



**UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA
INSTITUTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA**

Desenvolvimento de monolitos compósitos hierarquicamente porosos de acetato de celulose funcionalizados com TiO_2 para remoção de corantes em soluções aquosas por adsorção e fotocatalise

Dissertação de Mestrado

PEDRO HENRIQUE ARAÚJO E SILVA

UBERLÂNDIA

2026

PEDRO HENRIQUE ARAÚJO E SILVA

Desenvolvimento de monolitos compósitos hierarquicamente porosos de acetato de celulose funcionalizados com TiO_2 para remoção de corantes em soluções aquosas por adsorção e fotocatalise

Defesa de Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química do Instituto de Química da Universidade Federal de Uberlândia, como requisito parcial à obtenção do título de Mestre em Química.

Área de Concentração: Físico-Química

Orientadora: Profa. Dra. Rosana Maria Nascimento de Assunção.

UBERLÂNDIA

2026

Ficha Catalográfica Online do Sistema de Bibliotecas da UFU
com dados informados pelo(a) próprio(a) autor(a).

S586
2026 Silva, Pedro Henrique Araújo e, 1999-
Desenvolvimento de monolitos compósitos hierarquicamente porosos de acetato de celulose funcionalizados com TiO para remoção de corantes em soluções aquosas por adsorção e fotocatalise [recurso eletrônico] / Pedro Henrique Araújo e Silva. - 2026.

Orientadora: Rosana Maria Nascimento de Assunção.
Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal de Uberlândia,
Pós-graduação em Química.

Modo de acesso: Internet.

DOI <http://doi.org/10.14393/ufu.di.2026.612>

Inclui bibliografia.

Inclui ilustrações.

1. Química. I. Assunção, Rosana Maria Nascimento de, 1968-,
(Orient.). II. Universidade Federal de Uberlândia. Pós-graduação
em Química. III. Título.

CDU: 54

Bibliotecários responsáveis pela estrutura de acordo com o AACR2:

Gizele Cristine Nunes do Couto - CRB6/2091

Nelson Marcos Ferreira - CRB6/3074



UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA
 Coordenação do Programa de Pós-Graduação em Química
 Av. João Naves de Ávila, 2121, Bloco 5I - Bairro Santa Mônica, Uberlândia-MG, CEP 38400-902
 Telefone: (34) 3239-4385 - www.cpgquimica.iq.ufu.br - cpgquimica@ufu.br



ATA

Programa de Pós-Graduação em:	Química				
Defesa de:	Dissertação de Mestrado Acadêmico, 421, PPGQUI				
Data:	Quatorze de maio de dois mil e vinte e seis	Hora de início:	8h30min	Hora de encerramento:	11h40
Matrícula do Discente:	12412QMI003				
Nome do Discente:	Pedro Henrique Araújo e Silva				
Título do Trabalho:	Desenvolvimento de monolitos compósitos hierarquicamente porosos de acetato de celulose funcionalizados com TiO ₂ para remoção de corantes em soluções aquosas por adsorção e fotocatalise				
Área de concentração:	Química				
Linha de pesquisa:	Química Teórica e Físico-Química de Macromoléculas e Coloides				
Projeto de Pesquisa de vinculação:	Modificação química de polímeros naturais e sintéticos visando aplicações nas áreas farmacêutica, alimentícia e ambiental				
ODS	ODS 6: Água Potável e Saneamento : Garantir disponibilidade e gestão sustentável da água				

Reuniu-se, por webconferência, a Banca Examinadora, designada pelo Colegiado do Programa de Pós-graduação em Química, assim composta pelos professores doutores: **Anizio Marcio de Faria**, da Universidade Federal de Uberlândia; **Hernane da Silva Barud**, da Universidade de Araraquara; e **Rosana Maria Nascimento de Assunção**, orientadora do candidato.

Iniciando os trabalhos o presidente da mesa, Dra. **Rosana Maria Nascimento de Assunção**, apresentou a Comissão Examinadora e o candidato, agradeceu a presença do público, e concedeu ao Discente a palavra para a exposição do seu trabalho. A duração da apresentação do Discente e o tempo de arguição e resposta foram conforme as normas do Programa.

A seguir o senhor(a) presidente concedeu a palavra, pela ordem sucessivamente, aos(às) examinadores(as), que passaram a arguir o(a) candidato(a). Ultimada a arguição, que se desenvolveu dentro dos termos regimentais, a Banca, em sessão secreta, atribuiu o resultado final, considerando o(a) candidato(a):

Aprovado.

Esta defesa faz parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Mestre.

O discente compromete-se a acatar as sugestões de correção da banca examinadora e depositar a versão final da dissertação no repositório da UFU em até 30 (trinta) dias.

O competente diploma será expedido após cumprimento dos demais requisitos, conforme as normas do Programa, a legislação pertinente e a regulamentação interna da UFU.



Documento assinado eletronicamente por **Rosana Maria Nascimento de Assunção, Professor(a) do Magistério Superior**, em 14/05/2026, às 11:40, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



Documento assinado eletronicamente por **Anizio Marcio De Faria, Professor(a) do Magistério Superior**, em 14/05/2026, às 11:40, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



Documento assinado eletronicamente por **Hernane da Silva Barud, Usuário Externo**, em 14/05/2026, às 11:43, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



A autenticidade deste documento pode ser conferida no site https://www.sei.ufu.br/sei/controlador_externo.php?acao=documento_conferir&id_orgao_acesso_externo=0, informando o código verificador **7033689** e o código CRC **B4AEA373**.

Dedico esse trabalho primeiramente a Deus e secundamente a minha querida mãe Luciana.

Dedico esse trabalho também a todos os professores, pesquisadores e amigos que colaboraram para minha formação. Em especial a minha orientadora Profª. Dra. Rosana Maria Nascimento de Assunção. Por fim, dedico também à minha companheira Lara Borges Martins Albuquerque.

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus, pela minha vida, a Ele devo tudo.

De modo particular, agradeço a minha Mãe, Luciana, que me proporcionou do bom e do melhor sempre, pensando em mim em primeiro lugar e que me ensinou os caminhos da vida.

Agradeço à minha Vó, Maria Joaquina, que sempre esteve me apoiando e auxiliando na minha criação e vida.

Agradeço à minha Madrinha e ao meu Padrinho, Janisse e Glênio, que sempre pensaram em mim com carinho e me apoiaram.

Agradeço ao meu Tio, Marcelo, pelo apoio e pelo carinho.

Agradeço à minha orientadora, professora Dr^a Rosana Maria Nascimento de Assunção por ter me aceitado em seu grupo de pesquisa, por toda sua orientação profissional, todo carinho, dedicação, ensinamento e amizade.

Agradeço aos meus companheiros de laboratório do Laboratório de Reciclagem de Polímeros e do Laboratório de Materiais, Eletroquímica e Polímeros pelas trocas de conhecimento.

Agradeço à CAPES pela bolsa de estudo e a todos os órgãos de fomentos que colaboraram para que essa pesquisa fosse realizada.

Desde já, expresso os meus sinceros agradecimentos a todos que de alguma forma colaboraram para a realização do presente trabalho e para minha formação acadêmica e pessoal.

*You have power over your mind, not outside events. Realize this, and you will find strength –
Marcus Aurelius, Meditations.*

RESUMO

A contaminação de sistemas aquáticos por corantes orgânicos constitui um importante problema ambiental devido à elevada estabilidade química e baixa biodegradabilidade desses compostos. Neste trabalho, foram desenvolvidos monolitos hierarquicamente porosos de acetato de celulose (MAC), puros e funcionalizados com TiO_2 , visando à remoção dos corantes azul de metileno e Rodamina B por processos combinados de adsorção e fotocatalise. Os materiais foram obtidos por separação de fases induzida por não solvente, utilizando DMF e 1-octanol, com incorporação de diferentes teores de TiO_2 . As caracterizações confirmaram a formação de estruturas monolíticas porosas e a incorporação da fase inorgânica à matriz polimérica. A presença de TiO_2 promoveu alterações morfológicas e aumento significativo da área superficial específica, destacando-se os compósitos com 2% e 11% de TiO_2 , que apresentaram áreas de 54,61 e 57,82 $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$, respectivamente, em comparação a 23,17 $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ para o monolito puro. Nos ensaios de adsorção do azul de metileno, os materiais apresentaram capacidade de remoção influenciada pela composição e pela estrutura porosa dos monolitos. Os dados cinéticos apresentaram melhor ajuste ao modelo de pseudo-segunda ordem, indicando que o processo adsorptivo está associado principalmente às interações entre o corante e os sítios ativos presentes na matriz, com contribuição da área superficial, da porosidade e da incorporação do TiO_2 . Nos ensaios cíclicos de adsorção/fotocatalise com azul de metileno e Rodamina B, os compósitos contendo TiO_2 apresentaram maior estabilidade da capacidade de remoção ao longo de 4 ciclos, evidenciando a contribuição da fotocatalise na regeneração parcial dos sítios adsorventes. Apesar das limitações difusionais e da heterogeneidade estrutural observadas, os resultados demonstram que os monolitos funcionalizados com TiO_2 possuem potencial para aplicação em processos de tratamento de efluentes, associando suporte polimérico renovável, estrutura hierarquicamente porosa e atividade fotocatalítica integrada.

Palavras-chave: acetato de celulose; monolitos hierarquicamente porosos; dióxido de titânio; adsorção; fotocatalise; azul de metileno; Rodamina B.

ABSTRACT

The contamination of aquatic systems by organic dyes constitutes an important environmental problem due to the high chemical stability and low biodegradability of these compounds. In this work, hierarchically porous cellulose acetate monoliths (CAM), both pure and functionalized with TiO_2 , were developed aiming at the removal of methylene blue and Rhodamine B dyes through combined adsorption and photocatalysis processes. The materials were obtained by non-solvent-induced phase separation, using DMF and 1-octanol, with the incorporation of different TiO_2 contents. The characterizations confirmed the formation of porous monolithic structures and the incorporation of the inorganic phase into the polymeric matrix. The presence of TiO_2 promoted morphological changes and a significant increase in the specific surface area, with the composites containing 2% and 11% TiO_2 standing out, presenting areas of 54.61 and 57.82 $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$, respectively, compared to 23.17 $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ for the pure monolith. In the methylene blue adsorption assays, the materials showed a removal capacity influenced by the composition and porous structure of the monoliths. The kinetic data showed the best fit to the pseudo-second-order model, indicating that the adsorption process is mainly associated with interactions between the dye and the active sites present in the matrix, with contributions from surface area, porosity, and TiO_2 incorporation. In the cyclic adsorption/photocatalysis assays with methylene blue and Rhodamine B, the TiO_2 -containing composites showed greater stability in removal capacity over four cycles, evidencing the contribution of photocatalysis to the partial regeneration of the adsorbent sites. Despite the observed diffusional limitations and structural heterogeneity, the results demonstrate that TiO_2 -functionalized monoliths have potential for application in wastewater treatment processes, combining a renewable polymeric support, a hierarchically porous structure, and integrated photocatalytic activity.

Keywords: cellulose acetate; hierarchically porous monoliths; titanium dioxide; adsorption; photocatalysis; methylene blue; Rhodamine B.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Estrutura da (a) Celulose e do (b) Diacetato de Celulose (AC).....	16
Figura 2. monolitos de acetato de celulose produzidos pelo método de separação de fase induzida por solvente: (a) monolito de Acetato de Celulose (MAC), (b) monolito de Acetato de Celulose (MAC) liofilizado.....	18
Figura 3. Processo de formação dos monolitos: (a) e (b) Formação do monolito de CA (MAC) a partir de uma solução de CA empregando dimetilformamida (DMF) como solvente e 1-octanol como não-solvente.....	19
Figura 4. Processo de adsorção: etapas da transferência de massa.....	20
Figura 5. Apresentação do dióxido de titânio: (a) material comercial na forma de pó e (b) esquema representativo da partícula de um semiconductor (BV: banda de valência; BC: banda de condução).....	23
Figura 6. Principais informações químicas sobre o corante MB: (a) representação de uma solução aquosa de azul de metileno a 10 ppm, (b) estrutura molecular do azul de metileno...	29
Figura 7. Principais informações químicas sobre o corante RhB: (a) representação de uma solução aquosa de Rodamina B a 10 ppm, (b) estrutura molecular da Rodamina B.....	30
Figura 8. Processo de gelificação em geladeira do MAC.....	34
Figura 9. Espectros de absorção na região do infravermelho para os materiais de partida: (a) Acetato de celulose (AC) e (b) Dióxido de titânio, TiO_2 utilizados na preparação dos monolitos.....	39
Figura 10. Espectros de FTIR para MAC e para os monolitos compósitos MAC/TiO_2 x em que x é a porcentagem de TiO_2 (2 a 22% m/m).....	41
Figura 11. Espectros de FTIR para MAC e para os monolitos compósitos MAC/TiO_2 x em que x é a porcentagem de TiO_2 (2 a 22% m/m), destaque para região entre 1000 e 300 cm^{-1}	42
Figura 12. Análise termogravimétrica dos monolitos MAC e MAC/TiO_2 (2 a 22% (m/m)) em atmosfera inerte com taxa de aquecimento 10 $^{\circ}C$ min^{-1} : (a) Curvas termogravimétricas e (b) derivada da massa.....	43
Figura 13. Curvas de Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) para os monolitos MAC e MAC/TiO_2 (2 a 22% (m/m)) em atmosfera inerte com taxa de aquecimento de 10 $^{\circ}C$ min^{-1} : (a) Primeira varredura e (b) segunda varredura para determinação da temperatura de transição vítrea, T_g	46
Figura 14. Imagens de Microscopia Eletrônica de Varredura ampliação de 20 kx para os materiais de partida: (a) AC e (b) TiO_2	49
Figura 15. Imagens de Microscopia Eletrônica de Varredura ampliação de 10 kx, corte transversal, para as amostras MAC, MAC/TiO_2 2%, 11% e 22%.....	50

Figura 16. Imagens de Microscopia Eletrônica de Varredura ampliação de 10 kx, exterior (superfície) para as amostras MAC, MAC/TiO ₂ 2%, 11% e 22%.....	51
Figura 17. Espectros de dispersão de energia de raios X para o MAC (a) Corte Transversal (interior) e (b) superfície (exterior).....	52
Figura 18. Espectros de dispersão de energia de raios X para o MAC/TiO ₂ 2% (a) Corte Transversal (interior) e (b) superfície (exterior).....	53
Figura 19. Espectros de dispersão de energia de raios X para o MAC/TiO ₂ 11% (a) Corte Transversal (interior) e (b) superfície (exterior).....	53
Figura 20. Espectros de dispersão de energia de raios X para o MAC/TiO ₂ 22% (a) Corte transversal (interior) e (b) superfície (exterior).....	54
Figura 21. MAC e MAC/TiO ₂ inicialmente na superfície do butanol.....	59
Figura 22. Macroporosidade em butanol representada por gráfico de barras dos monolitos...	60
Figura 23. Cinética de remoção do AM de soluções padrão com o uso dos monolitos: MAC e MAC/TiO ₂ (2 a 22% (m/m)). Condições: pH = 7,0 e [AM] ₀ = 10 ppm.....	61
Figura 24. Cinética de adsorção do AM nos monolitos: MAC e MAC/TiO ₂ (2 a 22% (m/m)). Condições: pH = 7,0 e [AM] ₀ = 10 ppm.....	63
Figura 25. Ajuste não linear à cinética de adsorção AM no monolito MAC.....	65
Figura 26. Ajuste não linear à cinética de adsorção de AM no monolito MAC/TiO ₂ 2% (a), MAC/TiO ₂ 11% (b) e MAC/TiO ₂ 22% (c).....	68
Figura 27. Ensaios de fotocatalise para o MAC com luz UV após 12 horas de adsorção do AM no escuro (a) espectros de absorção na região do UV/Vis e (b) imagens dos monolitos a cada ciclo de iluminação.....	70
Figura 28. Ensaios de fotocatalise para o MAC/TiO ₂ 2% com luz UV após 12 horas de adsorção do AM no escuro (a) espectros de absorção na região do UV/Vis e (b) imagens dos monolitos a cada ciclo de iluminação.....	72
Figura 29. Ensaios de fotocatalise para o MAC/TiO ₂ 11% com luz UV após 12 horas de adsorção do AM no escuro (a) espectros de absorção na região do UV/Vis e (b) imagens dos monolitos a cada ciclo de iluminação.....	73
Figura 30. Ensaios de fotocatalise para o MAC/TiO ₂ 22% com luz UV após 12 horas de adsorção do AM no escuro (a) espectros de absorção na região do UV/Vis e (b) imagens dos monolitos a cada ciclo de iluminação.....	74
Figura 31. Comparação da remoção (%) do AM para cada monolito em diferentes ciclos....	76

Figura 32. Distribuição do AM adsorvido nos monolitos após os ciclos de adsorção/fotocatálise.....	76
Figura 33. Ensaios de fotocatalise para o MAC com luz UV após 12 horas de adsorção do RhB no escuro (a) espectros de absorção na região do UV/Vis e (b) imagens dos monolitos a cada ciclo de iluminação.....	78
Figura 34. Ensaios de fotocatalise para o MAC/TiO ₂ 2% com luz UV após 12 horas de adsorção do RhB no escuro (a) espectros de absorção na região do UV/Vis e (b) imagens dos monolitos a cada ciclo de iluminação.....	79
Figura 35. Ensaios de fotocatalise para o MAC/TiO ₂ 11% com luz UV após 12 horas de adsorção do RhB no escuro (a) espectros de absorção na região do UV/Vis e (b) imagens dos monolitos a cada ciclo de iluminação.....	80
Figura 36. Ensaios de fotocatalise para o MAC/TiO ₂ 22% com luz UV após 12 horas de adsorção do RhB no escuro (a) espectros de absorção na região do UV/Vis e (b) imagens dos monolitos a cada ciclo de iluminação.....	81
Figura 37. Comparação da remoção (%) da RhB para cada monolito em diferentes ciclos....	83
Figura 38. Distribuição da RhB adsorvido nos monolitos após os ciclos de adsorção/fotocatálise.....	84

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Estudo de adsorção de corantes em filmes, membranas e monolitos de celulose e seus derivados.....	28
Tabela 2. Principais informações obtidas das curvas termogravimétricas.....	44
Tabela 3. Parâmetros obtidos das curvas de DSC para monolitos de AC e AC/TiO ₂	48
Tabela 4. Análise percentual dos elementos Ti, C e O, nos mapas de EDS, para os monolitos MAC, MAC/TiO ₂ 2%, MAC/TiO ₂ 11% e MAC/TiO ₂ 22% (região interna).....	55
Tabela 5. Análise percentual dos elementos Ti, C e O, nos mapas de EDS, para os monolitos MAC, MAC/TiO ₂ 2%, MAC/TiO ₂ 11% e MAC/TiO ₂ 22% (região externa).....	55
Tabela 6. Informação sobre a estrutura morfológica dos monolitos liofilizados, obtidos por análise da área superficial e porosidade.....	57
Tabela 7. Parâmetros cinéticos da adsorção do AM em MAC.....	67
Tabela 8. Parâmetros cinéticos da adsorção do AM em MAC com TiO ₂	70
Tabela 9. Porcentagem de remoção de AM a cada ciclo de adsorção/fotocatálise.....	75
Tabela 10. Porcentagem de remoção de RhB a cada ciclo de adsorção/fotocatálise.....	82

LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

AC	Acetato de celulose
AM	Azul de metileno
ASAP	Análise da área superficial e porosidade
BET	Brunauer–Emmett–Teller
BJH	Barrett–Joyner–Halenda
DMF	N,N-dimetilformamida
DSC	Calorimetria exploratória diferencial
DTG	Termogravimetria derivada
EDS	Espectroscopia por energia dispersiva de raios X
FTIR	Espectroscopia de absorção na região do infravermelho por transformada de Fourier
MAC	monolito de acetato de celulose
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
NIPS	Separação de fase induzida por não solvente
PSO	Pseudo-segunda ordem
PFO	Pseudo-primeira ordem
RhB	Rodamina B
SBET	Área superficial específica
Tf	Temperatura de fusão
Tg	Temperatura de transição vítrea
TGA	Análise termogravimétrica
TiO ₂	Dióxido de titânio
TINIPS	Separação de fase induzida por não solvente impactada termicamente
TIPS	Separação de fase induzida termicamente
Tmáx	Temperatura máxima de degradação
Tonset	Temperatura inicial extrapolada do evento térmico
Tendset	Temperatura final extrapolada do evento térmico
UV–Vis	Espectroscopia de absorção na região do ultravioleta e visível
Vp	Volume de poros

LISTA DE QUADROS

Quadro 1. Modelos cinéticos de adsorção.....	16
--	----

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO E JUSTIFICATIVA.....	13
1.1 Referencial teórico.....	14
2 OBJETIVOS.....	30
3 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL.....	33
3.1 Materiais.....	33
3.2 Produção de Monolitos de AC e AC/TiO ₂	33
3.2.1 Caracterizações dos monolitos.....	34
3.2.1.1 Espectroscopia de absorção na região do infravermelho (FTIR).....	34
3.2.1.2 Análise Termogravimétrica e Termogravimétrica Derivada (TGA/DTG).....	35
3.2.1.3 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC).....	35
3.2.1.4 Análise da Área Superficial Específica e Porosidade (ASAP).....	35
3.2.1.5 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	36
3.2.1.6 Avaliação da porosidade dos monolitos com butanol.....	36
3.2.2 Ensaios de remoção de corantes em soluções aquosas.....	36
3.2.2.1 Ensaios de Remoção do corante Azul de Metileno (AM) de soluções aquosas.....	36
3.2.2.2 Adsorção e Fotocatálise Cíclica.....	37
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	38
4.1 Caracterização dos materiais de partida e dos monolitos e monolitos compósitos... 38	
4.1.1 Espectroscopia de absorção na região do infravermelho (FTIR).....	38
4.1.2 Análise Termogravimétrica e Termogravimétrica Derivada (TGA/DTG).....	42
4.1.3 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC).....	45
4.1.4 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	48
4.1.5 Medidas de área superficial e porosidade.....	56
4.1.6 Determinação da macroporosidade dos monolitos.....	58
4.2 Remoção do corante azul de metileno (AM) e cinética de adsorção.....	61
4.3 Adsorção e Fotocatálise cíclica.....	70
5 CONCLUSÕES.....	85
6 REFERÊNCIAS.....	87

1. INTRODUÇÃO

A contaminação de sistemas aquáticos é uma preocupação global, uma vez que o acesso à água potável se torna cada vez mais difícil. Estima-se que apenas 3% das fontes de água sejam potáveis (Kumar et al., 2025; Areche et al., 2023). Aliado à pouca disponibilidade, o aumento populacional gera, como consequência, uma demanda por água potável e, associada às atividades decorrentes da sociedade, observa-se um aumento na geração de contaminantes. A presença de contaminantes em sistemas aquáticos, tais como fármacos, pesticidas, microplásticos, compostos disruptores endócrinos e corantes sintéticos provenientes de efluentes industriais, impacta significativamente a qualidade da água devido à sua elevada persistência e ao potencial de bioacumulação, mesmo em baixas concentrações (Jain et al., 2020; Areche et al., 2020; Dutta et al., 2021). Dentre estes compostos, os corantes orgânicos, muito utilizados nas indústrias têxtil, farmacêutica e alimentícia, destacam-se por sua estrutura química estável, resistência à degradação e potencial tóxico. Podem provocar efeitos nocivos à vida aquática e prejudicar a penetração de luz nos corpos d'água (Dutta et al., 2021; Lin et al., 2023; Kumar et al., 2025). Além disso, muitos desses compostos não são totalmente removidos pelos processos tradicionais de tratamento de água.

Em decorrência da necessidade de monitorar a presença de contaminantes e tratar os sistemas aquáticos, vários estudos têm sido realizados em diversas áreas do conhecimento, envolvendo técnicas de monitoramento avançadas, com o desenvolvimento de sensores ópticos, eletroquímicos, entre outros que possibilitam detectar contaminantes de forma sensível e em tempo real (Manivannan & Nallathambi, 2022; Weerasinghe et al., 2025). Considerando a necessidade de tratar os efluentes, vários estudos focam no desenvolvimento de materiais funcionais para remoção de poluentes, como adsorventes e materiais fotocatalíticos (Satyam & Patra, 2024; Li et al., 2025; Lyu et al., 2021; Bissenova et al., 2025; Lucchuni et al., 2018). Além disso, processos integrados de monitoramento e remediação estão sendo desenvolvidos para identificar e degradar contaminantes simultaneamente em ambientes aquáticos (Areche et al., 2023; Zeng et al., 2021).

Vários métodos de tratamento de águas residuais podem ser empregados, abrangendo processos físicos, químicos e biológicos. Entre esses métodos estão a coagulação e a floculação, a sedimentação, a filtração por membrana e a adsorção com adsorventes, como carvão ativado (Bissenova et al., 2025). No campo biológico, o uso de lodo ativado e de sistemas de tratamento tradicionais funciona parcialmente, mas é insuficiente para remover poluentes emergentes e corantes persistentes em baixas concentrações (Gao et al., 2020). Uma

técnica eficiente para eliminar poluentes é a utilização de Processos Oxidativos Avançados (POA), como a fotocatalise sob luz solar e as reações foto-Fenton (Raditoiu et al., 2025). Esses métodos permitem a mineralização completa de poluentes orgânicos, resultando na formação de subprodutos como CO_2 e H_2O .

Trabalhos recentes têm demonstrado a eficiência de vários tipos de materiais na remoção de poluentes se destacando os nanomateriais 2D, como o grafeno e o dissulfeto de molibdênio, devido à sua elevada área superficial e capacidade de adsorção; as estruturas metal-orgânicas (MOFs) (Yang et al., 2024) com porosidade ajustável; polímeros molecularmente impressos (MIPs) (Wang, Sugawara e Uyama, 2025) para remoção seletiva de espécies contaminantes; aerogéis e outros materiais hierarquicamente porosos, funcionalizados com fotocatalisadores, que conjugam, de forma simultânea, a remoção por adsorção e a transformação química do contaminante em processos de fotocatalise.

Com a finalidade de desenvolver um material híbrido que conjugue a capacidade de remoção de contaminantes por adsorção e a promoção de reações fotocatalíticas para a mineralização desses contaminantes, neste trabalho foram preparados monolitos de acetato de celulose (AC), um derivado celulósico sustentável e de baixo custo. Estes monolitos hierarquicamente porosos de acetato de celulose, e parte deles foi funcionalizada com dióxido de titânio. O emprego deste sistema não é novo; no entanto, a metodologia de preparação do material difere da empregada tradicionalmente na produção dos monolitos de acetato de celulose, com o processo de separação de fase sendo realizado à temperatura ambiente (25°C) com a adição do não solvente octanol. Como sistema de estudo, foram selecionados os corantes, azul de metileno e rodamina B, utilizados em soluções aquosas padrão para avaliar os principais parâmetros do processo de adsorção. Essa escolha permitiu estabelecer condições controladas para avaliar a eficiência do material adsorvente e o processo fotocatalítico.

