	~95% / 240 min (3x)	(MILOVANOVIC <i>et al.</i> , 2021)
Amido + álcool polivinílico	TiO ₂	Mistura em solução - tape casting and vacuum drying - EIPS	Azul de metileno / 10 mg/L	Compósito: Filme - 50 mg Volume sol.: 50 mL pH: - Visível	37% / 90 min	-	-	-	(LIN <i>et al.</i> , 2018)
Zeína + carbonato polipropílico	TiO ₂	Extrusion technology - TM	Alaranjado de metila / 10 mg/L	Compósito: Filme - 2 g Volume sol.: 80 mL pH: - UV / 0,5 mW/cm ²	85,06% / 720 min	0,1604	49,19% / 720 min	-	(LI, S. <i>et al.</i> , 2018)

Pullulan (amido) + álcool polivinílico + ácido poliacrílico	CeO ₂	Dip coating method	Azorbine / 25 ppm	Compósito: Nanofibras - 1 cm ² Volume sol.: 400 mL pH: 11 UV-Vis / 9W E 20W - 253 nm e 436 nm	35% (Vis) e 89% (UV) / 350 e 400 min	-	-	Vis: 31% (5x) e UV: 85% (5x)	(MOUSAVI <i>et al.</i> , 2019)
Sesame protein isolate	TiO ₂ (5 wt %)	casting method - EIPS	Azul de metileno / 10 mg/L	Compósito: Filme - 64 cm ² Volume sol.: 5000 mL pH: - UV / 20W - 285 nm	72,68% / 120 min	-	6% / 120 min	-	(FATHI; ALMASI; PIROUZIFARD, 2019)
Gelatina	TiO ₂	Freeze-drying process	Alaranjado de metila / 5mg/L	Compósito: Aerogels - 0,4 g Volume sol.: 50 mL pH: - UV / 100W - 365 nm	55% / 60 min	-	0% / 60 min	-	(JIANG, J. <i>et al.</i> , 2019)

Guar gum	Ag NPs@MIL100(Fe)	Mistura em solu- ção - EIPS	Azul de metileno / 40 mg/L	Compósito: Hidrogel Volume sol.: 40 mL pH: 4 Vis / 500 W Xenon lamp	100% / 100 min	-	5% / 100 min	-	(DUAN <i>et al.</i> , 2020)
Fibras natu- rais (folha de abacaxi)	ZnO	In situ + Hydrother- mal meth- od	Red Congo / 20 mg/L	Compósito: Esfera e floco - 0,03 g Volume sol.: 10 mL pH: - UV-Vis / > 280nm	> 95% / 360 min	-	~0% / 360 min	86% (2x), 84% (3x), 70% (4x) e 66% (5x)	(DEEBANSO K <i>et al.</i> , 2021)
Maleated li- quid natural rubber	BiFeO ₃	Ultra- sound-as- sisted meth- od	Azul de metileno / 10 mg/L	Compósito: Hidrogel - 0,1 g Volume sol.: 20 mL pH: - Solar / Xenon lamp	98,54% / 180 min	0,7838	-	32,53 % (5x)	(KRISHNAM OORTHY <i>et al.</i> , 2021)

Fonte: Elaborado pela autora.