1.1. Referencial teórico

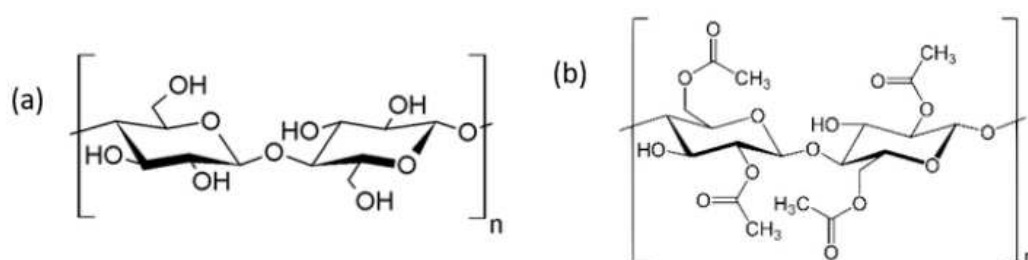
A celulose, Figura 1(a), é um polímero natural de elevada abundância, constituído por unidades de glicose interligadas por ligações $\beta(1\rightarrow4)$. Sua elevada cristalinidade, associada à extensa rede de ligações de hidrogênio, confere ao biopolímero alta resistência mecânica. A estrutura química da celulose permite sua modificação química, criando materiais com diferentes propriedades físico-químicas, aumentando sua solubilidade em solventes comuns e sua processabilidade. Nesse contexto, várias estratégias de modificação têm sido

desenvolvidas, tais como reações de eterificação e esterificação da celulose, que levam à produção de uma série de derivados celulósicos muitos de ampla aplicação comercial. Os derivados celulósicos esterificados são, em sua maioria, os mais aplicados na formação de filmes, fibras e membranas, tendo como principais exemplos a nitrocelulose, xantato de celulose, acetato de celulose, acetato propionato de celulose e acetato butirato de celulose (Klemm, Heublein, Fink & Bohn, 2005). Com o avanço dos processos de síntese, novos derivados inovadores de celulose continuam a ser desenvolvidos, ampliando suas aplicações. Um exemplo disso é o desenvolvimento de intermediários, como o tosilato de celulose, que permitem a incorporação de diferentes tipos de moléculas, incluindo grupos propargílicos. Esses avanços criam plataformas para a fixação de biomoléculas e a criação de novos materiais por meio de reações "click" (Klemm, Heublein, Fink & Bohn, 2005; Ferreira et al., 2025).

Dos produtos comerciais, destacam-se os derivados celulósicos esterificados, caracterizados por propriedades ajustáveis, como maior solubilidade em um número maior de solventes, modulação do caráter hidrofílico/hidrofóbico e alteração do comportamento térmico, resultando na produção de materiais termoplásticos (Wang et al., 2018; Jedvert; Heinze, 2017). Entre esses derivados, os ésteres de celulose, em especial o acetato de celulose, ocupam posição de destaque devido à sua versatilidade, biodegradabilidade e ampla aplicabilidade industrial (Aziz et al., 2022; Edgar, 2007).

O acetato de celulose (CA) é um dos derivados celulósicos mais estudados e comercialmente aplicados. Produzido a partir de fonte renovável, apresenta boa processabilidade (Bashir et al., 2024), e sua estrutura química inclui grupos polares, principalmente hidroxilas remanescentes, conforme apresentado na Figura 1(b). Em comparação à celulose, a substituição parcial dos grupos hidroxila por grupos acetila reduz o caráter hidrofílico do material e promove alterações em propriedades físico-químicas, como solubilidade e comportamento térmico, influenciando sua processabilidade e suas possibilidades de aplicação (Freitas; Senna; Botaro, 2017; Kramar et al., 2023).

Figura 1. Estrutura da (a) Celulose e do (b) Diacetato de Celulose (AC)



Fonte: adaptado de Nurchi, Buonbino, Arciero & Melino (2023).

O AC apresenta propriedades físico-químicas que podem ser ajustadas em função do grau de substituição, conferindo-lhe um caráter intermediário entre hidrofílico e hidrofóbico. Além disso, o acetato tem excelente capacidade de formar filmes, fibras, membranas, aerogéis e monolitos, com propriedades estruturais e funcionais moduláveis (Islam et al., 2023; An et al., 2024, Ricci et al., 2025). Em particular, membranas de AC têm sido empregadas em processos de separação, especialmente no tratamento de água, devido à sua boa resistência, estabilidade química e biocompatibilidade, excelente relação custo-benefício, moderada hidrofobicidade, elevado refluxo, elevada capacidade de remoção de sais, resistência ao cloro e boas propriedades anti-incrustantes (Islam et al., 2023, Li et al., 2025, Opre & Voicu, 2023). Além das membranas em processos de separação, a celulose e seus derivados podem ser empregados em diversas aplicações, destacando-se como adsorventes (Zhang et al., 2020; Lyu et al., 2021; Huang et al., 2024; Nguyen et al., 2024) e como suporte para espécies enzimáticas e fotocatalisadores, como TiO_2 e ZnO , formando materiais híbridos com propriedades sinérgicas (Huang et al., 2024).

O emprego de derivados celulósicos tem sido explorado pelos pesquisadores deste grupo de pesquisa, obtidos a partir de fontes lignocelulósicas alternativas, com foco na valorização de resíduos agroindustriais e/ou empregando polímeros comerciais; em ambos os casos, direcionados a várias aplicações como na imobilização de enzimas no material pulverizado (da Silva et al., 2017), na liberação de fármacos através de membranas (Rodrigues Filho et al., 2011, Fonseca et al., 2015) e em processos de adsorção na forma de monolitos hierarquicamente porosos (Martins et al., 2024; Ricci et al., 2026).

Os monolitos poliméricos hierarquicamente porosos, do inglês, *Hierarchically Porous Polymer Monoliths (HPPMs)* são materiais produzidos de modo a apresentar uma estrutura tridimensional porosa interconectada, que combina, além de macroporos, micro e mesoporos. Esses materiais são geralmente produzidos por polimerização in situ, empregando, em alguns casos, reações radiculares, resultando em materiais hierarquicamente porosos, porém com algumas limitações devido à complexidade da síntese e aos desafios de escalonamento (Sun et al., 2017). Uma rota alternativa para a produção de monolitos hierarquicamente porosos é o emprego de polímeros pré-formados; neste caso, para alcançar a formação da estrutura desejada, emprega-se processos de separação de fase induzidos por não solvente, do inglês, *Non-Solvent Induced Phase Separation (NIPS)*. Essa metodologia, combinada ou não com o abaixamento de temperatura, tem sido explorada na produção de monolitos de vários

polímeros, particularmente do acetato de celulose, devido à sua versatilidade estrutural e origem renovável.

Nos trabalhos recentes de Martins et al. (2024) e Ricci et al. (2026), foram desenvolvidos monolitos hierarquicamente porosos de acetato de celulose, preparados pela técnica de separação de fase induzida por não-solvente impactada termicamente (TINIPS, do inglês *Thermally Impacted Non-Solvent Induced Phase Separation*), resultando em materiais hierarquicamente porosos com porosidade superior a 80%. Esses estudos se baseiam em uma abordagem consolidada na literatura para a produção de monolitos porosos de CA, conforme demonstrado em trabalhos anteriores (Xin et al., 2017; Xiong et al., 2018; Xiao et al., 2019; Zhang et al., 2020; Hinamoto et al., 2023; Huang et al., 2024; Shu et al., 2025), nos quais se emprega tipicamente dimetilformamida (DMF) como solvente e o 1-hexanol, como não solvente.

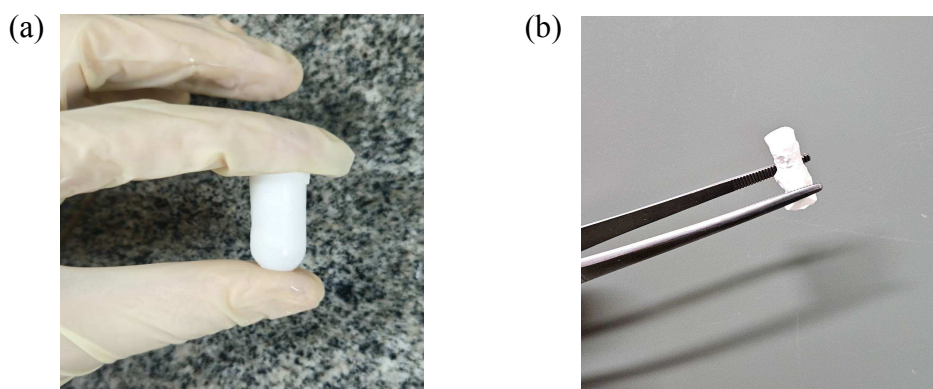
Entretanto, Martins et al. (2024) e Ricci et al. (2026) avançam nesse campo ao utilizar o n-octanol como não solvente, o que resultou na formação de estruturas mais uniformes, com elevada macroporosidade e presença simultânea de mesoporos. O uso de álcoois de cadeia mais longa, como n-octanol ou 1-hexanol, favorece a formação de estruturas porosas tridimensionais interconectadas, devido à redução da taxa de difusão e da troca entre o solvente e o não-solvente. Essa menor mobilidade molecular, associada à baixa miscibilidade com o solvente (por exemplo, DMF), promove uma separação de fase mais lenta e controlada, permitindo que as fases rica e pobre em polímero evoluam para estruturas contínuas e interconectadas antes da solidificação. Como resultado, obtêm-se morfologias mais uniformes e mecanicamente estáveis. Em contraste, álcoois de cadeia curta, como o etanol ou o butanol, apresentam alta miscibilidade com o solvente e promovem uma troca rápida e abrupta, levando a uma separação de fase dominada por efeitos associados a velocidade de difusão das espécies e com isto aumento da velocidade de *desmistura*. Esse regime favorece a formação de estruturas heterogêneas, com vazios (*macrovoids*) e menor grau de interconectividade, resultando em materiais estruturalmente menos uniformes e, em geral, com menor resistência mecânica (Van de Witte et al. (1996), Rezabeigi, Wood-Adams, Drew (2014), Ricci et al. (2025)).

Os monolitos de AC destacam-se por sua versatilidade, baixa densidade, composição química ajustável e uma vasta gama de aplicações, que vão desde a fotocatalise até o uso em colunas cromatográficas, catálise e separações, além de aplicações nas áreas biomédica e ambiental (Xin et al., 2017; Nguyen et al., 2024; Venditto et al., 2024). monolitos são peças únicas com estrutura macroporosa contínua interconectada que apresentam elevada área

superficial devido principalmente a presença de mesoporos. Segundo Zhang, et al. (2016), os monolitos são formados por uma estrutura porosa na qual se integram macroporos (50 a 1000 nm) e supermacroporos ($> 10 \mu\text{m}$) no interior de sólido micro/mesoporoso. A Figura 2 apresenta imagens de monolitos de acetato de celulose (MAC) produzidos neste trabalho.

Os monolitos apresentados na Figura 2, produzidos neste trabalho, foram preparados a partir do AC por meio da técnica de separação de fases induzida por solvente (NIPS, do inglês *non-solvent induced phase separation*). Diferente dos outros trabalhos citados anteriormente, nos quais a técnica empregada foi a separação de fase induzida por solvente termicamente impactada (TINIPS, do inglês *Thermal impact non-solvent induced phase separation*).

Figura 2. Monolitos de acetato de celulose produzidos pelo método de separação de fase induzida por solvente: (a) monolito de Acetato de Celulose (MAC), (b) monolito de Acetato de Celulose (MAC) liofilizado.



Fonte: o autor

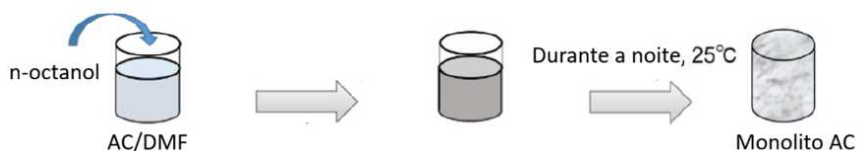
No método TINIPS, por exemplo, a solução polimérica é inicialmente aquecida até atingir uma temperatura crítica, seguida da adição de um não solvente e posterior resfriamento, promovendo uma separação de fases controlada e a formação do gel precursor do monolito (Sun et al., 2017; Zhang et al., 2020, Huang et al., 2024; Martins et al., 2024, Ricci et al., 2026).

Nos processos de separação de fase, a escolha do não-solvente é fundamental para definir a morfologia do monolito. Na produção de monolitos de AC, na maior parte dos trabalhos, o solvente mais empregado é a dimetilformamida (DMF) com o 1-hexanol empregado como não-solvente para separação de fase. O 1-hexanol é miscível em DMF em uma faixa de temperatura que se estende da temperatura ambiente a 70°C temperatura empregada na preparação das soluções para formação dos monolitos, mas atua como, não

solvente para o AC quando o sistema é resfriado a temperatura ambiente, próxima a 25 °C. Essa mudança de solubilidade induz a separação de fases líquido-líquido (L-L), que gera regiões ricas em polímero e outras com menor densidade, ricas em solvente. (Xin et al., 2012; Sun et al., 2013; Zhang et al., 2020, Huang et al., 2024; Martins et al., 2024, Ricci et al., 2026).

Neste trabalho, optou-se pelo emprego do DMF como solvente devido solubilidade do AC e baixa volatilidade (ponto de ebulição ~153°C). Em contraste, o 1-octanol apresenta solubilidade moderada em DMF e fraca interação com o AC, o que promove uma separação de fases lenta e controlada. Foi empregado como não-solvente o octanol com o processo sendo realizado através da separação de fases induzida apenas pela presença do não solvente, sem o impacto da alteração de temperatura. A Figura 3 apresenta de forma esquemática o processo de formação do monolito e a preparação deste conforme realizada neste trabalho.

Figura 3. Processo de formação dos monolitos: Formação do monolito de CA (MAC) a partir de uma solução de CA empregando dimetilformamida (DMF) como solvente e 1-octanol como não-solvente.



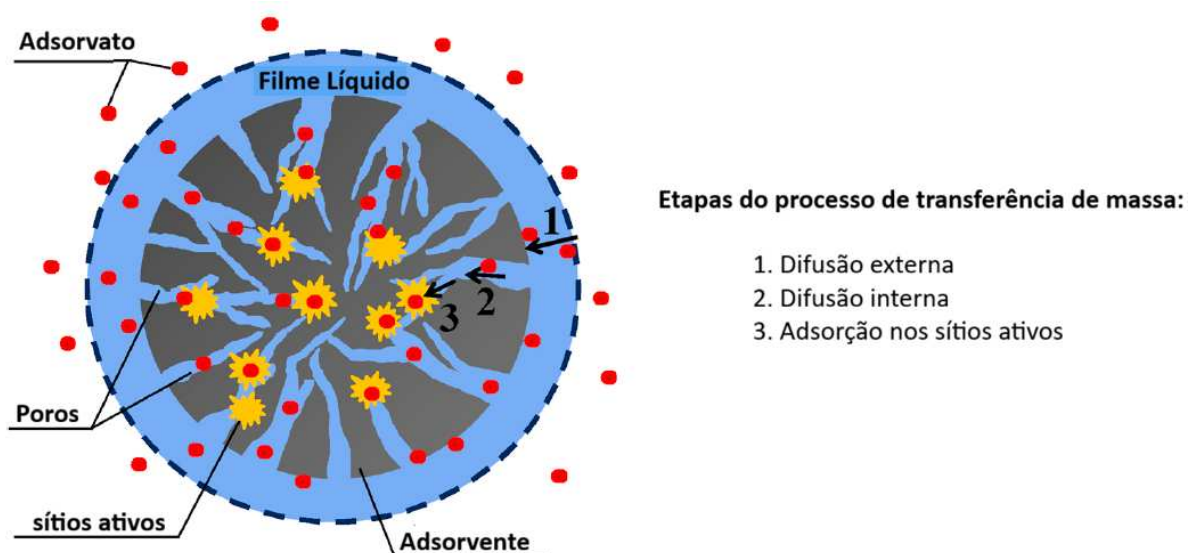
Fonte: (a) adaptado de Shu et al. (2025).

Polímeros com o acetato de celulose, celulose e compósitos a base de derivados de celulose podem ser processados em vários formatos para oferecer uma plataforma estável para o processo de adsorção, exemplos que podem ser citados são: monolitos hierarquicamente porosos: Processados por separação de fase, esses materiais oferecem uma estrutura estável e facilitam o transporte de massa sem a necessidade de filtração posterior; Criogéis e Aerogéis: Obtidos por processos de liofilização, possuem alta porosidade e grande área superficial; Nanofibras Eletrofiadas: Produzidas por *electrospinning*, proporcionam uma estrutura de poros interconectados e alta eficiência de remoção devido à grande área de superfície; Compósitos e Nanocompósitos: A eficiência da celulose e do AC é frequentemente aumentada pela incorporação de materiais como dióxido de titânio (TiO₂) para fotocatalise,

nanotubos de carbono, argilas ou óxido de grafeno para melhorar a estabilidade e a capacidade adsorptiva (Haleem, Shafiq, Chen & Nazar, 2023; Thommes et al., 2015; Musah et al., 2022)

De forma geral, a adsorção pode ser definida como um processo de superfície no qual moléculas ou íons (chamados de adsorvatos) são acumulados na interface entre a fase líquida e a superfície sólida (adsorvente). Este é um processo de transferência de massa no qual espécies são transferidas da fase líquida para a fase sólida adsorvente. A Figura 4, apresenta as etapas do processo de transferência de massa que leva à adsorção de contaminantes.

Figura 4. Processo de adsorção: etapas da transferência de massa.



Fonte: Wang & Guo, 2020.

Processos de adsorção são amplamente utilizados para remoção de contaminantes de efluentes aquáticos, uma vez que são técnicas limpas, eficientes, de baixo custo e de fácil operação. O processo geralmente envolve quatro etapas: i) Transporte do adsorbato da solução para o filme de solvente ao redor do adsorvente: o adsorbato se desloca da solução principal até a camada de filme líquido (solvente) que envolve a partícula do adsorvente; ii) Difusão Externa (Difusão de Filme): O adsorbato atravessa o filme de solvente ao redor do adsorvente para chegar à sua superfície externa; iii) Difusão Interna (Difusão Intrapartícula): O adsorbato migra da superfície externa para o interior dos poros (macro, meso e microporos) do material; e iv) Adsorção nos Sítios Ativos: Ocorre a fixação final do adsorbato nos sítios ativos por interações químicas (quimiossorção) ou físicas (fisissorção). Esta etapa é

geralmente considerada instantânea e raramente limita a velocidade global do processo.(Wang & Guo, 2020.)

O processo de adsorção, do ponto de vista cinético, descreve a velocidade com que o adsorbato é removido da solução e o tempo necessário na interface sólido-líquido para atingir o equilíbrio. O estudo cinético é fundamental para elucidar os mecanismos envolvidos e prever a eficiência do sistema ao longo do tempo.

Para identificar a etapa que controla a velocidade do processo (etapa limitante), utilizam-se modelos matemáticos. Os principais modelos avaliados na maior parte dos processos estão apresentados a seguir:

- a) Pseudo-Primeira Ordem, *do inglês, Pseudo-First Order (PFO)* ou Modelo de Lagergren: Assume que a velocidade de adsorção é proporcional ao número de sítios livres. Frequentemente descreve o estágio inicial da adsorção ou processos em que a difusão externa predomina.
- b) Pseudo-Segunda Ordem (PSO), *do inglês, Pseudo-Second Order (PFO)*: Sugere que a etapa limitante envolve quimiossorção, com o compartilhamento ou troca de elétrons entre adsorvente e adsorbato. É o modelo que melhor descreve a adsorção de corantes catiônicos (como Azul de Metileno e Cristal Violeta) em monólitos de acetato de celulose, indicando que a interação química nos sítios ativos governa a taxa de remoção (Ricci et al., 2026).
- c) Modelo de Elovich: Aplicado me processo que ocorrem em superfícies energeticamente heterogêneas, assumindo que a energia de ativação aumenta conforme a superfície é coberta.
- d) Difusão Intrapartícula (Weber-Morris): Utilizada para verificar se a difusão nos poros controla a velocidade. Se o gráfico da quantidade adsorvida versus a raiz quadrada do tempo resultar em uma linha reta que passa pela origem, a difusão intrapartícula é a única etapa limitante.

No caso específico dos monólitos de acetato de celulose (MAC), a arquitetura porosa hierárquica favorece o transporte de massa, uma vez que a presença de macro, meso e microporos interconectados facilita a difusão do adsorbato até a superfície e o interior do material (Wang; Guo, 2019; Ricci et al., 2025). Após as etapas de transporte externo e difusão intrapartícula, a remoção do contaminante passa a ser influenciada pelas interações entre o adsorbato e os sítios ativos presentes na matriz polimérica, especialmente grupos acetato e hidroxila do acetato de celulose. Esse comportamento é coerente com o ajuste ao modelo de

pseudo-segunda ordem, frequentemente associado a processos nos quais a etapa limitante envolve interações específicas entre adsorvente e adsorbato (Ho; McKay, 1999). Estudos envolvendo materiais à base de acetato de celulose e derivados celulósicos aplicados à remoção de corantes, como azul de metileno, cristal violeta, alaranjado de metila e rodamina B, também relataram melhor ajuste ao modelo de pseudo-segunda ordem, reforçando a adequação desse modelo para sistemas semelhantes (Cheng et al., 2020; Putri; Keereerak; Chinpa, 2020; Shi et al., 2019; Manamela; Nombona, 2024; Saad; Mahmoud, 2025).

Vários tipos de contaminantes podem ser removidos pelo emprego de celulose e derivados celulósicos, especialmente após modificações químicas capazes de introduzir ou potencializar sítios ativos na superfície do material. Entre esses contaminantes, destacam-se corantes sintéticos, derivados do petróleo, óleos brutos, fenóis e metais pesados, conforme relatado em estudos envolvendo materiais celulósicos aplicados à remediação ambiental (Zhang et al., 2020; Lyu et al., 2021; Haleem et al., 2023). A adsorção nesses materiais pode ocorrer por diferentes mecanismos de interação, incluindo: i) interações hidrofóbicas, associadas à afinidade de moléculas apolares por superfícies de menor polaridade; ii) interações eletrostáticas, dependentes da atração entre cargas opostas e fortemente influenciadas pelo pH, uma vez que este afeta a ionização de grupos funcionais como $-\text{COOH}$ e $-\text{NH}_2$; iii) preenchimento de poros e deposição na superfície, relacionados à estrutura porosa do adsorvente; iv) ligações de hidrogênio entre grupos funcionais como $-\text{OH}/-\text{NH}_2$ e sítios eletronegativos do adsorbato; e v) interações $\pi-\pi$, relevantes principalmente na adsorção de moléculas aromáticas, como corantes orgânicos (Dutta et al., 2021; Haleem et al., 2023; Satyam; Patra, 2024).

Adicionalmente à remoção dos contaminantes por adsorção, neste trabalho, propôs-se desenvolver um dispositivo que também pudesse atuar na degradação de contaminantes, levando à formação de CO_2 e H_2O , por meio da adição de um fotocatalisador e da realização do processo na presença de luz.

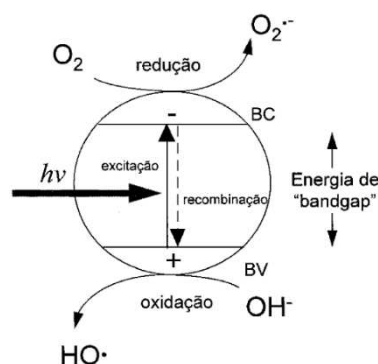
Para a realização do processo de fotocatalise, optou-se pelo dióxido de titânio (TiO_2) como fotocatalisador. Essa escolha foi feita uma vez que, entre os semicondutores empregados em fotocatalise heterogênea, o TiO_2 é um dos materiais mais utilizados devido à sua elevada atividade fotocatalítica, abundância natural, baixa toxicidade, biocompatibilidade, estabilidade em uma ampla faixa de pH e custo relativamente reduzido. Além disso, trata-se de um material amplamente investigado na literatura, com aplicações já consolidadas em diferentes áreas, principalmente na degradação de diversos tipos de poluentes, incluindo processos de adsorção, desenvolvimento de dispositivos e revestimentos funcionais (Yeoh et

al., 2024). A Figura 5 apresenta uma imagem do dióxido de Titânio na forma de pó forma comum de comercialização.

Figura 5. Apresentação do dióxido de titânio: (a) material comercial na forma de pó e (b) esquema representativo da partícula de um semiconductor (BV: banda de valência; BC: banda de condução).



(a) TiO₂ P25



(b)

Fonte: (a) Methatec (s.d.) e (b) Nogueira e Jardim, 1998.

Trabalhos recentes com compósitos de celulose, acetato de celulose e TiO₂ reforçam a compatibilidade entre esses componentes e o potencial em aplicações em remediação ambiental. Em membranas CA/TiO₂ preparadas por inversão de fases, demonstrou-se que a incorporação de TiO₂ pode contribuir para melhorar a durabilidade e a permeabilidade da matriz, além de conferir atividade fotocatalítica sob radiação UV. Esses resultados corroboram a viabilidade do uso do TiO₂ em matrizes de acetato de celulose e sustentam a escolha desse semiconductor para o desenvolvimento de monolitos híbridos com dupla funcionalidade, isto é, adsorvente e fotocatalítico (Arsalan et al., 2025). Diversos trabalhos têm explorado a incorporação e a imobilização do TiO₂ em matrizes celulósicas para aplicações ambientais. Membranas eletrofiadas de acetato de celulose/TiO₂, por exemplo, foram empregadas na remoção dos íons Pb(II) e Cu(II), apresentando capacidade de adsorção e possibilidade de reutilização do material (Gebbru; Das, 2017). Outro sistema foi desenvolvido a partir de fibras de acetato de celulose contendo microesferas de quitosana dopadas com TiO₂, permitindo a combinação dos processos de adsorção e degradação fotocatalítica do corante alaranjado de

metila (Shi et al., 2019). Nanocompósitos constituídos por celulose, carragenana e TiO_2 também foram utilizados para a adsorção e fotodegradação do azul de metileno (Jo et al., 2017). Além disso, membranas tridimensionais de celulose bacteriana/polidopamina/ TiO_2 apresentaram atividade combinada de adsorção e degradação fotocatalítica de corantes sob irradiação ultravioleta-visível (Yang et al., 2020). Em aplicações envolvendo processos de separação, a incorporação de TiO_2 na fase anatase em membranas de acetato de celulose proporcionou melhorias nas propriedades mecânicas, na atividade antibacteriana e na rejeição salina (Abdel-Fatah et al., 2023). Esses estudos demonstram a versatilidade das matrizes celulósicas como suportes para o TiO_2 , possibilitando a combinação de propriedades adsorventes, fotocatalíticas e de separação. Dessa forma, os resultados encontrados na literatura sustentam a escolha do acetato de celulose como matriz para a obtenção dos monólitos híbridos desenvolvidos neste trabalho.

De forma geral, a fotocatalise é um processo oxidativo avançado no qual um material semicondutor atua como fotocatalisador. Quando irradiado com fótons de energia igual ou superior à sua energia de *band gap*, ocorre a promoção de um elétron da banda de valência (BV) para a banda de condução (BC), formando-se pares elétron-lacuna (e^-/h^+). No caso do TiO_2 na fase anatase, cuja energia de *band gap* é de aproximadamente 3,2 eV, a ativação ocorre predominantemente sob radiação ultravioleta. Os elétrons e as lacunas fotogerados podem migrar para a superfície do semicondutor e participar de reações de oxidação e redução. Os elétrons presentes na banda de condução podem reduzir o oxigênio dissolvido, formando o radical superóxido ($\text{O}_2^{\bullet-}$), enquanto as lacunas presentes na banda de valência podem oxidar moléculas de água ou íons hidroxila, produzindo radicais hidroxila ($\bullet\text{OH}$). Outras espécies reativas de oxigênio, como o peróxido de hidrogênio (H_2O_2), também podem ser formadas, contribuindo para a degradação e, em condições favoráveis, para a mineralização completa de compostos orgânicos contaminantes (Nogueira; Jardim, 1998). O dióxido de titânio, apresentado na Figura 5(a), destaca-se como fotocatalisador em razão de seu baixo custo, estabilidade química, baixa toxicidade e elevada atividade fotocatalítica. Entretanto, seu desempenho depende de fatores como a fase cristalina, o tamanho das partículas, a área superficial, a taxa de recombinação dos pares elétron-lacuna, a intensidade e o comprimento de onda da radiação incidente, o pH da solução, a concentração do fotocatalisador e a concentração inicial dos poluentes (Hoffmann et al., 1995; Schneider et al., 2014).

A razão para a integração da adsorção com a fotocatalise em sistemas híbridos (como monólitos porosos) é uma maior eficiência no tratamento de água, uma vez que a adsorção

aumenta o tempo de contato entre o poluente e o fotocatalisador, facilitando sua degradação. Além disso, a porosidade hierárquica amplia a área superficial e permite a regeneração do material, possibilitando múltiplos ciclos de uso (Lyu et al., 2021; Yifira et al., 2024; Ricci et al., 2025).

A literatura tem avançado significativamente no desenvolvimento de materiais híbridos à base de celulose e semicondutores para tratamento de água, especialmente em sistemas que combinam adsorção e fotocatalise (Mruthunjayappa et al., 2024). Muitos estudos têm priorizado a imobilização do TiO_2 em matrizes poliméricas ou celulósicas, buscando maior reusabilidade, estabilidade estrutural e facilidade de aplicação em processos contínuos. Revisões recentes discutem sobre membranas e compósitos fotocatalíticos à base de celulose vêm sendo explorados justamente por reunirem biodegradabilidade, abundância, grupos funcionais superficiais e boa compatibilidade com óxidos semicondutores, favorecendo tanto a dispersão do TiO_2 quanto a transferência de massa e a separação de cargas (Yifira *et al.*, 2024).

Entre as abordagens descritas na literatura, destacam-se inicialmente os trabalhos com filmes e membranas. Zeng et al. mostraram que a imobilização de TiO_2 em matriz de celulose gerou filmes com atividade fotocatalítica para degradação de fenol sob radiação UV fraca, mostrando que a matriz celulósica pode atuar não apenas como suporte físico, mas também como meio favorável à estabilização de nanopartículas (Zeng et al., 2010). Além disso, Jin et al. desenvolveram um filme híbrido flexível de TiO_2 /acetato de celulose, ressaltando a vantagem de se obter um fotocatalisador reciclável e de fácil separação do meio reacional, sem perda do material particulado para a água tratada (Jin et al., 2014). Mais recentemente, estruturas tridimensionais como hidrogéis, aerogéis, membranas esponjosas e monolitos porosos se tornaram alvo de vários estudos uma vez que essas arquiteturas oferecem maior área superficial, melhor acessibilidade aos sítios ativos e menor limitação difusional. Chen et al., por exemplo, produziram hidrogéis de celulose/GO/ TiO_2 com elevada eficiência na remoção de azul de metileno, atribuída ao efeito combinado de adsorção física e degradação fotocatalítica, além de boa estabilidade em ciclos sucessivos de reutilização.

Em abordagem semelhante, Cai et al. (2020) encapsularam nanopartículas de TiO_2 em nanofibras de celulose e posteriormente converteram o material em hidrogéis. Os compósitos apresentaram ação combinada de adsorção e degradação fotocatalítica do azul de metileno, além de boa biocompatibilidade, demonstrando o potencial dessas estruturas para o tratamento de efluentes contendo corantes.

Li et al. (2020) produziram filmes e aerogéis constituídos por carbono derivado de nanofibrilas de celulose e TiO_2 , utilizando celulose bacteriana como substrato estrutural. Os materiais apresentaram atividade sob luz visível na redução de Cr(VI) e na degradação da rodamina B, sendo observada remoção de 100% do Cr(VI) pelo aerogel, evidenciando a contribuição da estrutura tridimensional para o processo fotocatalítico.

Zhang et al. (2023) desenvolveram aerogéis de nanofibras de celulose, TiO_2 e quitosana por meio de secagem por congelamento direcional. A estrutura tridimensional e porosa forneceu elevada área superficial e maior quantidade de sítios ativos, possibilitando a remoção de 99,5% da tetraciclina em 180 minutos e a reutilização do material por até sete ciclos.

Jing et al. (2023), por sua vez, sintetizaram um aerogel nanocompósito de celulose contendo TiO_2 e $\beta\text{-FeOOH}$ para aplicação em processos foto-Fenton. A matriz celulósica atuou como suporte e microrreator, reduzindo a aglomeração das partículas, enquanto o material alcançou 97,2% de remoção do azul de metileno em 65 minutos, mantendo sua eficiência após cinco ciclos de reutilização.

Em conjunto, esses estudos mostram que a transformação de compósitos de celulose e TiO_2 em hidrogéis, filmes, aerogéis e outras estruturas tridimensionais favorece a dispersão e a recuperação do fotocatalisador, amplia a acessibilidade aos sítios ativos e permite combinar adsorção e fotodegradação. Esses resultados também fundamentam o desenvolvimento de monólitos híbridos de acetato de celulose e TiO_2 como materiais de fácil manipulação, separação e reutilização.

Quanto aos monólitos porosos, os estudos ainda são escassos. Sun et al. relataram a preparação de monólitos compósitos de celulose/ TiO_2 com macroporos interconectados, obtidos por separação de fases, demonstrando eficiência fotocatalítica na degradação de azul de metileno. Já Lyu et al. empregaram um monólito celulósico como molde para obtenção de um monólito hierarquicamente poroso de TiO_2 , evidenciando que arquiteturas monolíticas favorecem transporte de massa, penetração de luz e operação em fluxo, características desejáveis para aplicações ambientais.

Especificamente para o acetato de celulose (AC), a literatura recente indica um aumento no uso desse polímero como suporte funcional para materiais fotocatalíticos. Além da capacidade de formar estruturas hierarquicamente porosas, o AC permite incorporar fases

inorgânicas com possibilidade de mudança morfológica do material por meio de técnicas de separação de fases. Trabalhos recentes também têm explorado combinações mais complexas, como compósitos $\text{TiO}_2/\text{Ag}/\text{AC}$, com desempenho aprimorado na degradação de misturas de corantes, incluindo azul de metileno e rodamina B, o que mostra que a matriz de acetato de celulose é uma plataforma versátil para materiais de remediação. (Kanakaraju et al., 2024). Para facilitar a compreensão e elucidar as contribuições mencionadas, foi elaborada a Tabela 1, que resume as principais informações encontradas na literatura.

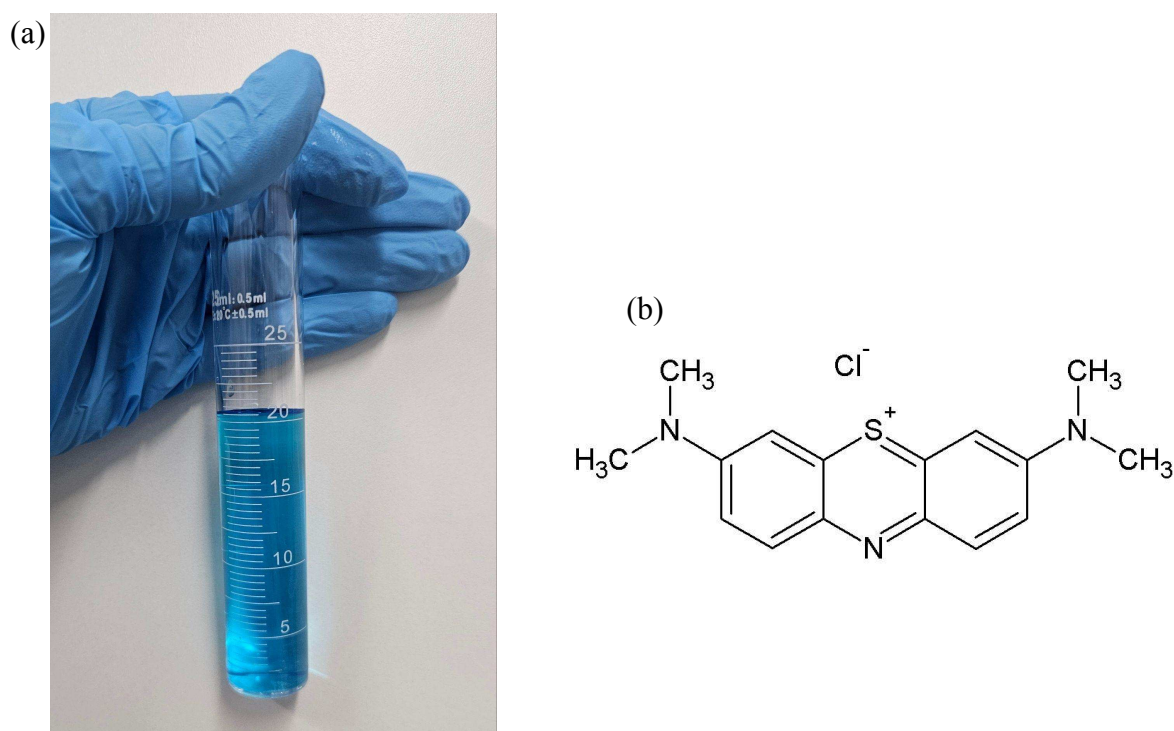
Tabela 1. Estudo de adsorção de corantes em filmes, membranas e monolitos de celulose e seus derivados.

Adsorvente	Corante	Capacidade máxima de adsorção (mg/g)	Método cinético melhor ajuste	Tempo de equilíbrio (min)	Referência
Membrana nanofibrosa de acetato de celulose modificada com polidopamina	Azul de metileno	88,2	Pseudo-segunda ordem	1800	Cheng et al. (2020)
Biossorvente de fibra de capim-limão combinado com acetato de celulose	Cristal violeta	36,10	Pseudo-segunda ordem	N.I.	Putri; Keereerak; Chinpa (2020)
Filme de acetato de celulose com MOF-5/nanocelulose cristalina	Azul de metileno	4,29	Pseudo-segunda ordem	240–300	Manamela; Nombona (2024)
Fibras de acetato de celulose com microesferas de quitosana/TiO ₂	Alaranjado de metila	76,22	Pseudo-segunda ordem	60	Shi et al. (2019)
Membranas de acetato de celulose/hematita	Reactive Black 5 hidrolisado	105,26	Pseudo-primeira ordem	120	Silva et al. (2021)
Celulose modificada com cumarina	Azul de metileno	142,24	Pseudo-segunda ordem	120	Saad et al. (2025)
Celulose modificada com cumarina	Rodamina B	68,49	Pseudo-segunda ordem	120	Saad et al. (2025)

Para o estudo dos processos de adsorção e fotocatalise foram empregadas soluções aquosas de dois corantes: azul de metileno (MB) e a Rodamina B.

O MB, em estado sólido, apresenta cor verde-escura à temperatura ambiente e, como o próprio nome diz, produz uma coloração azul quando diluído em água (Chakraborty et al., 2016), como mostrado na Figura 6(a). Trata-se de um corante catiônico heterocíclico aromático da família das fenotiazinas, conforme a estrutura química apresentada na Figura 6(b). O corante apresenta massa molar de 319,85 g/mol e fórmula $C_{16}H_{18}N_3ClS$. Seu nome, segundo a Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC), é 3,7-bis(dimethylamino)phenothiazin-5-ium chloride.

Figura 6. Principais informações químicas sobre o corante MB: (a) representação de uma solução aquosa de azul de metileno a 10 ppm, (b) estrutura molecular do azul de metileno.



Fonte: O Autor; Hui e Zaini (2015).

Utilizado amplamente em indústrias têxteis e farmacêuticas devido a sua alta estabilidade química e resistência a degradação, essa molécula destaca-se como um dos corantes mais empregados industrialmente sendo utilizado como molécula modelo em estudos devido a sua solubilidade em água, estabilidade estrutural e sua alta resposta visual devido a sua forte absorção na região do visível. Contudo, este corante age também como um

contaminante de baixa biodegradabilidade em ambientes aquáticos que afeta a penetração da luz prejudicando processos fotossintéticos causando impactos negativos à vida aquática e saúde humana também por seu potencial carcinogênico. Por isso, o desenvolvimento de processos adsorptivos/fotocatalíticos que consigam remover esse corante tem recebido grande atenção científica (Khan et al., 2022).

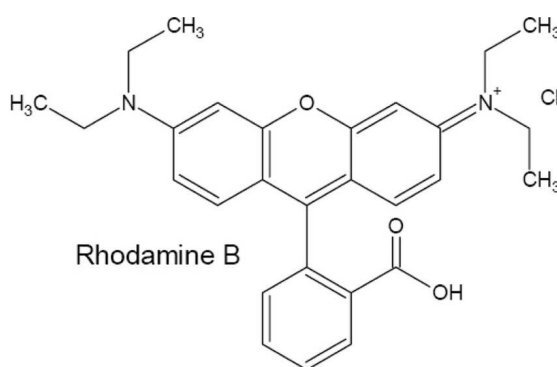
Além do azul de metileno, outro corante utilizado neste estudo foi a rodamina B, conhecida pela sigla RhB. Ela é um sólido de cor violeta avermelhada em temperatura ambiente e apresenta uma coloração rosa quando diluída em água, como mostrado na Figura 7. Trata-se de um corante catiônico sintético da classe dos xantenos, como ilustrado na figura 6, com massa molar de $479.02 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$, cujo nome IUPAC é N-[9-(2-carboxifenil)-6-(dietilamino)-3H-xanten-3-ilideno]-N-etiletanamina cloreto. Esse corante é utilizado na indústria têxtil e farmacêutica. Sua molécula possui propriedades semelhantes ao azul de metileno, como solubilidade em água, baixa biodegradabilidade e toxicidade ambiental, além de ser cancerígena, irritante para a pele e olhos, e causar problemas respiratórios (Gupta et al., 2022).

Figura 7. Principais informações químicas sobre o corante RhB: (a) representação de uma solução aquosa de Rodamina B a 10 ppm, (b) estrutura molecular da Rodamina B

(a)



(b)



Fonte: O autor; Baldez, Robaina e Cassella (2009).

Assim, o objetivo do presente trabalho é desenvolver monolitos de acetato de celulose com TiO_2 imobilizado, utilizando o 1-octanol como não solvente na etapa de separação de fases, a fim de obter compósitos hierarquicamente porosos com propriedades adsorventes e fotocatalíticas integradas, e avaliar sua eficiência na remoção do corante Azul de Metileno e da Rodamina B de soluções aquosas por meio de mecanismos combinados de adsorção e fotodegradação.

2. OBJETIVOS

Este trabalho teve como objetivo preparar monolitos compósitos hierarquicamente porosos de acetato de celulose contendo dióxido de titânio imobilizado, utilizando dimetilformamida como solvente e 1-octanol como não solvente no processo de separação de fases induzida por não solvente visando a aplicação desse material na remoção de corantes.

Como objetivos específicos podemos citar:

1. Preparar monolitos de acetato de celulose por separação de fases induzida por não solvente, à temperatura ambiente;
2. Preparar monolitos compósitos de acetato de celulose contendo diferentes proporções de TiO_2 imobilizado;
3. Avaliar o efeito da incorporação de TiO_2 na morfologia, estrutura porosa, estabilidade térmica e área superficial dos monolitos;
4. Investigar a remoção do azul de metileno por adsorção e ajustar os dados experimentais a modelos cinéticos;
5. Avaliar o desempenho dos monolitos em ciclos sucessivos de adsorção/fotocatálise para azul de metileno e Rodamina B;
6. Discutir a relação entre composição, estrutura porosa e eficiência de remoção dos corantes.

3. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

3.1. Materiais

O polímero utilizado na preparação dos monólitos foi o acetato de celulose (AC), adquirido da Sigma-Aldrich®, na forma de pó, com massa molar numérica média (M_n) de 50.000 g mol⁻¹ e grau de substituição por grupos acetila de 2,3. Como solvente, utilizou-se N,N-dimetilformamida (DMF), da marca Êxodo Científica®, com pureza de 99,8%, enquanto o n-octanol, da marca Metaquímica®, com pureza de 99%, foi empregado como não solvente. O dióxido de titânio (TiO₂) utilizado foi do tipo P25 e foi cedido por um professor da Universidade Federal de São Carlos (UFSCar), São Carlos, Brasil. Esse material apresenta estrutura cristalina constituída pelas fases anatase e rutilo, com predominância da fase anatase, correspondendo tipicamente a cerca de 80% de anatase e 20% de rutilo, e tamanho médio de partícula primária de aproximadamente 21 nm. (Tobaldi et al., 2014).

3.2. Produção de Monolitos de AC e AC/TiO₂

O monolito de acetato de celulose (AC) foi inicialmente preparado por dissolução do polímero em dimetilformamida (DMF), sob agitação magnética por aproximadamente 330 minutos até completa solubilização. Após a dissolução, a mistura foi mantida sob agitação por mais de 5,5 horas e, em seguida, deixou-se em repouso por 10 horas. Posteriormente, o dióxido de titânio (TiO₂) foi incorporado à matriz polimérica em diferentes proporções em massa. Antes da adição à solução polimérica, o TiO₂ foi disperso em diferentes volumes do solvente (4 mL, 6,4 mL e 12 mL) de acordo com a porcentagem, em massa, de TiO₂ adicionada em relação a massa de acetato, e foi adicionado à mistura viscosa com um tempo total de agitação de aproximadamente 20 horas. Após esse período, adicionaram-se 4,60 mL de octanol, mantendo agitação adicional de 2 horas e mais 13 horas em repouso, o processo foi realizado a temperatura ambiente de 25 °C, sendo o processo de separação de fase caracterizado pela indução de separação de fase pela presença do não solvente, n-octanol. O material obtido, uma solução viscosa branca, foi dividido entre tubos de ensaios e levado para a geladeira para formação da rede porosa a 0 °C para que a solução viscosa passasse pelo

processo de gelificação, ou seja, transição da solução para uma estrutura semissólida ou sólida resultante da formação da rede tridimensional de cadeias poliméricas (Ricci et al., 2025) como evidenciado na figura 8. Após uma semana na geladeira, foi iniciada a troca de solvente com o emprego de etanol absoluto e, posteriormente, com etanol hidratado a 70 % por dois dias e, por fim, com água; esse processo ocorreu duas vezes ao dia para todos os solventes mencionados sendo uma de manhã e outra ao fim da tarde. Ao final deste processo, o monolito formado permaneceu em recipientes fechados com água deionizada, foi seco por liofilização em conjuntos por 48 horas. Os monolitos foram armazenados em geladeira a 0 °C, manuseados apenas com luvas de nitrila ou látex e retirados apenas para realizar os procedimentos.

Figura 8. Processo de gelificação em geladeira do MAC.



Fonte: O Autor

3.2.1. Caracterizações dos monolitos

3.2.1.1. Espectroscopia de absorção na região do infravermelho (FTIR)

Os espectros de absorção na região do Infravermelho para os materiais originais AC e TiO₂ e para os monolitos de MAC e MAC/TiO₂ 2%, MAC/TiO₂ 11% e MAC TiO₂ 22% produzidos neste trabalho, foram obtidos no equipamento FTIR-ATR (do inglês “*Attenuated Total Reflectance*”), modelo Cary 630 da Agilent. Os espectros foram registrados para as amostras em estado sólido no cristal de diamante em absorbância na faixa de 4000 a 650 cm⁻¹,

com resolução de 4 cm^{-1} e 128 varreduras, após coleta de 128 varreduras do *background*. Para os espectros finais presentes no trabalho foram registrados no equipamento de espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR) Frontier da marca 45 PerkinElmer, modo ATR (Attenuated Total Reflection), utilizando pequena quantidade de amostra, suficiente para cobrir a superfície de análise. Foram obtidas 16 acumulações de varreduras para cada espectro, na região de $4000\text{ a }250\text{ cm}^{-1}$ com resolução de 4 cm^{-1} e 128 varreduras, após coleta de 128 varreduras do *background*.

3.2.1.2. Análise Termogravimétrica e Termogravimétrica Derivada (TGA/DTG)

A avaliação da presença de solventes e das temperaturas de decomposição térmica dos materiais precursores e dos monolitos (MAC e MAC/TiO₂ 2%, MAC/TiO₂ 11% e MAC TiO₂ 22%) produzidos neste trabalho foi realizado pela mudança da massa em função da temperatura em um analisador termogravimétrico modelo TGA 55, da TA Instruments. Os ensaios foram realizados em uma faixa de temperatura de 25 a 600 °C, com uma taxa de aquecimento de 10 °C min^{-1} sob fluxo contínuo de nitrogênio (N₂) a 60 mL min^{-1} . Foram empregados cerca de 5 mg de amostra para cada análise em um cadinho de alumina.

3.2.1.3. Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

As curvas de DSC para monolitos foram conduzidas em um equipamento de DSC do modelo Q25, da série Discovery, da TA Instruments. As curvas térmicas foram obtidas em uma única varredura realizada entre -90 a 250 °C, com uma taxa de aquecimento de 10 °C min^{-1} , afim de identificar os principais eventos térmicos das amostras em uma atmosfera inerte de nitrogênio com fluxo de 60 mL min^{-1} . Foram utilizados aproximadamente 3 mg de amostra para cada análise em um cadinho de alumínio do tipo Tzero.

3.2.1.4. Análise da Área Superficial Específica e Porosidade (ASAP)

A avaliação da área superficial e porosidade dos monolitos MAC e MAC/TiO₂ 2%, MAC/TiO₂ 11% e MAC TiO₂ 22% foi realizada através do processo de adsorção/dessorção de nitrogênio em um analisador de área superficial e porosidade ASAP da Micromeritics, modelo ASAP2020 PLUS. As medições foram realizadas por meio da adsorção/dessorção de nitrogênio a -195,5 °C, após um pré-tratamento a 70 °C sob vácuo, com o intuito de degaseificar as amostras. A área superficial específica foi calculada de acordo com o método BET (Gregg; Sing, 1982) a pressões relativas (p/p_0) entre 0,05 e 0,30, na qual p e p_0 são, respectivamente, pressões de equilíbrio e pressão de saturação do nitrogênio a -195,5 °C. O

volume total de poros foi determinado pelo método do ponto único através da conversão do volume de nitrogênio adsorvido na p/p_0 de 0,995 para o volume do adsorbato líquido. Os equipamentos citados anteriormente pertencem à Rede de Laboratórios Multiusuários da UFU (RELAM) – Química de Materiais - Ituiutaba.

3.2.1.5. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A estrutura morfológica superficial e secção transversal dos materiais foi analisada por meio de um microscópio eletrônico de varredura modelo VEGA 3 LMU, da TESCAN. A preparação das amostras foi realizada por meio do revestimento com uma fina camada de ouro, utilizando uma metalizadora para carbono e ouro, modelo Quorum QR 150ES. Após a metalização das amostras, estas foram posicionadas no porta-amostras e foram realizadas as micrografias. O microscópio eletrônico de varredura utilizado pertence à Rede de Laboratórios Multiusuários da UFU (RELAM)-Uberlândia

3.2.1.6. Avaliação da porosidade dos monolitos com butanol

A porosidade, $P(\%)$, dos monolitos foi avaliada através da imersão em n-butanol conforme adaptação da metodologia proposta por Raja et al (2014) e por Gou, Liu e Tang (2021). Os monolitos secos, previamente pesados, foram imersos em n-butanol por 2 horas.

Após o período de 2 horas, os monolitos foram superficialmente secos com papel absorvente para retirada do excesso de solvente e pesados. A porosidade foi obtida por meio da Equação (1):

$$P(\%) = \frac{\left(\frac{M_1}{\rho_1}\right)}{\left(\frac{M_1}{\rho_1} + \frac{M_2}{\rho_2}\right)} \times 100 \quad (1)$$

em que M_2 é a massa do monolito após a imersão em butanol, M_1 , massa do monolito seco, ρ_1 , densidade do n-butanol e ρ_2 , densidade do polímero.

3.2.2. Ensaios de remoção de corantes em soluções aquosas

3.2.2.1. Ensaios de Adsorção do corante Azul de Metileno (AM) de soluções aquosas.

Foram realizados ensaios de adsorção do corante AM em soluções aquosas. Para esta finalidade, soluções aquosas de concentração conhecida do corante foram analisadas pela técnica de espectroscopia na região do ultravioleta e visível, no comprimento de onda em 664 nm, no qual a absorbância foi obtida para a construção de uma curva analítica. Para encontrar a concentração das soluções durante os ensaios de remoção do AM, foi obtida a partir da curva analítica uma equação de reta correspondente ao ajuste linear. Os ensaios de adsorção foram realizados em triplicata em temperatura controlada do laboratório de 23°C. Para realização dos experimentos, 20 mL de uma solução aquosa de AM com concentração 20 mg L⁻¹ foi utilizada onde os monolitos estudados foram imersos. O tempo de contato total foi de 240 minutos. Para quantificar a remoção do corante da solução foram retirados 2,5 mL da solução em intervalos adequados, inseridos em uma cubeta de quartzo utilizada para a leitura da absorbância em um espectrofotômetro UV-vis. A porcentagem de remoção do corante (R , %) no tempo t (min) foi obtida a partir da equação (2).

$$R(\%) = \frac{(C_0 - C_t)}{C_0} \cdot 100 \quad (2)$$

Em que, C_0 (mg L⁻¹) é a concentração inicial de AM na solução; C_t (mg L⁻¹) é a concentração de AM remanescente na solução no tempo t .

3.2.2.2. Adsorção e Fotocatálise Cíclica

Os ensaios de adsorção foram realizados em batelada, empregando 50 mL de solução aquosa do corante de concentração 10 ppm e tempo de contato de 12 h, sob condições controladas. Ao término de cada etapa de adsorção, o monolito foi removido e a solução remanescente foi analisada por espectrofotometria UV-Vis, registrando-se a absorbância para quantificar a concentração residual do corante.

Em seguida, visando avaliar a regeneração e a reutilização do material, o monolito após a adsorção foi submetido a uma etapa de oxidação fotoinduzida, exposto à radiação ultravioleta usando seis lâmpadas (Philips TUV, 15 W, emissão máxima centrada em 254 nm, e intensidade média de irradiância de 40 mW.m⁻²) em um fotorreator mantido a 20°C para promover a degradação do corante retido por 4 horas. Esse tempo foi definido a partir da observação de sinais de decomposição e desestruturação do monolito após 4 horas de exposição à luz.

Após esse tratamento, o monolito foi reutilizado em um novo ciclo de adsorção, repetindo-se as mesmas condições experimentais (12 h em 50 mL de solução do corante) e a leitura de absorbância da solução pós-adsorção por UV–Vis. Esse procedimento foi repetido por quatro ciclos, totalizando quatro determinações de absorbância por UV–Vis (uma ao final de cada ciclo), para avaliar a estabilidade e a capacidade de reutilização do monolito.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Para o presente estudo, a seção de Resultados e Discussão foi dividida para apresentar a caracterização dos materiais originais, monolitos de acetato de celulose e monolitos compósitos com AC e TiO_2 , além da aplicação dos monolitos e monolitos compósitos em processos de adsorção e fotocatalise.

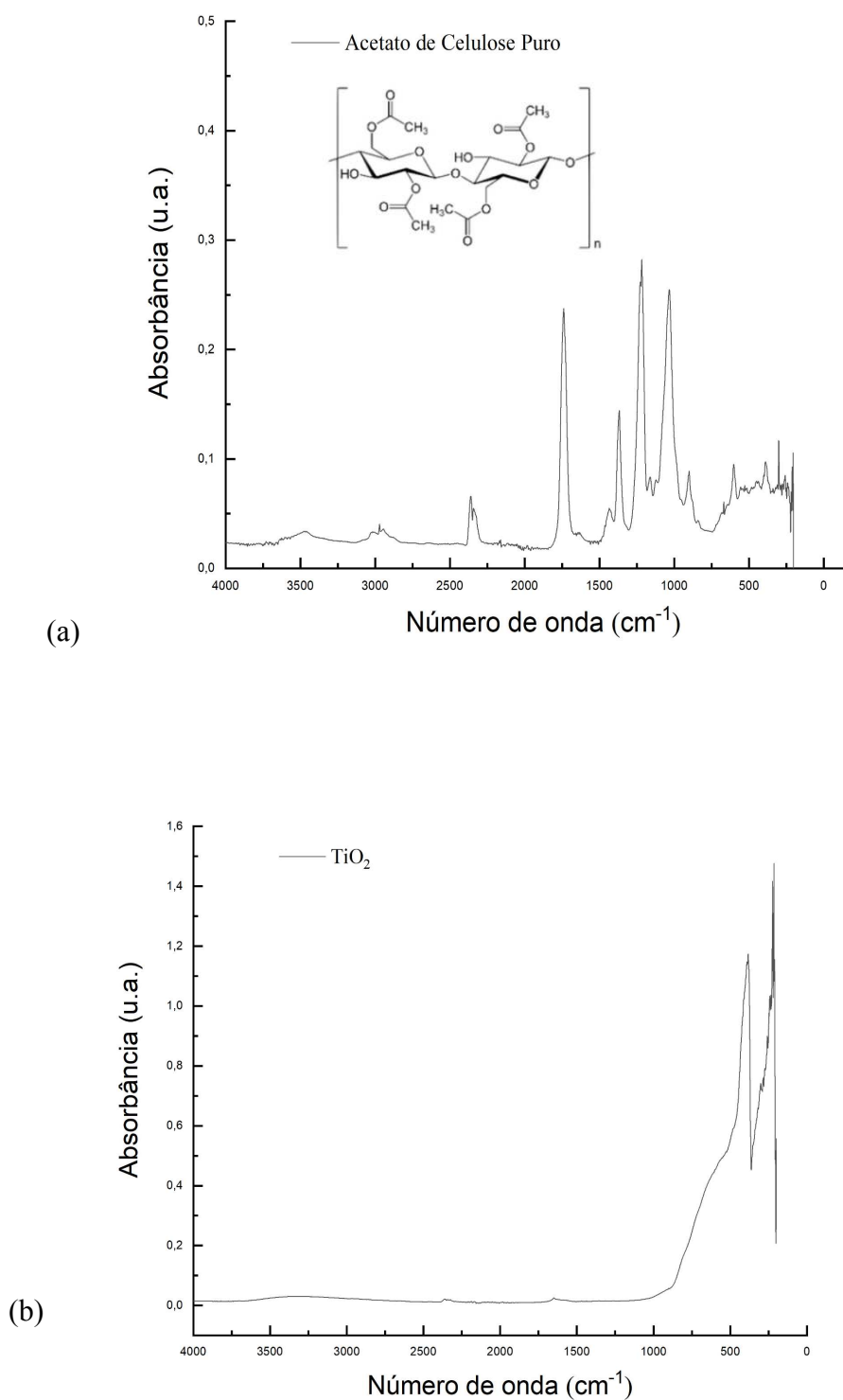
4.1. Caracterização dos materiais de partida e dos monolitos e monolitos compósitos

4.1.1. Espectroscopia de absorção na região do infravermelho (FTIR)

Para avaliar a incorporação do dióxido de titânio nos monolitos de acetato de celulose, foram analisados os espectros de absorção no infravermelho. Foram avaliados inicialmente os materiais de partida e, posteriormente, o monolito de AC (MAC) e os monolitos compósitos

(MAC/TiO₂). A Figura 9, apresenta os espectros de infravermelho do acetato de celulose original na forma de pó e do TiO₂ registrados entre 4000 e 250 cm⁻¹).

Figura 9. Espectros de absorção na região do infravermelho para os materiais de partida: (a) Acetato de celulose (AC) e (b) Dióxido de titânio, TiO₂ utilizados na preparação dos monolitos.



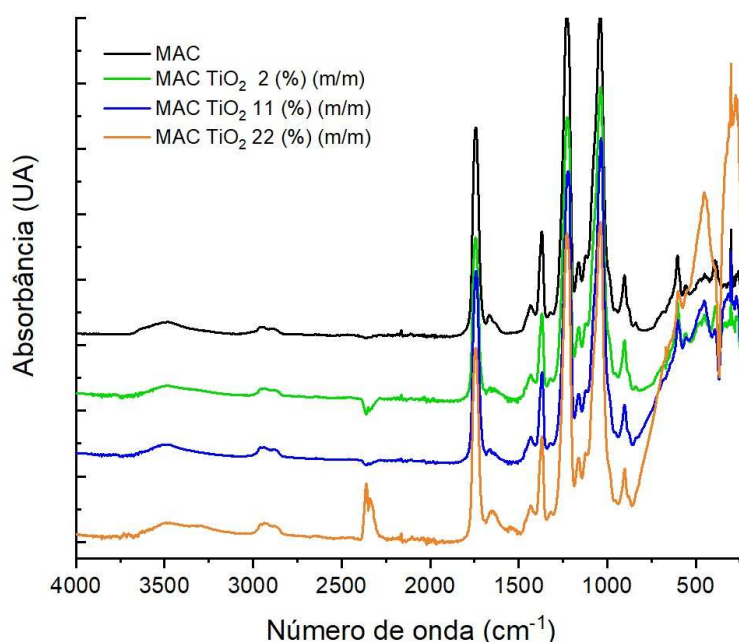
O espectro de FTIR do acetato de celulose apresenta bandas características na região entre:

- i) Entre 3600 e 3000 cm^{-1} , uma banda larga associada ao estiramento do grupo hidroxila (O–H), indicando a presença de hidroxilas residuais, o que sugere que a acetilação não foi completa, aspecto esperado para o diacetato de celulose;
- ii) Região de 2900 cm^{-1} , bandas relacionadas ao estiramento das ligações C–H de grupos metila e metileno presentes tanto na cadeia da celulose quanto nos grupos acetato.
- iii) Entre 1800 e 1500 cm^{-1} há um pico intenso próximo de 1735 cm^{-1} , atribuído ao estiramento da carbonila (C=O) de éster, que constitui a principal evidência da formação do acetato de celulose.
- iv) Entre 1500 e 1200 cm^{-1} , são observadas bandas relacionadas às deformações angulares de grupos C–H, 1430 cm^{-1} (CH_2) e 1370 cm^{-1} (CH_3), este último característico dos grupos acetato. Além disso, um pico intenso em torno de 1240 cm^{-1} é atribuído ao estiramento da ligação C–O de éster.

Para o dióxido de titânio, é possível destacar duas regiões principais: um pico amplo de baixa intensidade em 3400 cm^{-1} e um pico em 1645 cm^{-1} , possivelmente associados à água adsorvida superficialmente, e picos entre 700 e 400 cm^{-1} , atribuídos ao estiramento das ligações Ti–O e Ti–O–Ti (Wang et al., 2012). A Figura 10, apresenta os espectros na região do infravermelho para os monólitos produzidos: MAC e MAC/TiO₂ (2 a 22% m/m).

Para todos os monólitos, é possível observar uma banda de baixa intensidade em 3480 cm^{-1} , associada ao estiramento da ligação O–H do AC (Assis et al., 2021). A baixa intensidade dessa banda é compatível com o grau de substituição do AC, entre 2,2 e 2,5, típico para o diacetato de celulose (Wolfs et al., 2023; Ye et al., 2025), próximo ao observado para o AC original apresentado na Figura 9. No espectro, observam-se ainda duas bandas em 2950 e 2880 cm^{-1} , referentes ao estiramento simétrico e assimétrico C–H de grupos CH_3 e CH_2 , uma banda intensa em 1736 cm^{-1} , atribuída ao estiramento da ligação C=O, associado ao grupo acetila do AC.

Figura 10. Espectros de FTIR para MAC e para os monolitos compósitos MAC/TiO₂ x em que x é a porcentagem de TiO₂ (2 a 22% m/m).

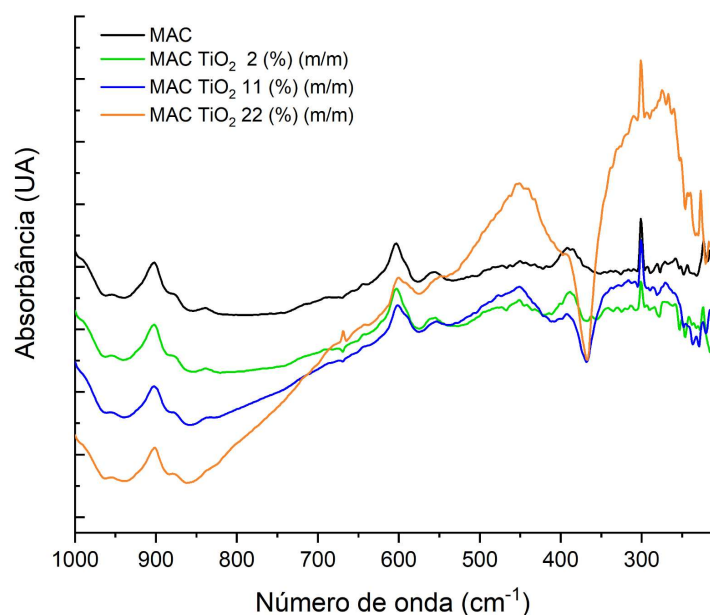


Fonte: O Autor

Devido à presença de hidroxilas livres, o AC apresenta absorção de água, confirmada pela presença da banda em 1640 cm^{-1} , característica da deformação angular da molécula de água. Ainda, verificam-se duas bandas intensas em 1222 cm^{-1} , referente ao estiramento das ligações C-C-O do grupo acetato e outra em 1032 cm^{-1} característica do estiramento C-O. Na região de 1200 a 900 cm^{-1} , a “impressão digital” do material apresenta múltiplas bandas intensas associadas ao estiramento das ligações C-O-C e C-O do anel da celulose. Por fim, uma banda próxima de 900 cm^{-1} está associada à ligação β -glicosídica (C1-O-C4), confirmando a manutenção da estrutura básica da celulose. Assim, o espectro confirma o perfil do acetato de celulose, evidenciado principalmente pela presença das bandas características de éster (C=O e C-O), ao mesmo tempo em que a presença de hidroxilas indica um grau de substituição parcial, compatível com um material não totalmente acetilado. Nos espectros dos monolitos compósitos é possível observar a contribuição do dióxido de titânio na região entre 700 e 400 cm^{-1} , devido a presença de picos de elevada intensidade atribuídos ao estiramento das ligações Ti-O e Ti-O-Ti.

A Figura 11, apresenta em destaque a região entre 1000 e 300 cm^{-1} para os espectros de infravermelho MAC e MAC/TiO₂, visando avaliar a incorporação do TiO₂ nas amostras.

Figura 11. Espectros de FTIR para MAC e para os monolitos compósitos MAC/TiO₂ x em que x é a porcentagem de TiO₂ (2 a 22% m/m), destaque para região entre 1000 e 300 cm⁻¹.



Fonte: O Autor

A contribuição da presença de TiO₂ nos monolitos torna-se evidente na região entre 750 e 400 cm⁻¹, atribuída às vibrações das ligações Ti–O e Ti–O–Ti (Ali; Hajer et al., 2022), conforme amplamente reportado na literatura. Esse comportamento é claramente observado nos espectros dos monolitos compósitos contendo 11 e 22% (m/m) de TiO₂, nos quais essas bandas apresentam maior intensidade.

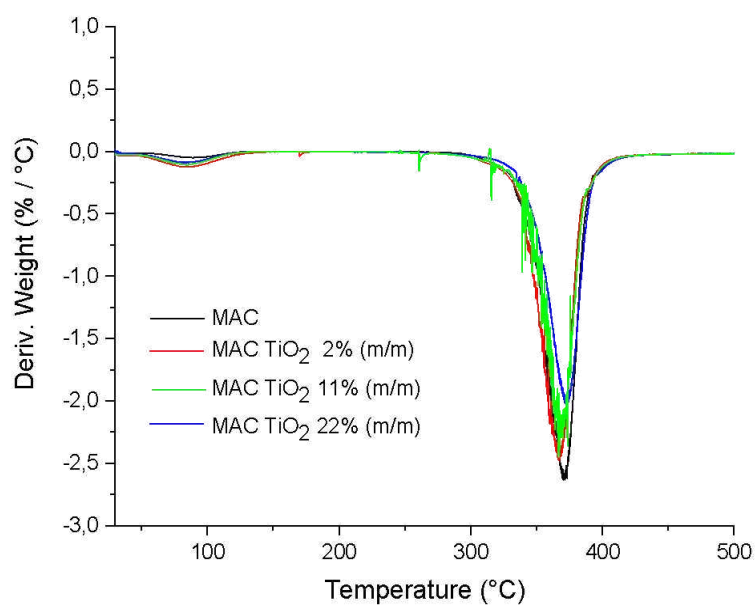
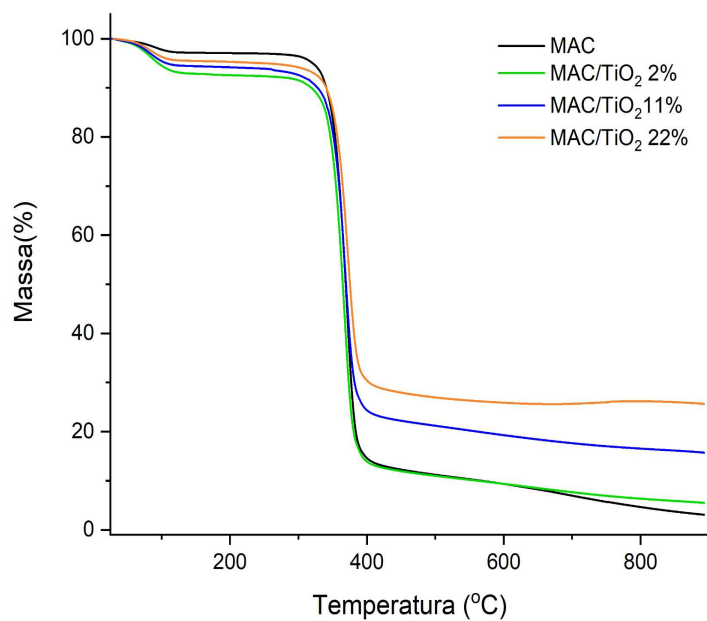
Por outro lado, no espectro do material MAC/TiO₂ com 2% (m/m), observa-se predominância das bandas associadas ao AC, o que sugere uma dispersão mais homogênea do TiO₂ na matriz. Essa melhor dispersão, aliada à menor concentração do fotocatalisador, reduz a intensidade relativa das bandas características do TiO₂, o que dificulta sua visualização.

4.1.2. Análise Termogravimétrica e Termogravimétrica Derivada (TGA/DTG)

A análise termogravimétrica (TGA) foi realizada para investigar a estabilidade térmica das amostras e a associação entre o AC e o TiO₂. A Figura 12 apresenta as curvas termogravimétricas do monolito de AC, dos monolitos compósitos e a curva de derivada da massa em relação à temperatura.

Figura 12. Análise termogravimétrica dos monolitos MAC e MAC TiO₂ (2 a 22% (m/m)) em atmosfera inerte com taxa de aquecimento 10 0C min⁻¹: (a) Curvas termogravimétricas e (b) derivada da massa.

(a)



(b)

Fonte: o autor

De forma geral, o perfil das curvas de massa, Fig. 12(a), apresenta 2 eventos principais de perda: o primeiro evento entre aproximadamente 30°C e 150 °C, atribuído à remoção de água fisicamente adsorvida. O segundo evento, que está relacionado à decomposição do AC, que se inicia em aproximadamente 280 °C, aspecto observado na curva de derivada da massa, Fig. 12(b), finalizando em 425 °C. Está associada à perda de cerca de 80% da massa do AC decomposição térmica do acetato de celulose (Kim et al., 2025), processo caracterizado inicialmente pela perda dos grupos acetila e com ruptura de ligações da cadeia principal levando a produtos de menor massa molar chegando ao final a um resíduo carbonáceo de cerca de 3% para MAC.

A análise das curvas de derivada da massa mostra, Fig.12(b) que a incorporação de TiO₂ nos monolitos praticamente não modifica a temperatura máxima de decomposição do AC na mistura, mas aparentemente reduz a temperatura máxima de volatilização da água nas amostras com TiO₂ incorporado, além disto, é possível observar que os monolitos com TiO₂, apresentam valores levemente superiores de água adsorvida.

Para melhor avaliação das curvas termogravimétricas, informações quanto aos valores de temperatura inicial dos processos e perda de massa associada foram informadas na Tabela 2.

Tabela 2. Principais informações obtidas das curvas termogravimétricas.

Parâmetros - Amostras	MAC	MAC/TiO ₂ 2% (m/m)	MAC/TiO ₂ 11% (m/m)	MAC/TiO ₂ 22% (m/m)
T _{inicial} * H ₂ O (°C)	77,1	64,0	63,5	64,0
Perda de massa (%) água adsorvida	2,7	7,1	5,6	4,4
T _{inicial} * decomposição AC (°C)	350,9	347,4	350,0	352,8
Perda de massa (%) decomposição AC	84,6	80,1	71,6	67,0
Resíduo à 900 °C	3,1	5,5	15,8	25,7

*Refere-se a temperatura de início do evento obtida através do cálculo pela interseção das tangentes

Fonte: o autor

Na Tabela 2, observa-se que a temperatura inicial (*T_{onset}*) associada à volatilização da água fisicamente adsorvida nos monolitos de acetato de celulose é influenciada pela adição de TiO₂, apresentando valores inferiores aos do monolito de AC puro. Esse comportamento pode estar relacionado a alterações na distribuição e na natureza dos sítios de adsorção promovidas pela presença do TiO₂. Adicionalmente, verifica-se um aumento na porcentagem de água

adsorvida para o monolito contendo 2% de TiO_2 em comparação ao AC puro, o que pode ser atribuído à maior hidrofilicidade superficial introduzida pelo óxido metálico. Entretanto, com o aumento do teor de TiO_2 , observa-se uma redução gradual dessa porcentagem, embora os valores permaneçam ligeiramente superiores aos do monolito sem adição. Esse comportamento pode estar associado à possível aglomeração das partículas de TiO_2 e/ou ao bloqueio parcial da estrutura porosa, reduzindo a acessibilidade dos sítios de adsorção.

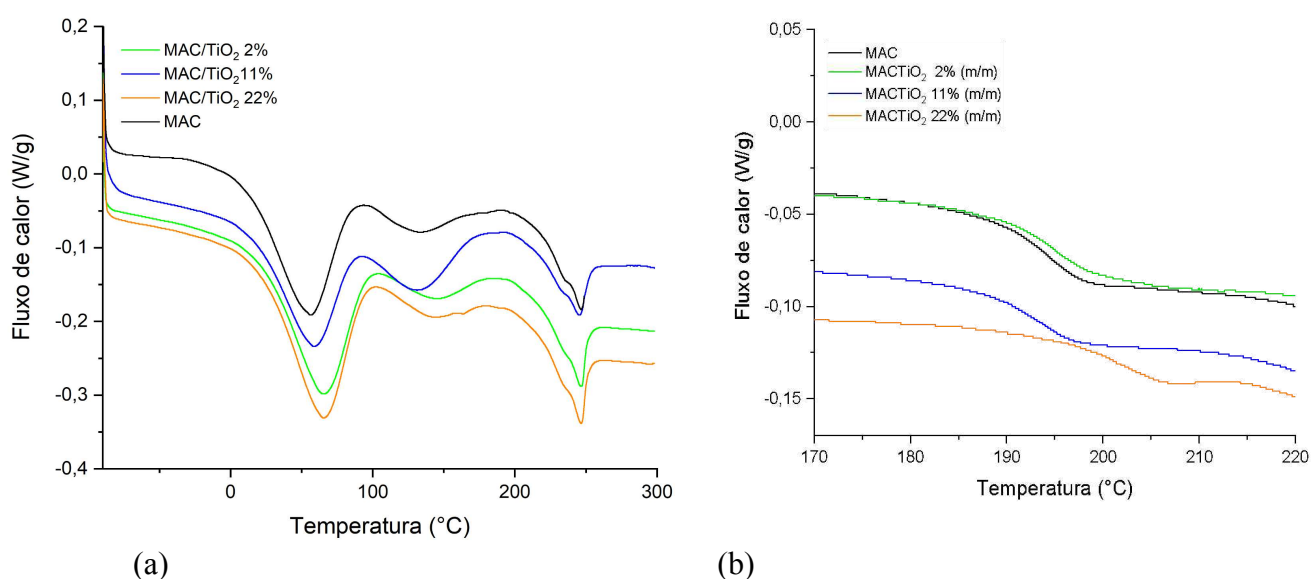
Embora a presença do TiO_2 não altere substancialmente o perfil de decomposição do polímero, ela exerce um efeito considerável sobre a porcentagem do resíduo a 900 °C. Isso ocorre porque o TiO_2 permanece estável na faixa de temperatura analisada. Consequentemente, a massa do resíduo final é diferente daquela observada para a amostra sem fotocatalisador; esse fato é claramente observado em todas as amostras, cuja diferença entre o resíduo na amostra com TiO_2 e o do monolito de AC (MAC) apresenta valores de 2,4%, 12,6 % e 22,6%, próximos aos valores de 2 %, 11 % e 22 % para o MAC/ TiO_2 2 %, MAC/ TiO_2 11 % e MAC/ TiO_2 22 %. Isso permite avaliar que a quantidade de fotocatalisador observada nas curvas termogravimétricas permanece praticamente inalterada após sua incorporação à massa polimérica.

Dessa forma, conclui-se que a presença do fotocatalisador não altera a estabilidade térmica das amostras; os dispositivos são estáveis em uma ampla faixa de temperatura. Ainda é importante ressaltar que, durante o processamento, uma grande quantidade de solução é preparada, sendo particionada nos moldes para a preparação de cada monolito, assim, esse resultado mostra que há uniformidade na preparação dos monolitos compósitos.

4.1.3. Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

A Figura 13 apresenta as curvas de DSC dos monolitos MAC e MAC/ TiO_2 (2 a 11% (m/m)). Nas curvas de DSC da primeira varredura (Fig. 13(a)), foram identificados três eventos térmicos principais. O primeiro corresponde a uma endotermia ampla entre -90 e 100 °C, atribuída predominantemente à volatilização de água fisicamente adsorvida nos monolitos, em concordância com as curvas de TG apresentadas anteriormente.

Figura 13. Curvas de Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) para os monolitos MAC e MAC TiO₂ (2 a 22% (m/m)) em atmosfera inerte com taxa de aquecimento de 10 °C min⁻¹: (a) Primeira varredura e (b) segunda varredura para determinação da temperatura de transição vítrea, T_g.



Fonte: o autor

O segundo evento endotérmico, observado entre 100 e 200 °C, apresenta-se como um pico largo, não usual para o acetato de celulose. Esse comportamento pode estar relacionado à transição vítrea do acetato de celulose, associada à relaxação dos segmentos das cadeias poliméricas na fase amorfa (α -relaxation), bem como a processos de relaxação entálpica decorrentes do envelhecimento físico do polímero, frequentemente observados como picos endotérmicos largos em DSC próximos à T_g (Landry et al., 2001; Sinko et al., 1991; Teramoto & Nishio, 2004). Além disso, fatores como presença de plastificantes, água residual ou fases dispersas podem influenciar significativamente a mobilidade molecular e a posição desses eventos térmicos (Erdmann et al., 2021)

O terceiro evento, na faixa de 200 a 260 °C, apresenta dois picos sobrepostos: um ombro em 234,6 °C e um pico principal em 246,4 °C. Para o diacetato de celulose, o pico em 234,6 °C geralmente é atribuído à fusão da fase semicristalina do polímero. A endoterma em 246,4 °C pode estar associada à fusão de população de cristalitos melhor formados. A presença de múltiplas endotermas pode estar relacionada à heterogeneidade estrutural do

material, incluindo diferentes populações de cristalitos, reorganização durante o aquecimento (recristalização seguida de refusão) ou ainda efeitos de nucleação induzidos pela presença de TiO_2 , que pode alterar a cinética de cristalização e a morfologia do polímero. Embora, este pico possa estar associado a transições térmicas da fase cristalina, existe a possibilidade de existir contribuição inicial do fenômeno de degradação térmica e sobreposição de fenômenos embora seja considerada menos provável uma vez que as curvas TG indicam início de perda de massa apenas acima de 280°C .

Para a determinação da temperatura de transição vítrea dos monolitos, os ensaios foram realizados no DSC em segunda varredura com tratamento térmico acima do valor de temperatura esperado para a T_g do AC na primeira varredura, seguida de resfriamento e nova varredura, com os resultados obtidos na Figura 13(b). No caso do AC, esse procedimento é necessário porque a T_g fica próxima à endoterma de volatilização da água e devido ao aparecimento da endoterma entre 100 e 200°C , provavelmente devido à relaxação entálpica, que se manifesta como um pico endotérmico na região da T_g durante a primeira varredura de DSC. Esse fenômeno está associado ao estado fora do equilíbrio termodinâmico do polímero vítreo, decorrente de sua história térmica, sendo necessário aquecer a amostra acima da T_g , aproximadamente $T_g + (20\text{--}30^\circ\text{C})$, para eliminar o histórico térmico e promover a recuperação estrutural do material. Nesse estado, o polímero alcança uma condição próxima ao equilíbrio (líquido super-resfriado), eliminando as contribuições de relaxação entálpica (Erdmann, Kabasci & Heim, 2021; Skotnicki, Drogo, Lulek & Pyda, 2023).

Na Figura 13(b), observa-se que os valores da T_g , que se referem à mobilidade das cadeias poliméricas, pouco se alteram em relação ao monolito do polímero puro e aos monolitos compósitos com composição de até 11% (m/m) de óxido de titânio. Para 22% de TiO_2 , observa-se uma diminuição da mobilidade segmental que pode estar associado ao aumento do fotocatalisador uma possível explicação é o impedimento causado devido as interações de TiO_2 por ligação de hidrogênio com o AC devido a grande quantidade de TiO_2 na matriz (Hamming *et al.*, 2009), este feito pode possivelmente ser observado pelo FTIR que mostra maior intensidade na região de O-H em $3200\text{--}3600\text{ cm}^{-1}$ para MAC/ TiO_2 22%. A Tabela 3 apresenta os resultados da análise dos parâmetros obtidos das curvas de DSC. Observam-se na Tabela 3, os valores da temperatura de transição vítrea para os monolitos e monolitos compósitos.

Tabela 3. Parâmetros obtidos das curvas de DSC para os monolitos de AC e AC/TiO₂

Amostra	ΔH_{H_2O} J g ⁻¹	T _{H₂O} (°C)	ΔH_f J g ⁻¹	T _f (°C)	T _g (°C)
MAC	43,9	56,0	15,6	247,4	193,3
MAC/TiO ₂ 2% (m/m)	49,1	65,0	11,4	246,4	194,1
MAC/TiO ₂ 11% (m/m)	34,8	58,3	10,8	245,2	192,3
MAC/TiO ₂ 22% (m/m)	51,4	65,1	12,2	246,5	200,0

Fonte: O Autor.

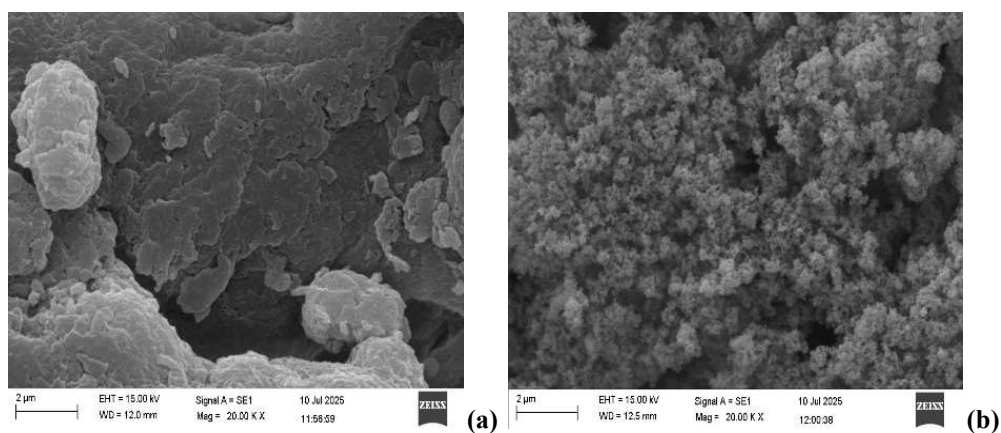
Em relação a fusão do AC é possível observar uma diminuição de ΔH_f com o aumento do teor de TiO₂. Este aspecto sugere uma redução do grau de organização/cristalinidade, uma vez que, a entalpia de fusão obtida por DSC é uma medida indireta da fração cristalina do polímero (Kong; Hay, 2003). Esse comportamento é compatível com nanocompósitos contendo TiO₂, nos quais a fase inorgânica pode perturbar o empacotamento e reduzir a cristalinidade (Grgurevic *et al.*, 2025). Além disso, como o TiO₂ apresenta temperatura de fusão de 1843 °C, muito superior ao intervalo de fusão do acetato de celulose, espera-se que a T_f dos monolitos seja dominada pela matriz polimérica de AC, com o TiO₂ atuando como fase dispersa (National Center for Biotechnology Information, 2026).

A partir dos dados da tabela 3, juntamente com a Figura 13, é perceptível que a energia necessária para remoção de água (ΔH_{H_2O} J g⁻¹) aumenta com a quantidade de TiO₂ presente na amostra que reflete no resultado de T_{H₂O}, salvo pela amostra de 11% que demonstra um valor inferior. Esse efeito pode estar atrelado a duas propriedades dos materiais envolvidos na estrutura do monolito, o TiO₂ é hidrofílico (SIGMA-ALDRICH, s.d.) e sua maior quantidade presente nos monolitos pode ter influenciado na sua retenção de água da atmosfera pós liofilização e também devido as diferenças de porosidades do material; uma área superficial maior de poros é tendenciosa a ter uma maior facilidade em interagir com outras substâncias porque permite a interface entre os poros e a água aumentando assim a energia necessária para eliminação dessa água. Por isso, uma possível explicação para o menor valor de entalpia de liberação de água (ΔH_{H_2O}) para o MAC/TiO₂ 11% pode estar relacionada a sua menor área superficial em comparação com os demais.

4.1.4. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

As imagens de Microscopia Eletrônica de Varredura foram avaliadas para os materiais de partida e para os monolitos produzidos neste trabalho. A Figura 6 apresenta as imagens de MEV para o AC e TiO₂.

Figura 14. Imagens de Microscopia Eletrônica de Varredura ampliação de 20 kx para os materiais de partida: (a) AC e (b) TiO₂.

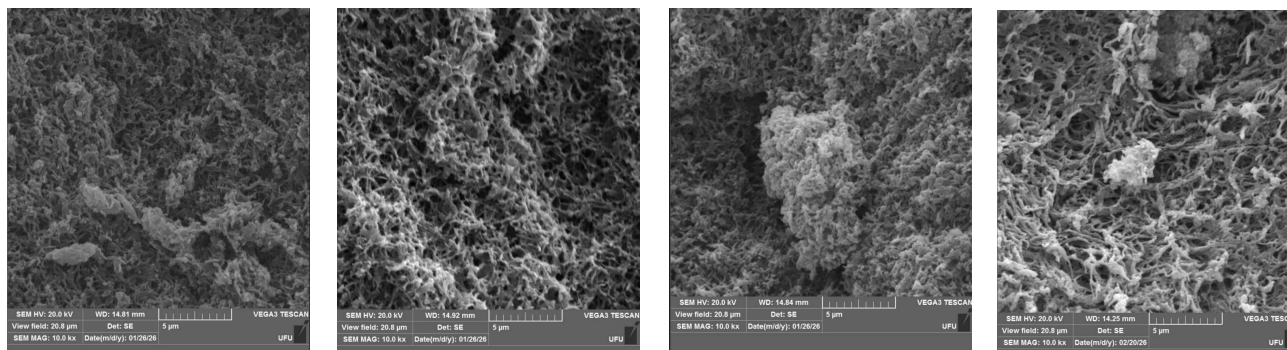


Fonte: O Autor

As imagens de MEV dos pellets de AC revelam uma superfície densa e compacta, sem poros aparentes. Em contraste, as amostras de TiO₂ apresentam partículas de dimensões variadas, aglomeradas em grandes agregados. A escala micrométrica dessas partículas individuais é inferida pela alta resolução das imagens, que permite distinguir suas morfologias dentro dos aglomerados.

A Figura 15 apresenta as imagens de MEV do corte transversal dos monolitos e a Figura 16, apresenta os resultados da parte externa, ambos de MAC (monolito de acetato de celulose) e dos monolitos compósitos (MAC/TiO₂ 2%, MAC/TiO₂ 11% e MAC/TiO₂ 22%). As imagens revelam uma estrutura porosa interna, com poros de dimensões menores do que as observadas em amostras produzidas por métodos de separação de fase induzida por não-solvente termicamente impactada, que exibem poros maiores e interconectados (Xin et al., 2017). Essa diferença morfológica pode estar associada à preparação dos monolitos em temperatura ambiente

Figura 15. Imagens de Microscopia Eletrônica de Varredura ampliação de 10 kx, corte transversal, para as amostras MAC, MAC/TiO₂ 2%, 11% e 22%.



(a) MAC

(b) MAC/TiO₂ 2%

(c) MAC/TiO₂ 11%

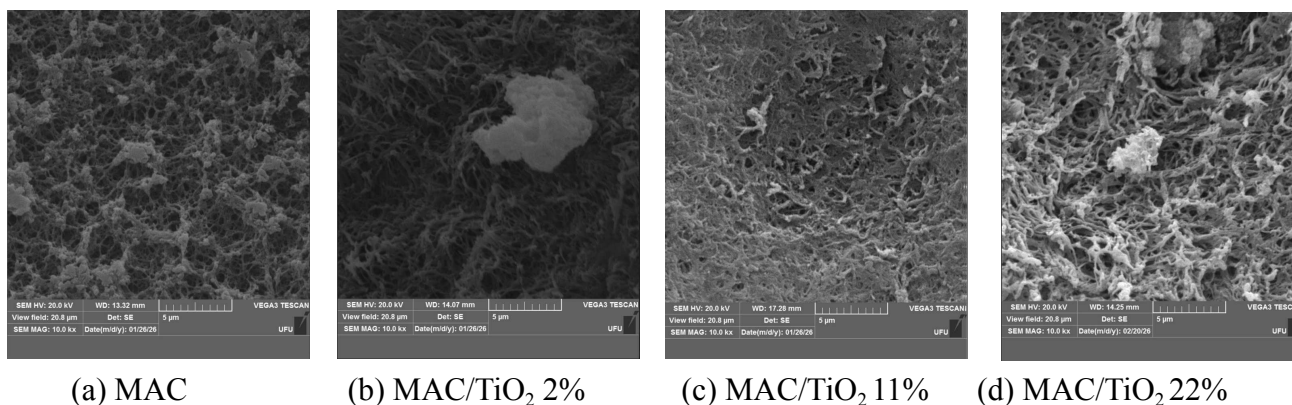
(d) MAC/TiO₂ 22%

Fonte: O Autor

A incorporação de TiO₂ aparentemente promove uma modificação positiva na estrutura interna, com aumento da porosidade no monolito MAC/TiO₂ 2% em comparação ao MAC sem TiO₂; o mesmo não ocorre no monolito com 11% de TiO₂, mas se mantém nos monolitos com 22% de TiO₂. A variação observada na porosidade dos monolitos em função do teor de TiO₂ sugere uma tendência não linear, frequentemente observada em sistemas poliméricos que contêm nanopartículas. A incorporação de baixas concentrações de TiO₂ (2%) parece promover um aumento da porosidade em relação ao material sem carga, possivelmente devido ao efeito de nucleação das partículas, que favorece a formação e a interconectividade dos poros durante o processo de estruturação. Por outro lado, na concentração intermediária (11%), observa-se uma redução desse efeito, o que pode estar associado à tendência de agregação das nanopartículas, levando ao bloqueio parcial dos poros e à formação de regiões mais densas na matriz polimérica. Para maiores teores de TiO₂ (22%), a retomada do aumento da porosidade pode indicar uma reorganização estrutural do sistema, possivelmente associada à formação de uma rede mais contínua da fase inorgânica ou ao aumento da heterogeneidade do material, o que favorece novamente a geração de estruturas porosas.

Esse comportamento evidencia a existência de um equilíbrio entre os efeitos de nucleação, a agregação de partículas e as alterações na cinética de formação da estrutura, que dependem fortemente da concentração de TiO₂ no sistema.

Figura 16. Imagens de Microscopia Eletrônica de Varredura ampliação de 10 kx, exterior (superfície) para as amostras MAC, MAC/TiO₂ 2%, 11% e 22%



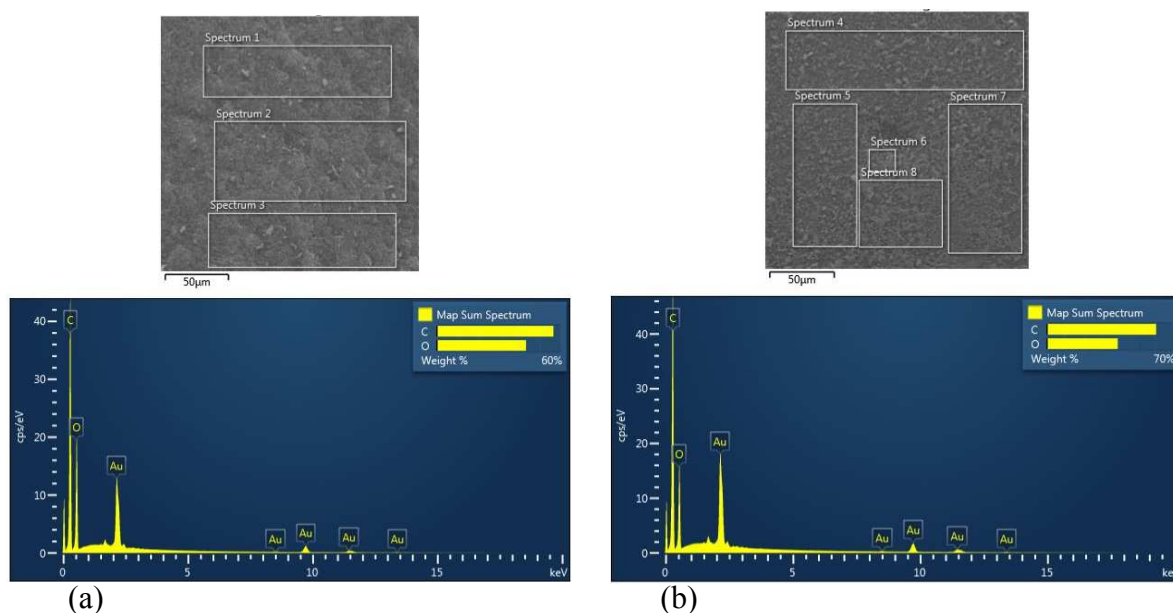
Fonte: O Autor

As imagens de superfície dos monolitos apresentadas na Figura 16 indicam que a incorporação de TiO₂ promove alterações na morfologia e na porosidade aparente dos materiais em comparação ao monolito de acetato de celulose puro (MAC). Observa-se que a adição de 2% de TiO₂ resulta em uma redução pouco pronunciada da porosidade superficial, enquanto para o monolito MAC/TiO₂ 11% essa redução se torna mais evidente, sugerindo a formação de uma estrutura mais densa e menos interconectada. Já para o sistema contendo 22% de TiO₂, verifica-se novamente um aumento da porosidade aparente. Esse comportamento sugere que a incorporação de TiO₂ influencia de forma complexa os processos de formação dos monolitos. Em baixas concentrações, as partículas de TiO₂ podem atuar como sítios de nucleação, favorecendo a organização da estrutura porosa. Em concentrações intermediárias, entretanto, a maior proximidade entre partículas tende a favorecer processos de agregação, levando ao bloqueio parcial de poros, aumento da densificação local da matriz e redução da porosidade superficial observada. O sistema precisa se reorganizar para condições de maiores concentrações da fase dispersa, fato que ocorre para o monolito MAC/TiO₂ 22% favorecendo a formação de heterogeneidades mais pronunciadas e possivelmente de novos domínios porosos. Outro fator que pode influenciar o processo é a cinética de separação das fases durante a formação do monolito, que pode ser significativamente modificada pela elevada concentração de TiO₂ modificando a morfologia final do material. Esta dinâmica gera heterogeneidades nos monolitos, corroboradas pela análise da distribuição da fase inorgânica, avaliada por Espectroscopia por Dispersão de Energia de Raios X (EDS do inglês, *Energy Dispersive Spectroscopy*).

A Figura 17 apresenta os espectros de dispersão de energia de raios X para MAC

empregado como padrão, uma vez que nesta amostra não foi incorporado a fase inorgânica TiO_2 .

Figura 17. Espectros de dispersão de energia de raios X para o MAC (a) Corte Transversal (interior) e (b) superfície (exterior).



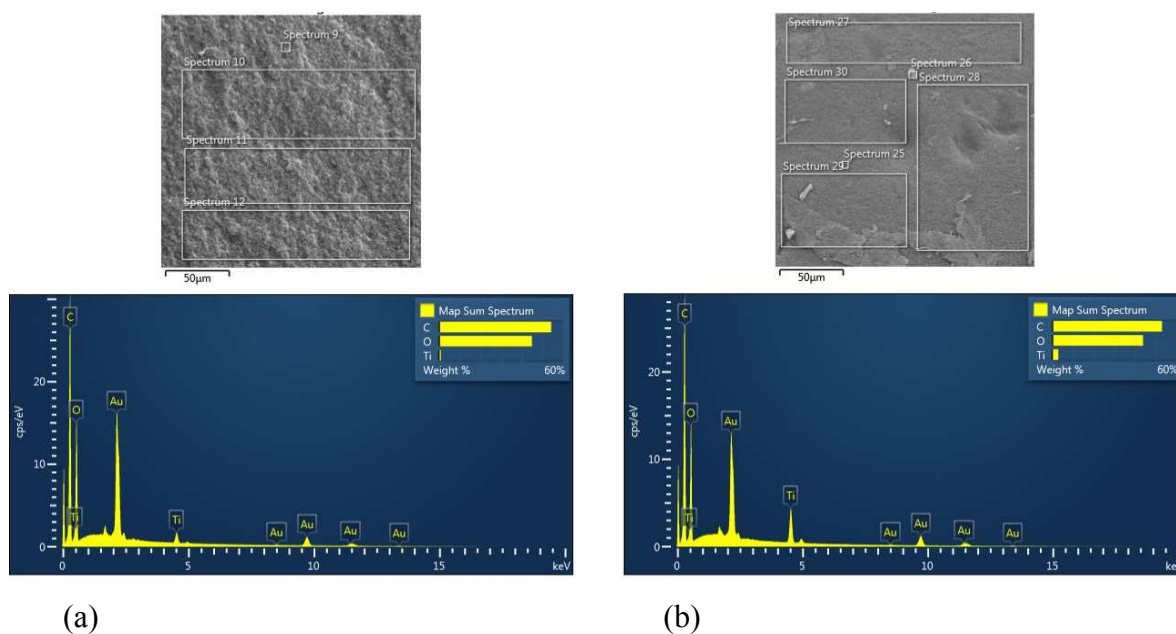
Fonte: O Autor

Como esperado, os EDS do MAC não apresentam a fase inorgânica, tendo como informação principal a matriz polimérica orgânica, composta pelos elementos C e O, que constituem o acetato de celulose. Observa-se, ainda, a presença de ouro, associado ao recobrimento metálico, para os ensaios de microscopia eletrônica de varredura.

A Figura 18 apresenta os espectros de dispersão de energia de raios X para MAC/ TiO_2 2%.

O mapeamento por EDS em regiões internas do monolito evidenciou a presença de titânio (Ti), além de carbono (C) e oxigênio (O) associados à matriz polimérica e à fase inorgânica. A detecção de Ti em diferentes áreas mapeadas e nos espectros de EDS confirma a incorporação de TiO_2 no interior do monolito compósito. Diferenças de intensidade entre regiões, especialmente no interior e no exterior do monolito, indicam uma distribuição não uniforme, com possíveis zonas de maior quantidade de TiO_2 .

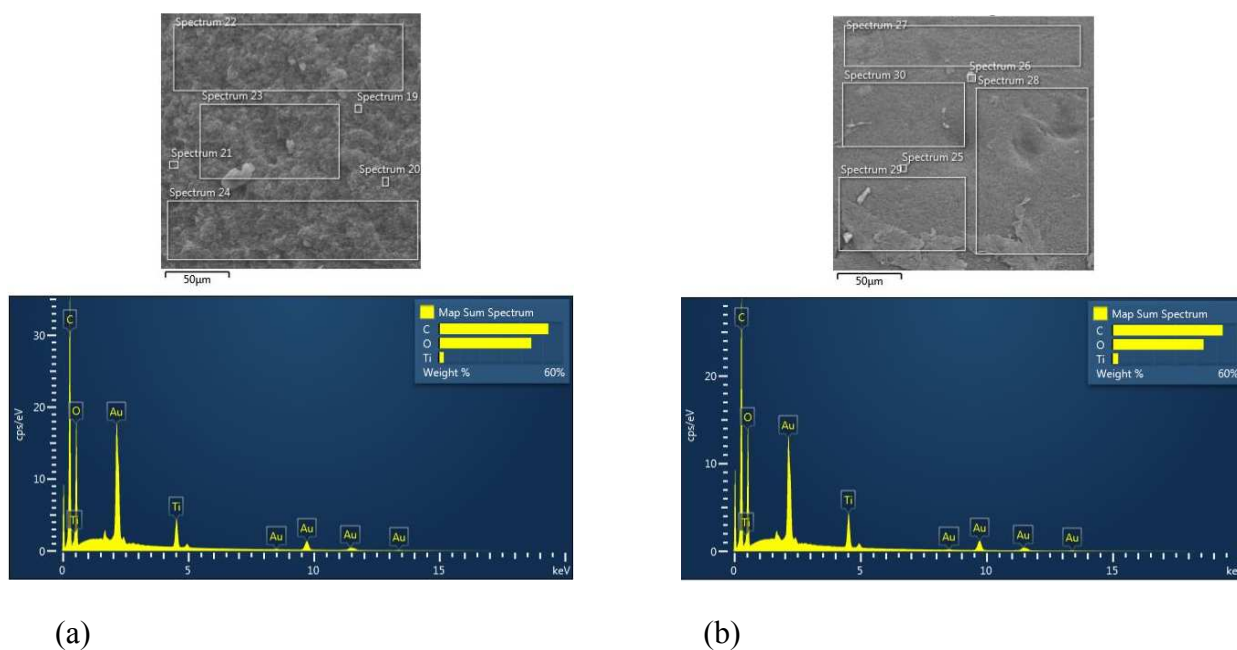
Figura 18. Espectros de dispersão de energia de raios X para o MAC/TiO₂ 2% (a) Corte Transversal (interior) e (b) superfície (exterior).



Fonte: o autor

A Figura 19 apresenta os espectros de dispersão de energia de raios X do MAC/TiO₂ 11%.

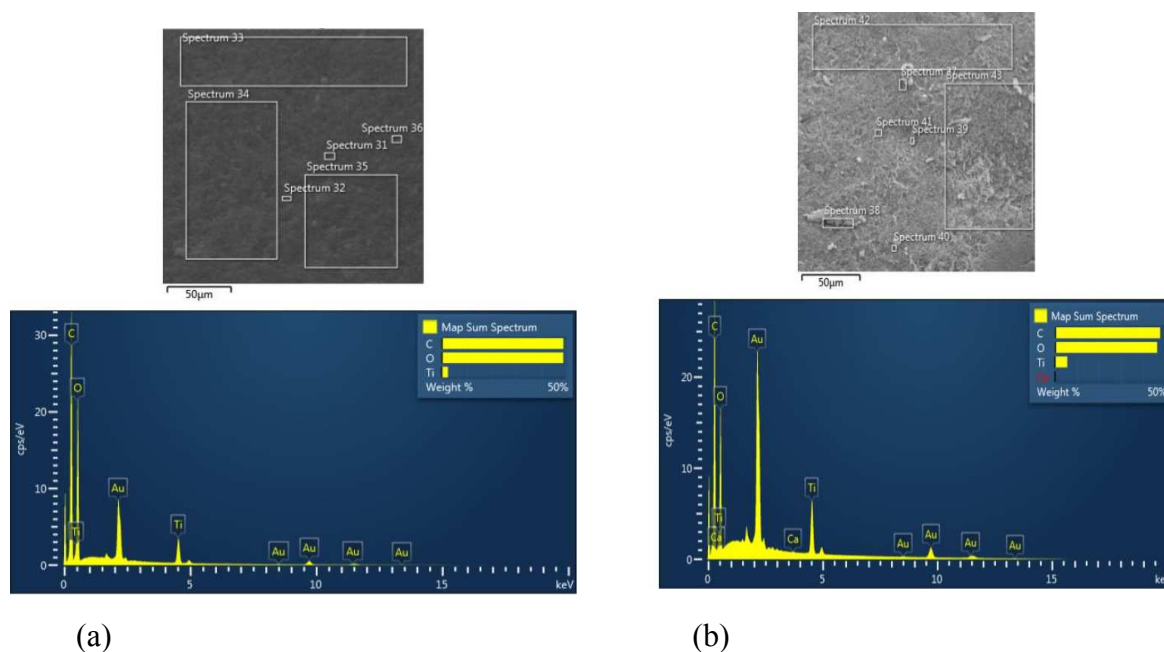
Figura 19. Espectros de dispersão de energia de raios X para o MAC/TiO₂ 11% (a) Corte transversal (interior) e (b) superfície (exterior).



Fonte: o autor

Como observado para o monolito compósito MAC/TiO₂ 2%, o monolito MAC/TiO₂ 11%, Fig. 19, apresenta, no mapeamento por EDS, os elementos titânio (Ti), além de carbono (C) e oxigênio (O) associados ao dióxido de titânio e à fase polimérica, respectivamente, em regiões internas e externas. Aparentemente, nos espectros, a proporção da fase inorgânica no interior e na superfície é semelhante. Estes aspectos podem ser confirmados pelos dados semi quantitativos apresentados nas Tabelas 4 e 5. A Figura 20 apresenta os espectros de dispersão de energia de raios X do MAC/TiO₂ 22%.

Figura 20. Espectros de dispersão de energia de raios X para o MAC/TiO₂ 22% (a) Corte transversal (interior) e (b) superfície (exterior).



Fonte: o autor

Para o monolito compósito MAC/TiO₂ 22% (Figura 20), observa-se o mesmo perfil do MAC/TiO₂ 2%, com distribuição desproporcional do dióxido de titânio no interior e na superfície do monolito. Este comportamento é confirmado na avaliação da Tabelas 4 e 5.

As Tabelas 4 e 5 apresentam a análise percentual semiquantitativa dos elementos principais nos monolitos estudados, no interior e na superfície, respectivamente.

As análises de EDS apresentadas nas Tabelas 4 e 5 confirmam a presença de Ti nos monolitos compósitos, conforme esperado para os sistemas contendo TiO_2 . Os valores obtidos variam em função da região analisada, refletindo heterogeneidades locais na dispersão da fase inorgânica, conforme ilustrado pelos recortes correspondentes nas Figuras 18, 19 e 20. Comportamentos semelhantes têm sido relatados em compósitos poliméricos contendo nanopartículas de TiO_2 , nos quais a distribuição da fase inorgânica depende fortemente da concentração de carga e das condições de processamento (Shafiq et al., 2018; Asgarkhani et al., 2013).

Tabela 4. Análise percentual dos elementos Ti, C e O, nos mapas de EDS, para os monolitos MAC, MAC/ TiO_2 2%, MAC/ TiO_2 11% e MAC/ TiO_2 22% (região interna)

Amostra	C (Wt%) mín-máx	O (Wt%) mín-máx	Ti (Wt%) mín-máx
MAC	56,65 – 65,38	34,62 – 43,35	0,00 – 0,00
MAC TiO_2 2%	54,16 – 72,18	26,29 – 44,88	0,95 – 1,53
MAC TiO_2 11%	52,89 – 66,84	25,89 – 44,66	2,45 – 9,08
MAC TiO_2 22%	48,74 – 56,81	38,29 – 48,71	2,55 – 6,61

Fonte: O Autor

Tabela 5. Análise percentual dos elementos Ti, C e O, nos mapas de EDS, para os monolitos MAC, MAC/ TiO_2 2%, MAC/ TiO_2 11% e MAC/ TiO_2 22% (região externa)

Amostra	C (Wt%) mín-máx	O (Wt%) mín-máx	Ti (Wt%) mín-máx
MAC	60,65 – 79,27	20,73 – 39,35	0,00 – 0,00
MAC TiO_2 2%	52,74 – 64,76	27,33 – 46,49	0,77 – 14,11
MAC TiO_2 11%	53,12 – 67,34	24,29 – 43,95	2,92 – 9,22
MAC TiO_2 22%	18,33 – 57,47	30,67 – 54,76	1,36 – 27,26

Fonte: O Autor

Os resultados de EDS evidenciam que a incorporação de TiO_2 na matriz de acetato de celulose não ocorre de forma homogênea. No interior dos monolitos observa-se aumento do teor de Ti entre as amostras MAC/ TiO_2 2% e MAC/ TiO_2 11%; entretanto, esse comportamento não se mantém para o monolito MAC/ TiO_2 22%, cujos valores permanecem

em uma faixa semelhante à da amostra de 11%. Além disso, os amplos intervalos de concentração de Ti, principalmente na superfície externa (1,36–27,26% para MAC/TiO₂ 22%), indicam elevada variabilidade da composição dependendo da região. Esses resultados sugerem que, em maiores concentrações de TiO₂, ocorre uma distribuição heterogênea das partículas na matriz polimérica, com formação de regiões localmente enriquecidas e outras empobrecidas em Ti, comportamento compatível com a agregação parcial das nanopartículas durante a preparação do monolito. Como consequência, o aumento da concentração nominal de TiO₂ não se traduz em uma distribuição uniforme do óxido ao longo da estrutura, mas em um aumento da heterogeneidade da dispersão, conforme descrito para sistemas poliméricos contendo nanopartículas de TiO₂ (Baniasadi et al., 2021; Shafiq et al., 2018).

Na superfície dos monolitos (Tabela 5), observa-se um aumento do teor de Ti máximo com o aumento da concentração de TiO₂ incorporada ao sistema, desde o MAC/TiO₂ 2% até o MAC/TiO₂ 22%. Os resultados indicam uma maior concentração relativa da fase inorgânica nas regiões superficiais, especialmente para o monolito MAC/TiO₂ 22%, no qual foram detectados valores próximos de 27 wt% de Ti em determinadas regiões analisadas. Esse comportamento sugere uma tendência de migração e/ou acúmulo superficial das partículas de TiO₂ durante o processamento e formação da estrutura porosa, fenômeno também observado em membranas e compósitos poliméricos híbridos contendo óxidos metálicos (Abedini et al., 2011; Baniasadi et al., 2021).

4.1.5. Medidas de área superficial e porosidade

Para avaliação da morfologia dos monolitos foram realizados os ensaios de adsorção/dessorção de N₂ (ASAP, área superficial e porosidade). Os resultados de área superficial e porosidade obtidos a partir dos ensaios com monolitos (MAC e MAC/TiO₂ 2 a 22% m/m) são apresentados na Tabela 6.

A análise da área superficial específica e da porosidade dos monolitos de acetato de celulose (MAC) e dos compósitos MAC/TiO₂ evidenciou que a incorporação do dióxido de titânio promove alterações morfológicas significativas na rede porosa do material. De maneira geral, observa-se que a presença de TiO₂ não atua apenas como fase funcional fotocatalítica, mas também como modificador morfológico, influenciando diretamente a área superficial e a distribuição de poros, comportamento amplamente reportado em compósitos de celulose/TiO₂,

nos quais interações como ligações de hidrogênio e efeitos de dispersão promovem reorganização da matriz polimérica (Yu et al., 2025).

Tabela 6. Informação sobre a estrutura morfológica dos monolitos liofilizados, obtidos por análise da área superficial e porosidade.

Amostras (liofilizadas)	Área Superficial (m²g⁻¹)	Volume de poros (cm³g⁻¹)	Diâmetro médio dos poros (nm)
MAC	23,17	0,082	13,64
MAC TiO ₂ 2%	54,61	0,222	14,57
MAC TiO ₂ 11,0%	57,82	0,240	15,28
MAC TiO ₂ 22,0%	43,53	0,240	18,89

Fonte: O Autor

O monolito de acetato de celulose puro apresentou área superficial de 23,17 m² g⁻¹, volume de poros de 0,082 cm³ g⁻¹ e diâmetro médio dos poros de 13,64 nm, caracterizando uma estrutura predominantemente mesoporosa, porém com menor área superficial quando comparado aos compósitos. Esse comportamento pode ser atribuído ao método de preparação empregado, baseado na separação de fases induzida por não solvente (NIPS) em temperatura ambiente, que, conforme descrito no trabalho tende a favorecer a formação de estruturas mais densificadas e com menor interconectividade quando comparadas a sistemas com controle térmico mais rigoroso da separação de fases.

Com a incorporação de 2% de TiO₂, observa-se um aumento da área superficial para 54,61 m² g⁻¹ e do volume de poros para 0,222 cm³ g⁻¹, com um pequeno aumento no diâmetro médio dos poros. Esse resultado indica que pequenas quantidades de TiO₂ favorecem o aumento da área superficial específica devido à perturbação do empacotamento das cadeias poliméricas e à atuação das partículas inorgânicas como centros de nucleação durante o processo de separação de fases. Esse efeito contribui para a formação de uma rede porosa mais interconectada, podendo aumentar a acessibilidade aos sítios internos do material (Wang et al., 2020)

Na amostra contendo 11% de TiO₂, observa-se o maior valor de área superficial (57,82 m² g⁻¹) e volume de poros (0,240 cm³ g⁻¹), indicando que essa composição representa um ponto de otimização estrutural. Nesse caso, a quantidade de TiO₂ incorporada parece ser suficiente para maximizar a geração de poros e a conectividade da rede, sem provocar bloqueio significativo. Além disso, o diâmetro médio de poros (15,28 nm) permanece na faixa mesoporosa, favorável para processos de adsorção permitindo um equilíbrio entre elevada área superficial e adequada difusão de moléculas no interior do material. Esse comportamento

também está em concordância com os resultados de EDS apresentados no trabalho, que indicam uma distribuição mais homogênea do TiO_2 entre as regiões interna e externa do monolito nessa composição, favorecendo uma estrutura mais uniforme.

Por outro lado, na amostra com 22% de TiO_2 , observa-se uma redução da área superficial para $43,53 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, enquanto o volume de poros permanece elevado ($0,240 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$) e o diâmetro médio dos poros aumenta significativamente para 18,89 nm. Esse comportamento sugere uma mudança no perfil da porosidade, com tendência à formação de poros maiores, possivelmente decorrente da formação de estruturas mais abertas, porém menos eficientes em termos de área superficial específica. Essa redução pode ser atribuída à aglomeração de partículas de TiO_2 , que pode levar ao bloqueio parcial de poros e à diminuição da área acessível para adsorção (Chen; Mao, 2007). Os resultados de EDS, que indicam maior heterogeneidade na distribuição do TiO_2 , especialmente na região externa do monolito, vão de encontro com essa interpretação de dados.

Dessa forma, os resultados obtidos indicam que a incorporação de TiO_2 exerce um papel dual na estrutura dos monolitos: em baixas e médias concentrações, promove o aumento da porosidade e da área superficial, enquanto, em concentrações mais elevadas, pode levar à reorganização estrutural e à redução da eficiência da rede porosa. Assim, a amostra com 11% de TiO_2 apresenta o melhor equilíbrio entre área superficial, volume de poros e distribuição estrutural, sendo potencialmente a mais adequada para aplicações envolvendo processos de adsorção e fotocatalise, uma vez que combina elevada acessibilidade de sítios ativos com boa conectividade da rede porosa.

4.1.6. Determinação da macroporosidade dos monolitos

A porosidade P (%) nos monolitos foi estimada por medida de saturação do monolito com um fluido (n-butanol) considerando a diferença da massa entre o monolito saturado com n-butanol e o monolito seco, conforme a equação 1. Os resultados obtidos, apresentados nas Figuras 21 e 22.

Observou-se que, no início do ensaio, os monolitos permaneceram na superfície do líquido no béquer, conforme Fig. 21(a). Após o período de 2 horas, os monolitos migraram

para o fundo do béquer, como pode ser observado na Fig. 21(b). Esse comportamento é compatível com a absorção do butanol na rede porosa, promovendo aumento da densidade aparente do material com o fluido saturado, com perda de flutuabilidade. A transição da superfície para o fundo indica alta acessibilidade interna ao líquido, coerente com uma estrutura macroporosa e interconectada, reforçando o potencial do monolito para processos de adsorção; a alta porosidade possivelmente impacta a adsorção de corantes.

Figura 21. MAC e MAC/TiO₂ inicialmente na superfície do butanol



Fonte: O Autor

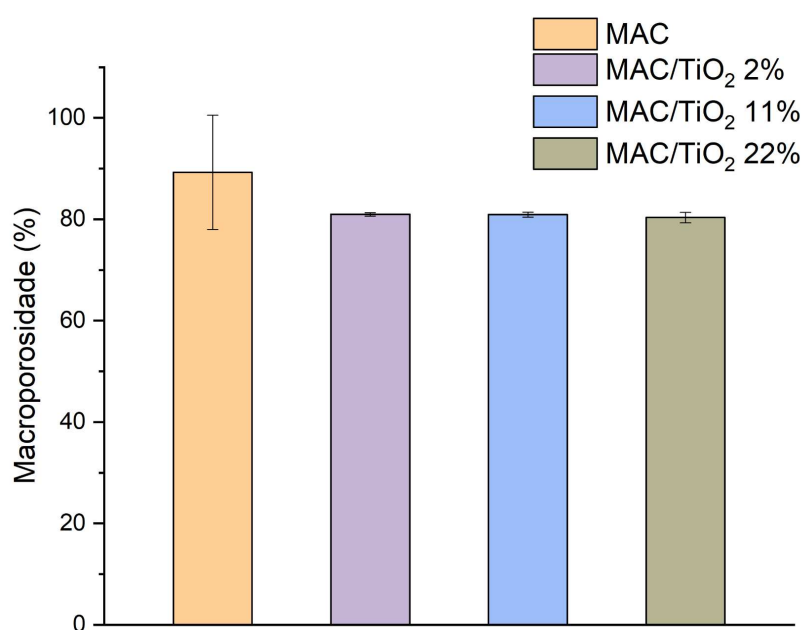
A Figura 22 apresenta a porcentagem de porosidade, $P(\%)$, para o MAC e para os monolitos compósitos MAC TiO₂ (2 a 22%). Observa-se que os monolitos produzidos apresentam elevada porosidade, com resultados próximos a 80%. Aparentemente, há uma pequena redução da porosidade nas amostras com TiO₂; entretanto, os valores são próximos aos observados para o MAC e estão dentro da faixa de desvio padrão podendo o resultado ser pouco significativo.

A Figura 22 apresenta os valores de porosidade total, $P(\%)$, para o monolito de acetato de celulose puro (MAC) e para os monolitos compósitos MAC/TiO₂ contendo de 2 a 22% de fase inorgânica. Observa-se que todos os materiais produzidos apresentam elevada

porosidade, com valores próximos a 80%, evidenciando a eficiência do processo de formação dos monolitos em gerar estruturas altamente porosas.

Embora seja observada uma discreta redução da porosidade total nas amostras contendo TiO_2 , os valores permanecem próximos aos obtidos para o MAC e dentro da faixa de desvio padrão experimental, sugerindo que essa diferença pode não ser estatisticamente significativa. Esses resultados indicam que a incorporação do TiO_2 não compromete substancialmente a formação da estrutura porosa global dos monolitos.

Figura 22. Macroporosidade em butanol representada por gráfico de barras dos monolitos



Fonte: o autor

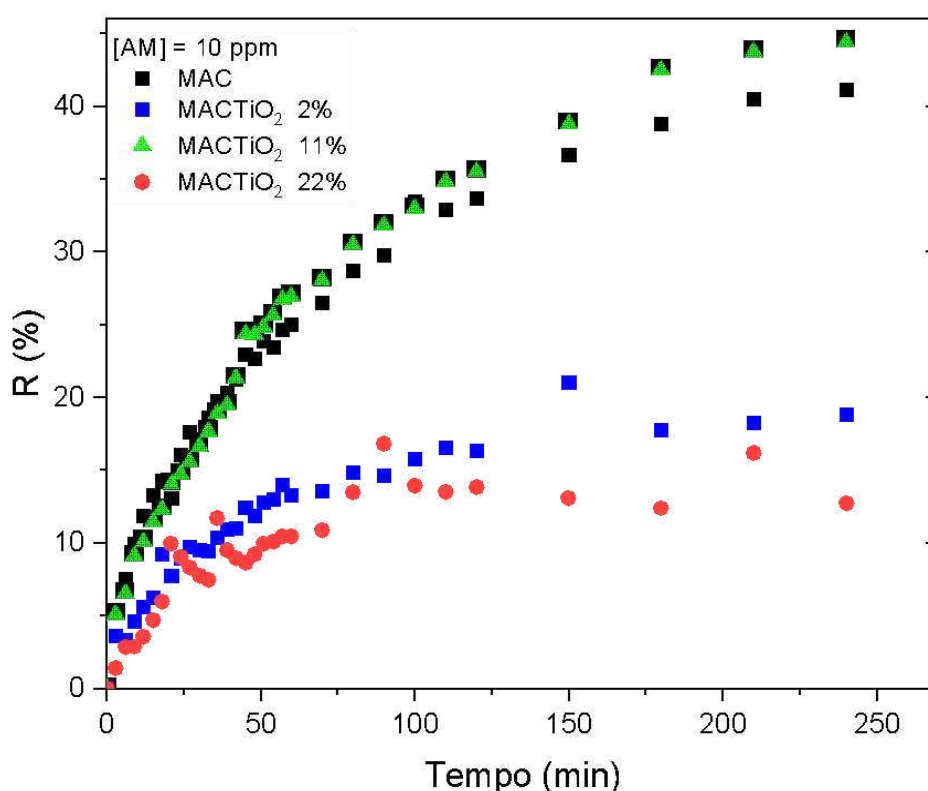
Os resultados obtidos por adsorção/dessorção de N_2 (ASAP) demonstram que os materiais apresentam características típicas de sistemas mesoporosos, com áreas superficiais específicas de aproximadamente $23 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ para o MAC e entre 40 e $57 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ para os monolitos contendo TiO_2 . O aumento expressivo da área superficial após a incorporação da fase inorgânica sugere que, embora a porosidade total permaneça semelhante entre as amostras, há modificação no desenvolvimento interno dos poros, com aumento da contribuição de mesoporos e das propriedades texturais da estrutura. Esses resultados indicam

a formação de materiais hierarquicamente porosos, nos quais coexistem diferentes escalas de porosidade.

4.2. Remoção do corante azul de metileno (AM) e cinética de adsorção.

A adsorção do AM nos monolitos MAC e MAC/TiO₂ (2 a 22% (m/m)) foi avaliada por meio das curvas cinéticas da porcentagem de remoção (R%) do corante em soluções aquosas e da quantidade máxima adsorvida (Qt) pelo adsorvente a 25 °C, conforme observado nas Figuras 23 e 24.

Figura 23. Cinética de remoção do AM de soluções padrão com o uso dos monolitos: MAC e MAC TiO₂ (2 a 22% (m/m)). Condições: pH = 7,0 e [AM]₀ = 10 ppm.



Fonte: O Autor

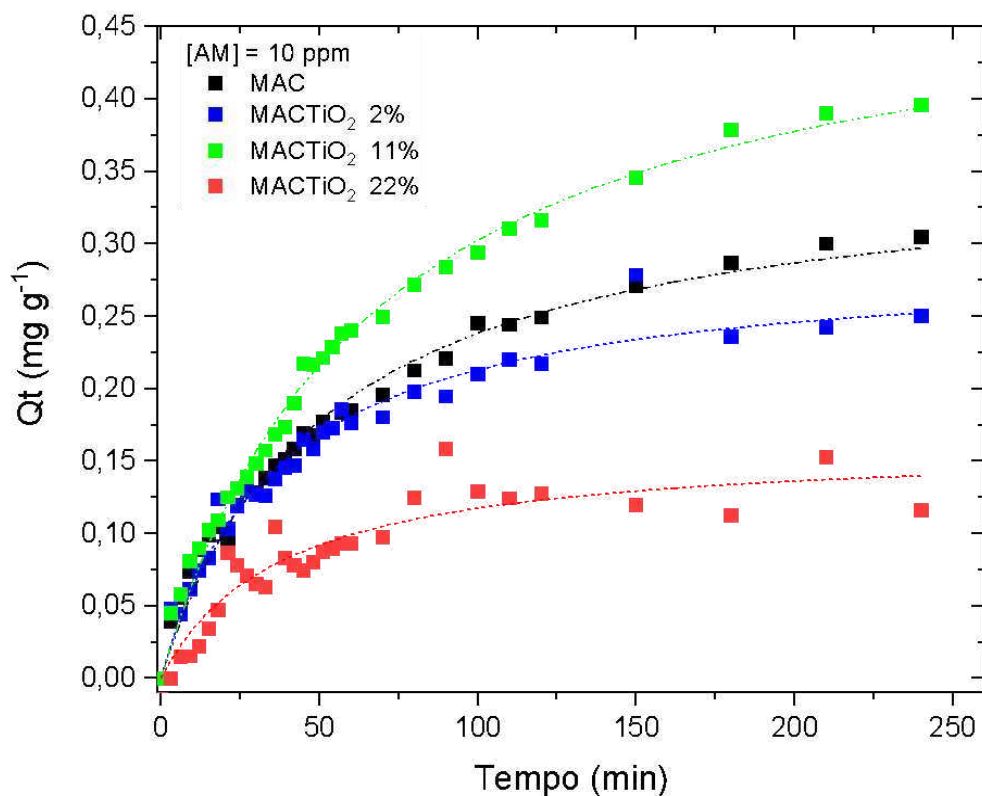
Na Fig. 23, a remoção do corante AM foi acompanhada durante 240 minutos, período em que o sistema se aproxima da condição de equilíbrio, atingindo cerca de 41% de remoção para o monolito MAC e cerca de 44% para o monolito MAC/TiO₂ 11% (m/m). Para os

monolitos MAC/TiO₂ de 2% e 22% (m/m), observa-se uma queda nos valores de remoção, atingindo 18% e 14%, respectivamente. Os perfis das curvas demonstram que a adsorção ocorre mais rapidamente nos primeiros minutos (estágio inicial), o que é compatível com a adsorção em sítios livres, ou seja, mais disponíveis. A velocidade de adsorção diminui após esse estágio inicial, como se esperaria, devido à redução dos sítios livres, uma vez que essa diminuição do número de sítios dificulta a ocupação por novas moléculas. O processo segue até que o sistema alcance o equilíbrio. Esse comportamento também foi observado nos perfis clássicos de processos de adsorção descritos nos estudos de Ho e McKay (1999) e de Guo e Wang (2019), bem como nos trabalhos de Ricci et al. (2025).

Embora os valores de porcentagem de remoção do corante sejam modestos, inferiores a 50%, estão próximos aos valores observados em outros sistemas à base de acetato de celulose e aumentam significativamente quando o acetato de celulose é quimicamente modificado e/ou na produção de compósitos à base deste polímero. Neste trabalho, a adição de TiO₂ modifica os valores observados na porcentagem de remoção de AM, com diminuição desses valores nas amostras com 2% e 22% de TiO₂, tendência alterada na amostra com 11% do fotocatalisador. Isso pode ser explicado pelo fato dessa amostra apresentar uma distribuição mais uniforme do TiO₂ tanto na superfície quanto no interior do monolito, aspecto verificado nos resultados de MEV/EDX. Dois fatores podem explicar a diminuição da eficiência do compósito MAC/TiO₂ nas concentrações de 2% e 22% (m/m): i) primeiro, as partículas do fotocatalisador podem bloquear sítios ativos do polímero, dificultando o acesso às moléculas de AM e ii) segundo, o compósito com 22% possivelmente apresenta excesso de fotocatalisador, o que, além de bloquear sítios ativos, resulta no acúmulo na superfície. Essa tendência é confirmada pelos dados de EDS apresentados nas Tabelas 4 e 5.

A Figura 24, apresenta a capacidade de adsorção do adsorvente em função do tempo de contato com a solução de AM. O mesmo perfil observado nas curvas de remoção do corante do meio aquoso também se observa nas curvas de capacidade de adsorção, Q_t , do corante no adsorvente em estudo. Observa-se, novamente, que o adsorvente que apresenta melhor desempenho é o monolito compósito MAC/TiO₂ 11% (m/m), seguido pelo monolito MAC sem fotocatalisador. O estudo cinético do processo de adsorção tem como principal finalidade determinar a velocidade de adsorção de uma espécie em um adsorvente. Além disso, permite avaliar os mecanismos do processo, bem como os fatores que o afetam (Goswami e Das, 2019; Kouda et al., 2025).

Figura 24. Cinética de adsorção do AM nos monolitos: MAC e MAC TiO₂ (2 a 22% (m/m)). Condições: pH = 7,0 e [AM]₀ = 10 ppm.



Fonte: O Autor

Na Figura 24, observa-se que o processo de adsorção tende a atingir a condição de equilíbrio após 150 minutos de ensaio, quando se observa uma nítida diminuição da velocidade de adsorção devido à elevada ocupação dos sítios ativos. Para entender o mecanismo de adsorção e os fatores que a afetam, foram utilizados os métodos cinéticos: pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem, Elovich e difusão intrapartícula. Na Tabela 7, são apresentadas as equações não lineares de cada modelo utilizado, e serão empregados métodos estatísticos para determinar qual deles descreve melhor os resultados experimentais.

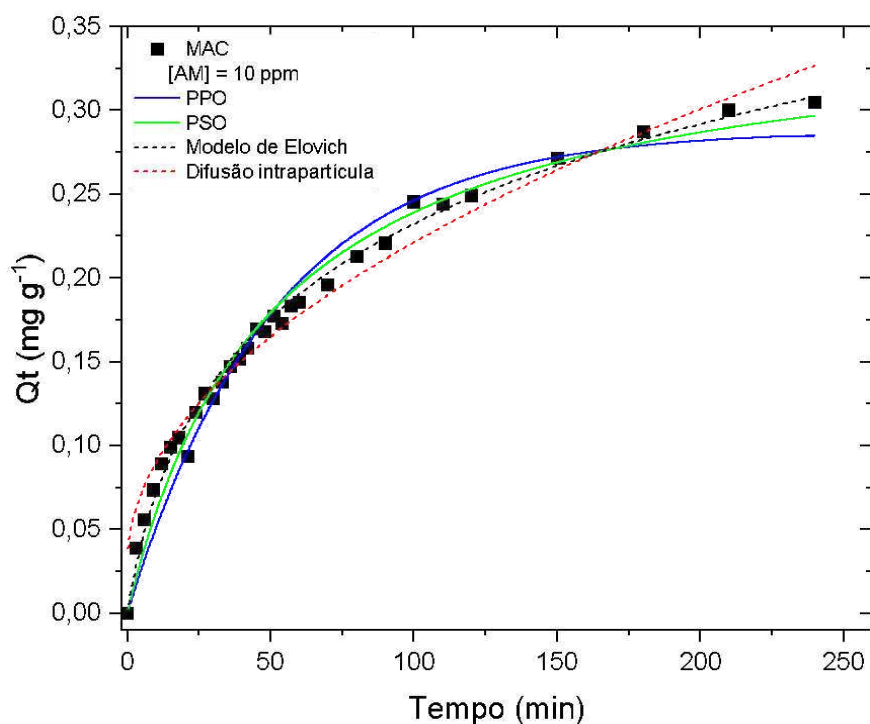
Quadro 1. Modelos cinéticos de adsorção.

Modelo	Equação	Mecanismo	Dados estatísticos
Pseudo primeira ordem (PPO)	$Q_t = Q_e(1 - e^{-k_1 t})$ Q_t : quantidade adsorvida no tempo t (mg g ⁻¹); Q_e : capacidade de adsorção no equilíbrio (mg g ⁻¹); k_1 : indica a rapidez de ocupação dos sítios de adsorção (min ⁻¹).	A velocidade de adsorção é proporcional ao número de sítios ativos disponíveis. Frequentemente descreve a etapa inicial da adsorção, normalmente associada à fisissorção e processos controlados por difusão externa.	A validade dos modelos cinéticos foi avaliada por meio de critérios estatísticos como o coeficiente de determinação ajustado (R ² adj), a soma dos erros quadráticos (SSE) e o qui-quadrado (χ ²).
Pseudo segunda ordem (PSO)	$Q_t = \frac{k_2 Q_e^2 t}{1 + k_2 Q_e t}$ Q_t : quantidade adsorvida no tempo t (mg g ⁻¹); Q_e : capacidade de adsorção no equilíbrio (mg g ⁻¹); k_2 : indica a rapidez de ocupação dos sítios de adsorção (g mg ⁻¹ min ⁻¹).	Assume-se que a etapa limitante do processo está relacionada às interações químicas entre o adsorvente e o adsorbato. Descreve, em geral, um processo de quimiossorção.	
Elovich	$Q_t = \left(\frac{1}{\beta}\right) \ln(1 + \alpha \beta t)$ α : taxa inicial de adsorção (mg g ⁻¹ min ⁻¹). β : parâmetro relacionado à energia de ativação da adsorção e ao grau de cobertura da superfície (g mg ⁻¹).	Este modelo é utilizado em superfícies heterogêneas, nas quais a energia de adsorção varia conforme a cobertura da superfície. Ele é frequentemente associado à quimiossorção.	
Difusão intrapartícula	$Q_t = k_{di} t^{0.5} + C$ k_{di} : constante de difusão intrapartícula (mg g ⁻¹ min ^{-1/2}), relacionada à taxa de transporte do adsorbato nos poros. C : constante associada à espessura da camada limite.	Avalia-se se o controle da velocidade do processo depende da difusão do adsorbato no interior dos poros do adsorvente. Frequentemente evidencia etapas múltiplas de adsorção, como difusão externa, difusão intrapartícula e equilíbrio	

A Figura 25 mostra as curvas de ajuste não lineares aos modelos PPO, PSO, Elovich e de difusão intrapartícula para o monolito MAC.

Figura 25. Ajuste não linear à cinética de adsorção AM no monolito MAC.

Condições: pH = 7,0 e $[AM]_0 = 10$ ppm.



Fonte: O Autor

O perfil das curvas de ajuste para o monolito MAC demonstra uma melhor compatibilidade com o modelo de PSO, o que era esperado com base na literatura que relata estudos semelhantes com o mesmo corante, AM, e com o Cristal Violeta (CV) (Ricci et al., 2026). Para uma avaliação mais detalhada, os parâmetros derivados do ajuste não linear e as informações estatísticas utilizadas na validação do modelo são apresentados na Tabela 8.

Os resultados na Tabela 8 indicam que o processo de adsorção do AM no monolito de acetato de celulose se ajusta melhor ao modelo de PSO. Isso é confirmado pelo maior coeficiente de determinação ajustado e pelo menor qui-quadrado, em comparação aos outros modelos testados. Além disso, entre os demais modelos, o de Elovich é o que mais se aproxima do ajuste do PSO. A combinação do melhor ajuste ao modelo de PSO com um bom encaixe no modelo de Elovich sugere que o processo de adsorção ocorre principalmente por quimiossorção, embora não se possa descartar a possibilidade de uma combinação de

interações físicas e químicas. Essas incluem interações que podem incluir a atração eletrostática entre as moléculas de AM, positivamente carregadas, e regiões negativamente carregadas da superfície do CA, além de interações íon–dipolo e ligações de hidrogênio envolvendo grupos funcionais, como carbonila e hidroxila (Manamela; Nombona, 2024).

Tabela 7. Parâmetros cinéticos da adsorção do AM em MAC.

Condições: pH = 7,0 e [AM]₀ = 10 ppm.

Modelo	Parâmetros	Estatística
PPO	Q_e : 0,28776 mg g ⁻¹ k_1 : 0,01934 min ⁻¹	R ² adj = 0,96273 SSE = 0,00645 χ^2 = 2,23 x 10 ⁻⁴
PSO	Q_e : 0,35848 mg g ⁻¹ k_2 : 0,05577 g mg ⁻¹ min ⁻¹	R ² adj = 0,99341 SSE = 0,03521 χ^2 = 3,53 x 10 ⁻⁵
Elovich	α : 0,01072 mg g ⁻¹ min ⁻¹ β : 10,96 g mg ⁻¹	R ² adj = 0,97531 SSE = 0,13194 χ^2 = 1,32 x 10 ⁻⁴
Difusão intrapartícula	k_{id} : 0,0192 mg g ⁻¹ min ^{-1/2} C : 0,02906.	R ² adj = 0,91191 SSE = 0,46642 χ^2 = 4,68 x 10 ⁻⁴

O mecanismo de adsorção é influenciado principalmente por interações intermoleculares, incluindo interações eletrostáticas fracas, interações dipolo–dipolo e ligações de hidrogênio. Essa afinidade química está relacionada à estrutura do MAC, cuja superfície apresenta grupos funcionais de acetato e hidroxila, que atuam como sítios ativos de adsorção. Esses grupos podem interagir com a molécula de AM por meio de ligações de hidrogênio e interações dipolares envolvendo o grupo amino e os heteroátomos (nitrogênio e enxofre) presentes na estrutura do corante. Entretanto, a contribuição das interações eletrostáticas tende a ser limitada pelas cargas das espécies envolvidas. O AM é um corante catiônico, enquanto o acetato de celulose apresenta caráter predominantemente neutro, o que reduz a intensidade de interações entre adsorvente e adsorbato. Dessa forma, a adsorção ocorre predominantemente por interações específicas entre os grupos funcionais do polímero e a molécula do corante, especialmente por ligações de hidrogênio e interações dipolares.

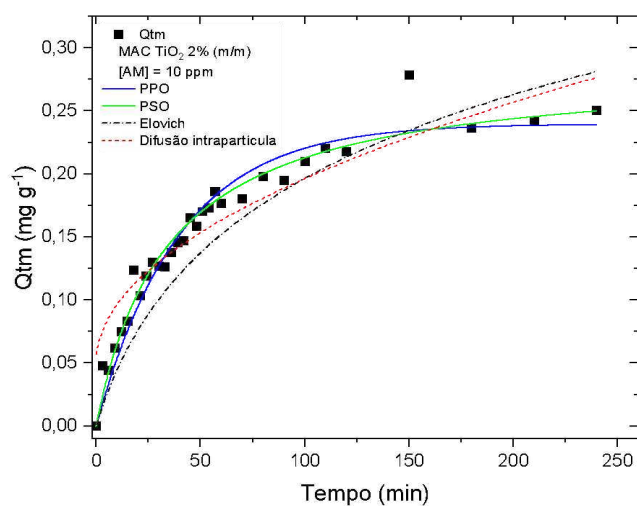
Outro fator relevante é a distribuição heterogênea dos grupos funcionais ao longo da cadeia polimérica. O acetato de celulose utilizado apresenta grau de substituição médio de

2,45, indicando que a maior parte das hidroxilas da celulose foi substituída por grupos acetato, enquanto uma fração permanece disponível. Como essa substituição ocorre estatisticamente ao longo da cadeia polimérica, os grupos hidroxila e acetato estão distribuídos de forma não uniforme, o que resulta em sítios de adsorção com ambientes químicos e energias de interação distintos.

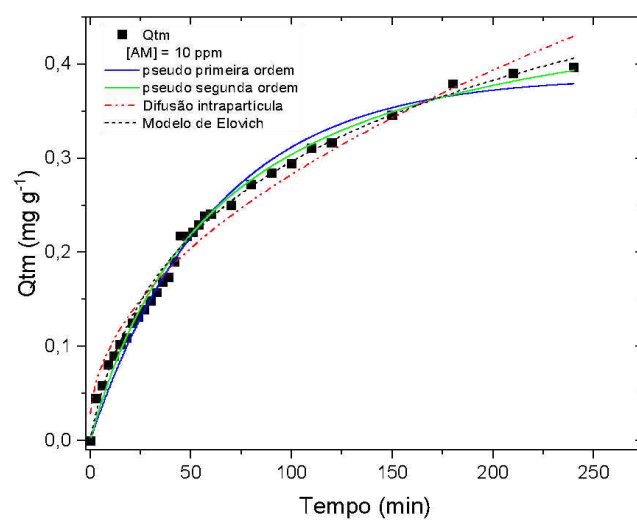
Além da heterogeneidade química, a estrutura morfológica do material também contribui para o processo de adsorção. O MAC apresenta uma hierarquia porosa, caracterizada pela presença de mesoporos e cavidades maiores. Essa organização estrutural favorece tanto o transporte de massa do corante até os sítios ativos quanto a disponibilidade de superfícies internas para adsorção. Em sistemas com esse tipo de arquitetura, os poros maiores atuam como canais de difusão, facilitando a penetração da solução no interior do material, enquanto os mesoporos fornecem maior área superficial efetiva, onde ocorre a interação entre o corante e os grupos funcionais do material.

Esse conjunto de características estruturais e químicas está de acordo com os resultados cinéticos obtidos. O bom ajuste ao modelo de pseudo-segunda ordem sugere que a etapa limitante da velocidade está associada às interações entre o adsorbato e os sítios ativos do adsorvente, frequentemente relacionadas a processos de natureza química. Adicionalmente, o ajuste satisfatório ao modelo de Elovich indica a presença de superfícies energeticamente heterogêneas, nas quais a taxa de adsorção diminui progressivamente à medida que os sítios de maior energia são ocupados. Dessa forma, os resultados cinéticos corroboram a interpretação de que a adsorção do AM no MAC ocorre em uma superfície estrutural e energeticamente heterogênea, na qual tanto a distribuição dos grupos funcionais quanto a arquitetura porosa hierárquica do material desempenham papel importante no processo de adsorção. A Figura 26(a), (b) e (c) apresenta as curvas cinéticas dos monolitos MAC/TiO₂ (2 a 22% de TiO₂).

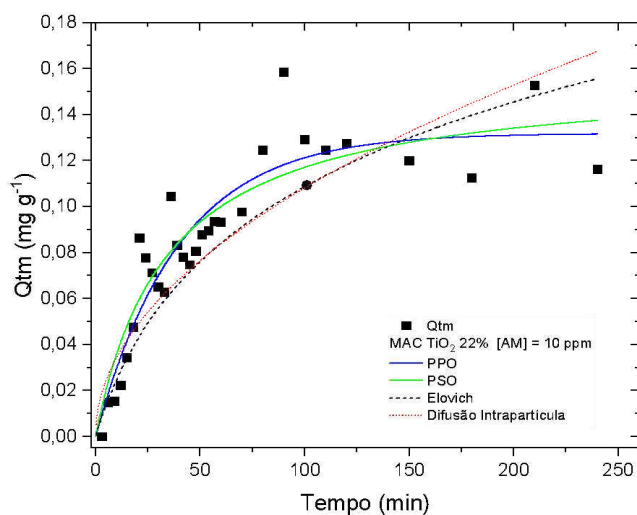
Figura 26. Ajuste não linear à cinética de adsorção de AM no monolito MAC/TiO₂ 2% (a), MAC/TiO₂ 11% (b) e MAC/TiO₂ 22% (c).



(a)



(b)



(c)

Fonte: o autor

Nos compósitos, observa-se o mesmo perfil das curvas em comparação à curva do monolito de acetato de celulose puro, independentemente da porcentagem de dióxido de

titânio adicionada. Da mesma forma que foi observado para a porcentagem de remoção, a capacidade máxima de adsorção do adsorvente no equilíbrio, Q_e , mostra um declínio para os monolitos compósitos com 2 e 22 % de TiO_2 , e um aumento para o monolito com 11% de TiO_2 . O processo de adsorção de contaminantes em um adsorvente decorre de suas propriedades químicas e de sua estrutura física, sendo a morfologia do adsorvente um fator fundamental. A adsorção ocorre quando o adsorvato se fixa ao sítio ativo do adsorvente por meio de interações eletrostáticas, ligações de hidrogênio ou forças de van der Waals (Chen, Ma e Xing, 2020; Kouda et al., 2025).

A Tabela 9 apresenta os parâmetros cinéticos obtidos a partir dos ajustes não lineares dos modelos cinéticos às curvas experimentais.

Tabela 8. Parâmetros cinéticos da adsorção do AM em MAC com TiO_2 .

Condições: pH = 7,0 e $[AM]_0 = 10$ ppm.

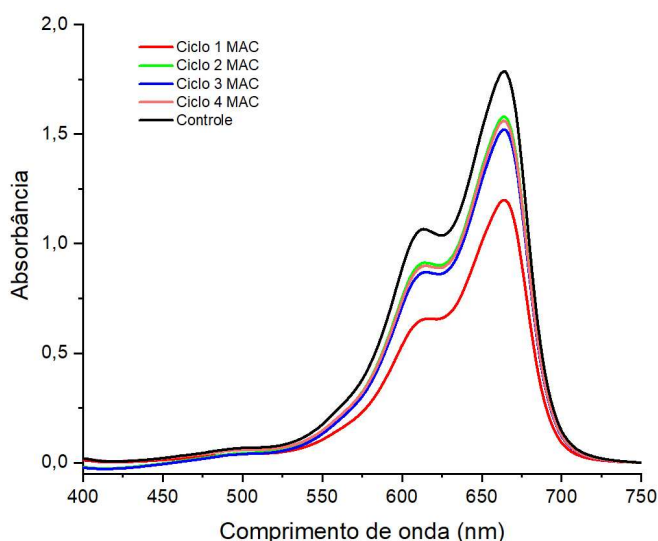
Modelo	MAC/ TiO_2 2%	MAC/ TiO_2 11%	MA/ $CTiO_2$ 22%
PPO	Q_e : 0,23952 mg g ⁻¹	Q_e : 0,38657 mg g ⁻¹	Q_e : 0,13181 mg g ⁻¹
	k_1 : 0,02515 min ⁻¹	k_1 : 0,01639 min ⁻¹	k_1 : 0,02517 min ⁻¹
	R ² adj = 0,94736	R ² adj = 0,98292	R ² adj = 0,87878
	SSE = 0,00669	SSE = 0,00546	SSE = 0,00659
	$\chi^2 = 2,31 \times 10^{-4}$	$\chi^2 = 1,88 \times 10^{-4}$	$\chi^2 = 2,27 \times 10^{-4}$
PSO	Q_e : 0,28522 mg g ⁻¹	Q_e : 0,49703 mg g ⁻¹	Q_e : 0,15694 mg g ⁻¹
	k_2 : 0,10262 g mg ⁻¹ min ⁻¹	k_2 : 0,03165 g mg ⁻¹ min ⁻¹	k_2 : 0,18669 g mg ⁻¹ min ⁻¹
	R ² adj = 0,98825	R ² adj = 0,99569	R ² adj = 0,98824
	SSE = 0,03916	SSE = 0,04321	SSE = 0,01187
	$\chi^2 = 3,92 \times 10^{-5}$	$\chi^2 = 4,33 \times 10^{-5}$	$\chi^2 = 1,19 \times 10^{-5}$
Elovich	α : 0,00547 mg g ⁻¹ min ⁻¹	α : 0,01072 mg g ⁻¹ min ⁻¹	α : 0,01072 mg g ⁻¹ min ⁻¹
	β : 9,11812 g mg ⁻¹	β : 7,3658 g mg ⁻¹	β : 16,4661 g mg ⁻¹
	R ² adj = 0,9896	R ² adj = 0,98400	R ² adj = 0,9896
	SSE = 0,06158	SSE = 0,16019	SSE = 0,01881
	$\chi^2 = 6,18 \times 10^{-5}$	$\chi^2 = 1,60 \times 10^{-4}$	$\chi^2 = 2,23 \times 10^{-4}$
Difusão intrapartícula	k_{id} : 0,01461 mg g ⁻¹ min ^{-1/2}	k_{id} : 0,01546 mg g ⁻¹ min ^{-1/2}	k_{id} : 0,0108 mg g ⁻¹ min ^{-1/2}
	C: 0,04996	C: 0,02672	C: 0
	R ² adj = 0,8484	R ² adj = 0,94167	R ² adj = 0,98292
	SSE = 0,4993	SSE = 0,5792	SSE = 0,03358
	$\chi^2 = 5,00 \times 10^{-4}$	$\chi^2 = 5,81 \times 10^{-4}$	$\chi^2 = 3,36 \times 10^{-5}$

Outro aspecto importante a ser ressaltado é que o polímero pode ser processado de forma eficiente em diferentes formatos, como membranas densas, porosas, eletrofiadas e monolitos hierarquicamente porosos, gerando morfologias adequadas à adsorção de diferentes tipos de espécies.

4.3. Adsorção e Fotocatálise cíclica

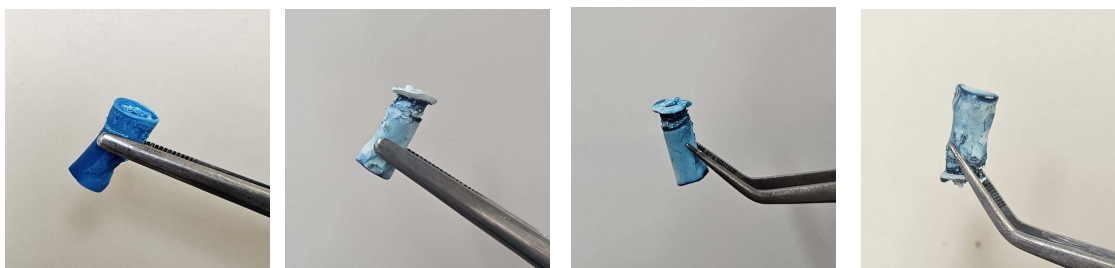
Para avaliar a ação fotocatalítica do TiO_2 nos monolitos compósitos, foram realizados experimentos de adsorção inicial do corante na ausência de luz por 12 horas, seguidos de exposição à luz ultravioleta. Este estudo foi realizado com dois corantes: o azul de metileno (AM) e a rodamina B (RhB). As Figuras 27, 28, 29 e 30 apresentam os espectros de absorção na região do UV-Vis dos ensaios de adsorção/fotocatálise do AM.

Figura 27. Ensaios de fotocatalise para o MAC com luz UV após 12 horas de adsorção do AM no escuro (a) espectros de absorção na região do UV/Vis e (b) imagens dos monolitos a cada ciclo de iluminação.



(a)

(b)

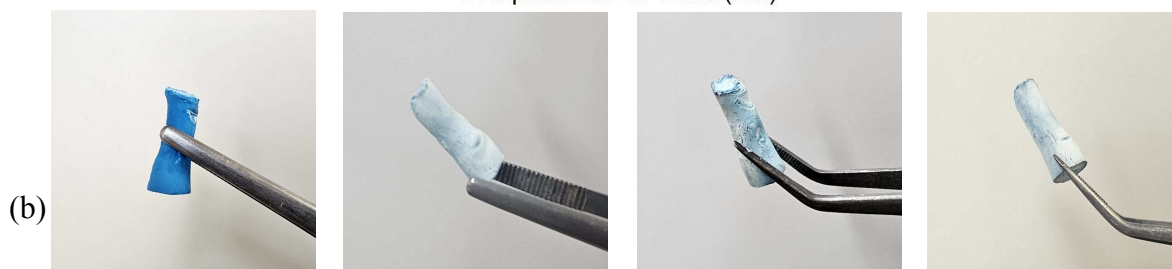
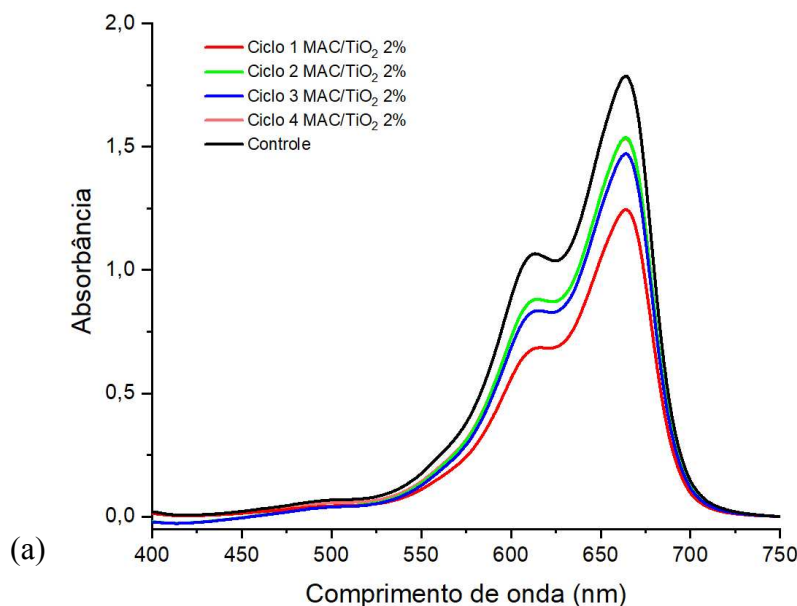


Fonte: O Autor

Os espectros de UV-Vis das soluções aquosas de AM (10 ppm), obtidos após os ensaios de adsorção, apresentam a banda característica do azul de metileno em 664 nm, atribuída à transição eletrônica $\pi-\pi^*$ do sistema aromático conjugado do anel fenotiazínico. Conforme mostrado na Fig. 27, o monolito MAC, na ausência de dióxido de titânio, adsorve o AM, promovendo sua remoção da solução e resultando em redução da absorbância já no primeiro ciclo de adsorção.

Após a etapa de iluminação direta do monolito, observa-se um discreto clareamento do material em comparação ao monolito inicial, conforme ilustrado na Fig. 27(b), mesmo na ausência de TiO_2 , evidenciando uma discreta degradação ou descoloração do corante adsorvido. Esse comportamento pode estar relacionado à fotólise parcial do azul de metileno sob incidência da radiação. Os espectros correspondentes aos diferentes ciclos, apresentados na Fig. 27(a), mostram que o monolito é capaz de adsorver AM da solução, mas com menor eficiência que no primeiro ciclo. O mesmo foi observado nos demais ciclos sucessivos de adsorção/fotólise, que não apresentaram melhora significativa no desempenho do material, indicando que os sítios adsorventes não foram suficientemente regenerados durante o processo de iluminação, aspecto já esperado devido à ausência de TiO_2 . A Figura 28 apresenta os resultados obtidos para o monolito compósito MAC/ TiO_2 2%.

Figura 28. Ensaios de fotocatalise para o MAC/ TiO_2 2% com luz UV após 12 horas de adsorção do AM no escuro (a) espectros de absorção na região do UV/Vis e (b) imagens dos monolitos a cada ciclo de iluminação.



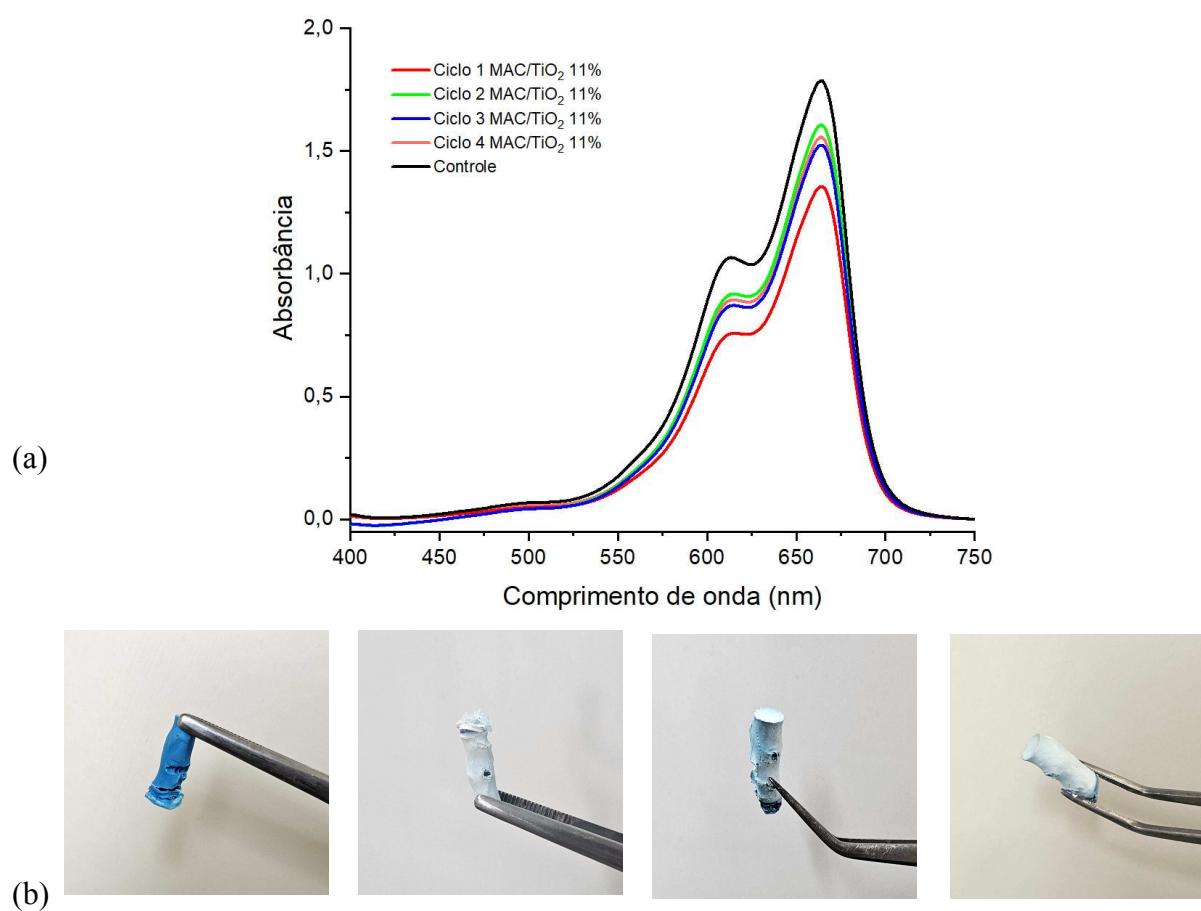
Fonte: O Autor

O mesmo perfil espectral na região do UV/Vis foi observado nos processos de adsorção/dessorção utilizando o monólito compósito MAC/TiO₂ 2%, em comparação com o MAC. Entretanto, na Fig. 28(b), observa-se que a presença de TiO₂ promove uma descoloração mais acentuada do corante adsorvido na superfície do monólito do que aquela verificada para o MAC. Os espectros correspondentes aos diferentes ciclos, apresentados na Fig. 28(a), mostram que o MAC/TiO₂ 2% ainda é capaz de adsorver AM da solução após o primeiro ciclo de fotólise. Contudo, assim como observado para o monólito MAC, a quantidade removida nos ciclos subsequentes é inferior à capacidade inicialmente alcançada. Embora as imagens indiquem um clareamento do monólito, esse resultado, isoladamente, não comprova a degradação fotocatalítica completa ou a mineralização do AM, uma vez que esses processos não foram avaliados diretamente. Para que a capacidade original de adsorção fosse restabelecida, seria necessário que as espécies adsorvidas fossem completamente eliminadas da superfície do material. Assim, além da possível permanência de AM não degradado, intermediários ou resíduos formados durante a degradação podem ter permanecido adsorvidos, bloqueando parcialmente os sítios ativos do monólito e dificultando a adsorção de

novas espécies de AM nos ciclos subsequentes. Esse comportamento também parece ser observado para os monolitos MAC/TiO₂ 11% e MAC/TiO₂ 22%, apresentados nas Figuras 29 e 30.

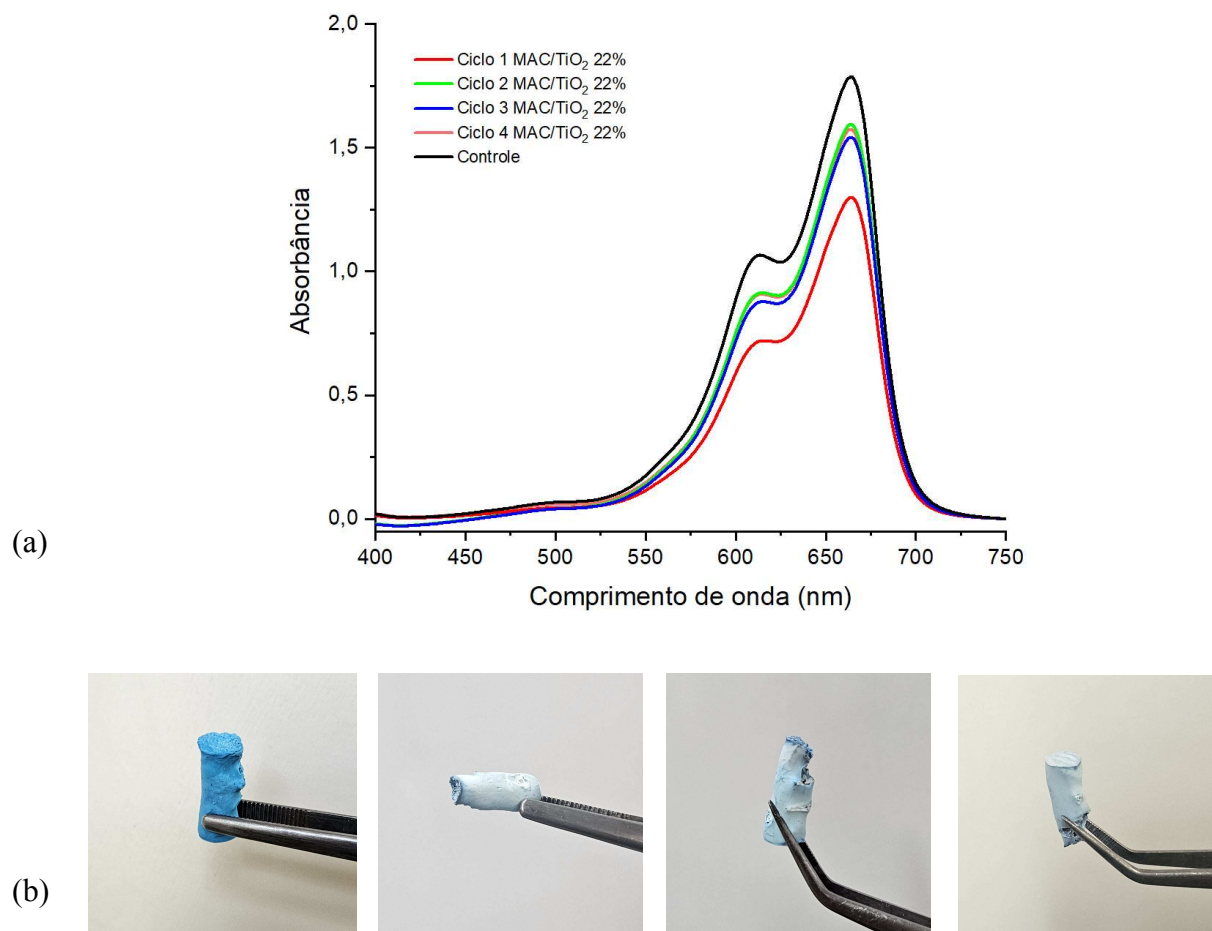
O mesmo comportamento foi observado para os outros monolitos compósitos, MAC/TiO₂ 11% e MAC/TiO₂ 22%, apresentados nas Figuras 29 e 30.

Figura 29. Ensaio de fotocatalise para o MAC/TiO₂ 11% com luz UV após 12 horas de adsorção do AM no escuro (a) espectros de absorção na região do UV/Vis e (b) imagens dos monolitos a cada ciclo de iluminação.



Fonte: O Autor

Figura 30. Ensaios de fotocatalise para o MAC/TiO₂ 22% com luz UV após 12 horas de adsorção do AM no escuro (a) espectros de absorção na região do UV/Vis e (b) imagens dos monolitos a cada ciclo de iluminação.



Fonte: O Autor

Para o monolito compósito, com 22% de TiO₂, observou-se maior remoção do corante no primeiro ciclo, como nos demais compósitos os resultados foram pouco significativos.

A partir dos valores de absorbância máxima no comprimento de onda de 664 nm, obtidos nos espectros UV-Vis de soluções aquosas de azul de metileno, calculou-se a porcentagem de remoção do azul de metileno após cada ciclo de adsorção/fotocatalise, para comparação quantitativa do desempenho dos monolitos. Os resultados obtidos estão resumidos na Tabela 10.

Tabela 9 - Porcentagem de remoção de AM a cada ciclo de adsorção/fotocatálise.

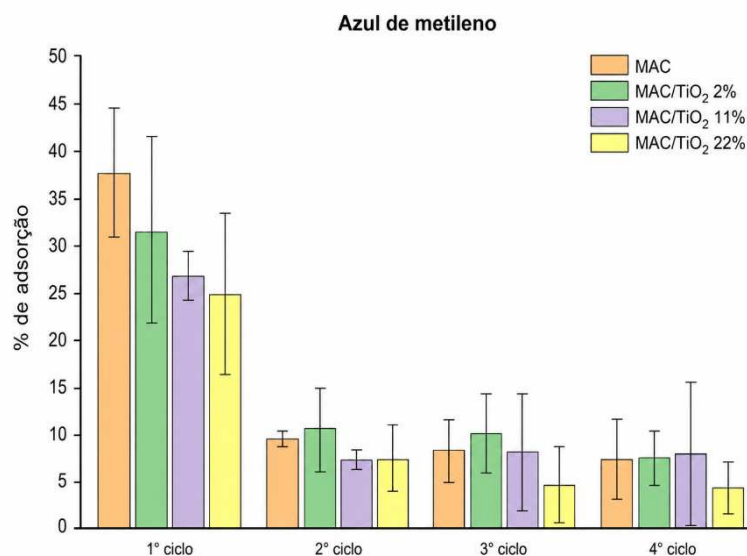
Ciclos	Remoção (%)				
	MAC	MAC/TiO ₂ 2%	MAC/TiO ₂ 11%	MAC/TiO ₂ 22%	experimentos
1	37,68 ± 6,62	31,57 ± 9,79	26,48 ± 2,64	24,54 ± 8,08	n=3
2	9,21 ± 1,29	10,30 ± 4,32	7,17 ± 1,32	7,14 ± 2,59	n=3
3	8,27 ± 3,04	9,98 ± 3,94	7,98 ± 6,39	4,61 ± 3,46	n=3
4	7,18 ± 4,13	7,23 ± 3,02	7,60 ± 7,71	4,28 ± 3,04	n=3

Fonte: O Autor

Todos os monolitos apresentaram valores mais elevados de remoção de AM no primeiro processo de adsorção, devido à maior disponibilidade de sítios ativos durante o contato inicial. Observa-se, no entanto, uma redução acentuada nos ciclos subsequentes. Após essa queda inicial, os valores tendem a se estabilizar em níveis mais baixos, especialmente para MAC, MAC/TiO₂ 2% e MAC/TiO₂ 11%, como pode ser observado na Tabela 10. Esse comportamento indica que a maior contribuição da adsorção ocorre no primeiro contato entre o corante e o monolito, enquanto, nos ciclos posteriores, a capacidade adsorptiva é reduzida, possivelmente devido à ocupação parcial dos sítios ativos e à regeneração incompleta do material após a fotocatalise. A análise visual dos monolitos sugere que a descoloração ocorre de maneira mais efetiva nas regiões superficiais, enquanto o interior do material permanece mais intensamente colorido. Essa coloração residual pode indicar a permanência de AM ou de espécies intermediárias de degradação no interior da estrutura porosa, contribuindo para o bloqueio parcial dos sítios ativos e, conseqüentemente, para a menor capacidade de adsorção nos ciclos subsequentes.

Na Figura 31, os monolitos foram comparados ciclo a ciclo em um gráfico de barras. Observa-se que o maior valor de remoção de AM das soluções aquosas ocorre após o primeiro processo de adsorção, com variações que podem estar relacionadas ao teor de TiO₂ nos monolitos compósitos; no entanto, essas diferenças são consideradas pequenas quando levados em conta os desvios-padrão observados. Para os demais ciclos, o desempenho é bem inferior, com valores próximos entre todos os monolitos. As imagens do acompanhamento dos monolitos a cada ciclo mostram diferenças de descoloração da superfície dos monolitos, que podem estar associadas à fotocatalise.

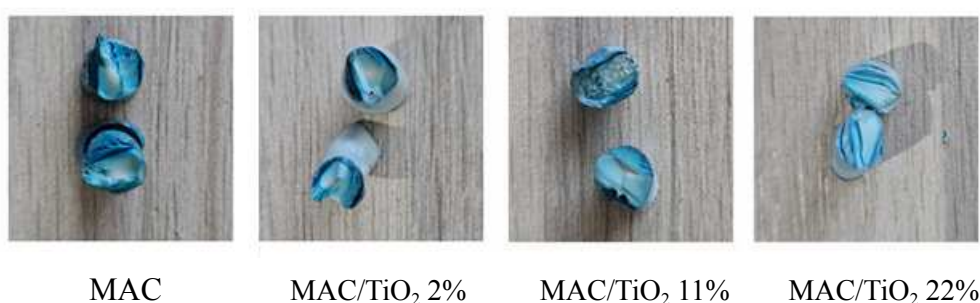
Figura 31. Comparação da remoção (%) do AM para cada monolito em diferentes ciclos.



Fonte: O Autor

Os dados quantitativos de remoção foram corroborados por evidências visuais, obtidas por meio de registros fotográficos dos monolitos após os ciclos. Observou-se que o MAC manteve coloração intensa associada ao corante adsorvido, sugerindo maior retenção do corante na matriz e/ou menor eficiência de regeneração entre ciclos. Já os monolitos MAC/TiO₂ apresentaram redução perceptível da coloração, indicando descoloração/remoção do corante na superfície e no volume acessível, em concordância com o desempenho observado nos ensaios conforme demonstra a Figura 32.

Figura 32. Distribuição do AM adsorvido nos monolitos após os ciclos de adsorção/fotocatálise.



Fonte: o autor

A Figura 32 mostra a distribuição do azul de metileno (AM) adsorvido nos monolitos após os ciclos de adsorção/fotocatálise. O corte transversal permite avaliar a remoção do corante, sua difusão e distribuição no interior. Para os monolitos compósitos contendo TiO₂,

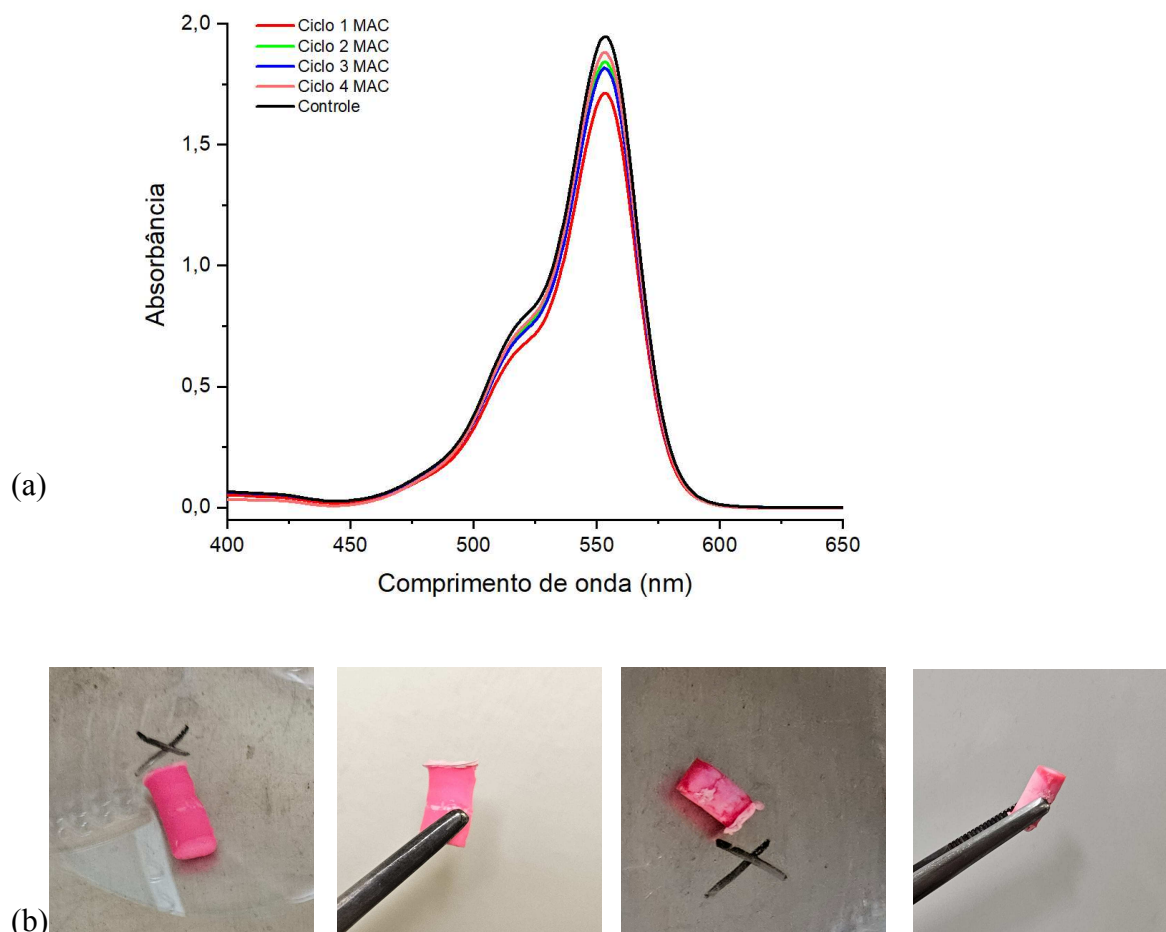
observa-se a redução da coloração azul na superfície externa após o processo fotocatalítico, sugerindo degradação parcial do AM adsorvido devido à ação fotocatalítica do dióxido de titânio sob irradiação. A análise da área da seção transversal fornece informações importantes sobre as limitações dos processos de fotocatalise. Embora se observe um clareamento superficial, a permanência da coloração azul no interior das amostras é nítida, indicando que parte do AM permaneceu retida nas regiões internas da estrutura porosa. Esse comportamento indica que a fotocatalise leva à degradação do corante predominantemente na superfície exposta à radiação, com menor ação nas regiões internas, possivelmente devido a dois fatores: a limitada penetração da radiação UV/Visível no material e as dificuldades na geração de espécies reativas pelo TiO_2 , além de dificuldades difusionais no transporte das soluções. Além disso, considerando que a remoção em cada etapa foi relativamente baixa, os resultados indicam que os ciclos sucessivos de adsorção/fotocatalise não promoveram uma regeneração eficiente dos sítios adsorventes. Assim, embora o TiO_2 contribua para um efeito fotocatalítico superficial discreto, a degradação parcial do corante não foi suficiente para desocupar significativamente os poros internos do monolito. Como consequência, ocorre um acúmulo residual de AM no interior da estrutura, reduzindo progressivamente a eficiência adsortiva do material nos ciclos subsequentes. O aumento do teor de TiO_2 deveria melhorar o processo de remoção; entretanto, a razão de isto não ocorrer pode estar relacionada à baixa acessibilidade da radiação às regiões internas do monolito e à transferência de massa para seu interior.

Os resultados indicam que os compósitos apresentam atividade fotocatalítica, ainda que o sistema apresente limitações difusionais que podem ser superadas com agitação mais intensa em processos por batelada ou em fluxo contínuo, para favorecer o transporte de massa e aumentar o contato entre o corante e os sítios fotocatalíticos ativos.

A Figura 33 apresenta os espectros na região do UV-Vis para a solução aquosa do corante Rodamina B, que apresenta uma banda de absorção característica em 554 nm, associada à transição eletrônica $\pi-\pi^*$ do sistema aromático conjugado do anel xantênico, responsável pela absorção intensa na região do visível.

No primeiro ciclo, todos os monolitos promoveram redução da absorbância em relação ao controle, indicando eficiência adsortiva semelhante entre o MAC puro e os compósitos contendo TiO_2 . O MAC apresentou queda contínua desde o primeiro ciclo, enquanto os monolitos contendo TiO_2 mantiveram valores mais próximos entre o primeiro e o segundo ciclo, mas sofreram redução expressiva a partir do terceiro ciclo.

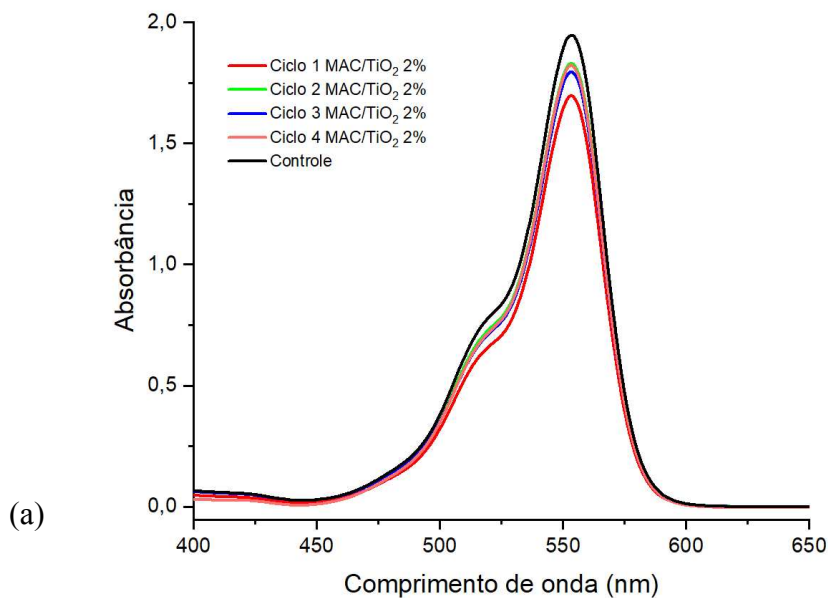
Figura 33. Ensaios de fotocatalise para o MAC com luz UV após 12 horas de adsorção do RhB no escuro (a) espectros de absorção na região do UV/Vis e (b) imagens dos monolitos a cada ciclo de iluminação



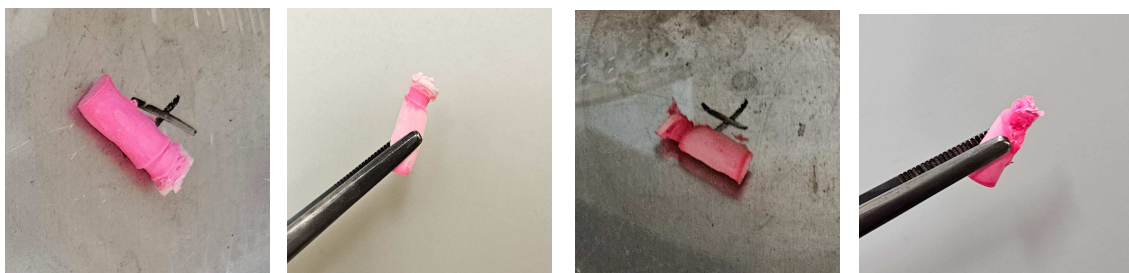
Fonte: o autor

Esse comportamento sugere que a adsorção da Rhodamina ocorre principalmente nos ciclos iniciais, com possível ocupação parcial dos sítios adsorventes e regeneração incompleta após as etapas de fotocatalise, assim como o azul de metileno, embora menos expressiva. As Figuras 34, 35 e 36 apresentam os resultados espectrais de UV-Vis para os monolitos compósitos, juntamente com registros fotográficos.

Figura 34. Ensaios de fotocatalise para o MAC/TiO₂ 2% com luz UV após 12 horas de adsorção do RhB no escuro (a) espectros de absorção na região do UV/Vis e (b) imagens dos monolitos a cada ciclo de iluminação



(b)

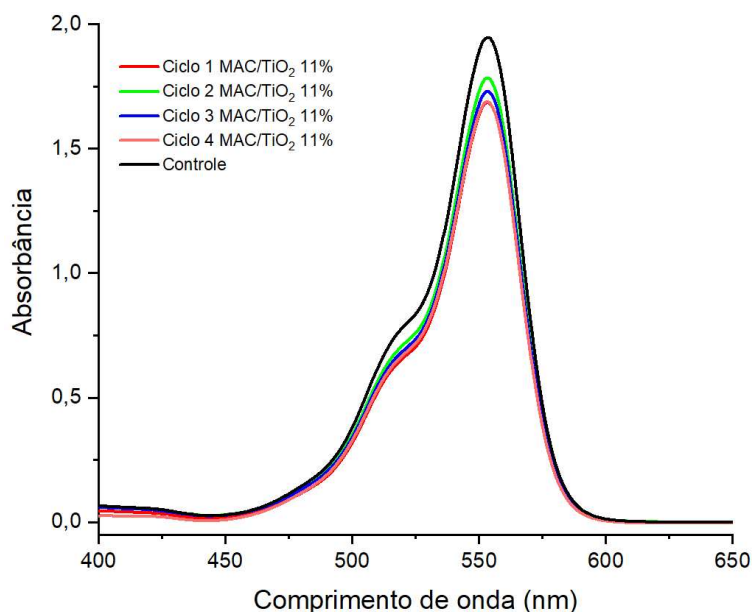


Fonte: o autor

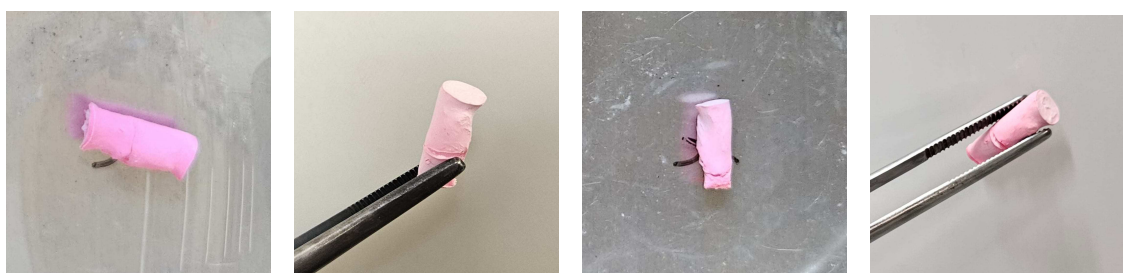
Para o monolito MAC/TiO₂ 2%, nos espectros de UV-vis, observa-se remoção do corante na comparação das soluções a cada ciclo com a solução inicial, entretanto apesar da coloração do monolito indicar esta remoção, também mostra que a quantidade de corante removida é pequena, seja para o monolito sem TiO₂, assim como para os monolitos compósitos. Visualmente, exposição à radiação UV-Vis do corante após o primeiro ciclo de adsorção, remove parcialmente a cor, mostrando que o processo de fotocatalise está ocorrendo.

Nas Figuras 35 e 36, os monolitos compósitos MAC/TiO₂ 11% e MAC/TiO₂ 22% apresentam o mesmo perfil observado para MAC TiO₂ 2%.

Figura 35. Ensaios de fotocatalise para o MAC/TiO₂ 11% com luz UV após 12 horas de adsorção do RhB no escuro (a) espectros de absorção na região do UV/Vis e (b) imagens dos monolitos a cada ciclo de iluminação



(b)

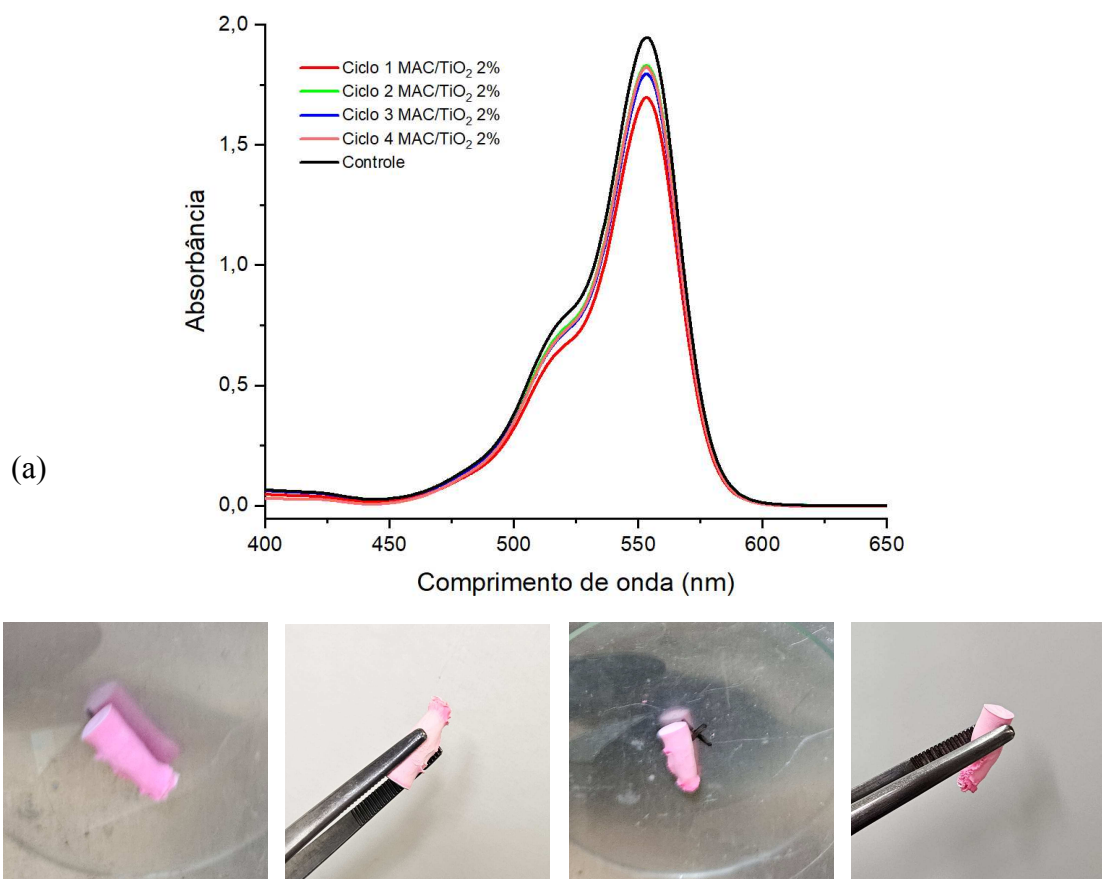


Fonte: o autor

É possível observar que a descoloração do monolito aparentemente é mais efetiva com o aumento do teor de TiO₂.

Para o compósito contendo 22% de TiO₂, os ensaios de reutilização evidenciaram comportamento fotocatalítico semelhante nos ciclos 3 e 4, embora com eficiência inferior à observada no primeiro ciclo. Comportamento semelhante também foi observado para o monolito contendo 11% de TiO₂. Os conjuntos de espectros obtidos indicam a manutenção da assinatura espectral característica da Rodamina B ao longo dos ciclos, com $\lambda_{\text{máx}}$ preservado em aproximadamente 554 nm e perfis espectrais semelhantes, permitindo que as variações de absorbância sejam associadas diretamente às diferenças de concentração residual do corante.

Figura 36. Ensaio de fotocatalise para o MAC/TiO₂ 22% com luz UV após 12 horas de adsorção do RhB no escuro (a) espectros de absorção na região do UV/Vis e (b) imagens dos monolitos a cada ciclo de iluminação



Fonte: o autor

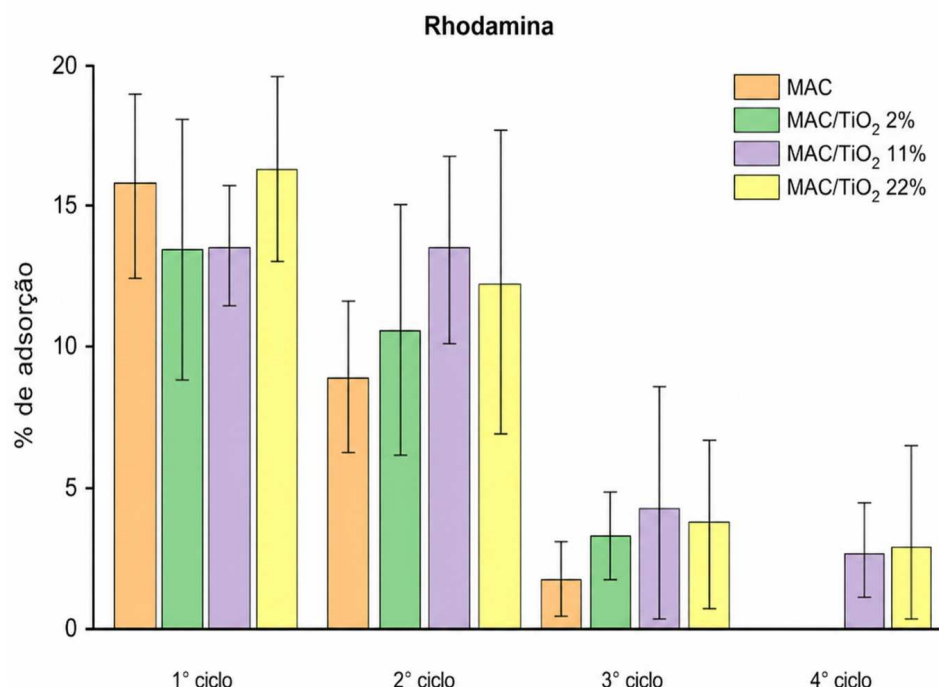
Observa-se maior desempenho no primeiro ciclo, associado à condição inicial dos materiais, em que os sítios adsorventes e fotocatalíticos se encontram totalmente disponíveis. No segundo ciclo, verifica-se redução da eficiência de remoção, especialmente para os materiais contendo 11% e 22% de TiO₂, o que sugere regeneração incompleta da superfície após o processo fotocatalítico. A partir do terceiro ciclo, os resultados tornam-se relativamente estáveis, indicando uma fase inicial de estabilização. A Tabela 11 resume os resultados quantitativos do processo de adsorção/fotocatalise da rodamina B.

Tabela 10 - Porcentagem de remoção de RhB a cada ciclo de adsorção/fotocatálise.

Ciclo	Remoção (%)				experimentos
	MAC	MAC/TiO ₂ 2%	MAC/TiO ₂ 11%	MAC/TiO ₂ 22%	
1	15.50 ± 3.15	13.31 ± 4.44	13.34 ± 1.76	16.12 ± 3.34	n=3
2	8.56 ± 2.46	10.28 ± 4.27	13.14 ± 3.27	11.98 ± 5.12	n=3
3	1.49 ± 1.24	2.82 ± 1.49	4.01 ± 3.78	3.53 ± 2.66	n=3
4	-0.75 ± 3.28	0.38 ± 1.49	2.43 ± 1.61	3.19 ± 2.72	n=3

Os resultados obtidos demonstram que tanto o monolito MAC quanto os compósitos MAC/TiO₂ apresentaram baixa eficiência na remoção da Rodamina B (RhB), com percentuais máximos próximos de 17%, indicando limitada capacidade de adsorção e regeneração fotocatalítica. Em comparação, o azul de metileno (AM) apresentou remoções superiores a 30%. Essa diferença pode ser atribuída às características estruturais dos corantes: o AM possui menor tamanho molecular e maior planaridade, favorecendo sua difusão e interação com os sítios ativos do material, enquanto a RhB apresenta estrutura mais volumosa, dificultando o acesso aos poros do monolito e reduzindo sua adsorção. Além disso, a RhB tende à agregação em solução e apresenta menor afinidade com superfícies carbonáceas em pH próximo da neutralidade, contribuindo para os menores percentuais de remoção observados (Foo; Hameed, 2010; Gupta; Suhas, 2009).

Figura 37. Comparação da remoção (%) da RhB para cada monolito em diferentes ciclos.



Fonte: O autor

A maior resposta observada para o azul de metileno pode estar relacionada à maior sensibilidade desse corante aos processos fotoinduzidos. Blažeka et al. (2020), ao compararem a fotodegradação do azul de metileno e da rodamina B utilizando nanopartículas de ZnO sob irradiação UV, observaram que a taxa de fotodegradação do azul de metileno foi cerca de 40% maior em relação à rodamina B. Os autores também destacam que o azul de metileno apresenta absorção mais intensa na região do UV do que a rodamina B, o que influencia a propagação da luz no meio e a eficiência do processo fotocatalítico.

A falta de efetividade do processo para ciclos maiores, para o AM e para a Rhb, a absorção da radiação pelas moléculas do corante e por seus subprodutos de degradação podem reduzir a intensidade de luz disponível para a geração de pares elétron/lacuna no fotocatalisador, enquanto os subprodutos formados próximos à superfície ativa podem consumir espécies reativas, diminuindo sua disponibilidade para a degradação do corante. Assim, no presente sistema, é possível que a elevada fotossensibilidade do azul de metileno, associada à formação de intermediários ou resíduos de oxidação durante os ciclos

fotocatalíticos, tenha influenciado a eficiência dos monolitos contendo TiO_2 na remoção desse corante, especialmente em condições de uso contínuo.

A Figura 38 mostra a distribuição da Rodamina adsorvida nos monolitos após os ciclos de adsorção/fotocatálise. Da mesma forma que foi avaliado para o AM, e agora para a RhB, corte transversal foi importante avaliar: i) a adsorção superficial dos corantes e ii) a capacidade migração do corante para o interior do monolito.

Figura 38. Distribuição da RhB adsorvido nos monolitos após os ciclos de adsorção/fotocatálise.



Fonte: o autor

Observa-se redução da coloração na superfície externa dos monolitos após o processo fotocatalítico, indicando degradação parcial da Rodamina B adsorvida pela ação do TiO_2 sob irradiação. Entretanto, a menor intensidade de coloração nas regiões internas, em comparação ao azul de metileno, sugere menor difusão e adsorção da Rodamina B no interior da estrutura porosa, permanecendo principalmente próxima à interface superficial. Esse comportamento indica que a fotodegradação ocorre predominantemente na superfície exposta à radiação, devido à limitada penetração da luz e às restrições difusionais no interior do monolito.

Além disso, os baixos percentuais de remoção indicam regeneração limitada dos sítios adsorventes ao longo dos ciclos, o que favorece o acúmulo residual de corante e a redução da eficiência do material. Embora o aumento do teor de TiO_2 contribua para a atividade fotocatalítica, sua ação foi limitada pela baixa acessibilidade da radiação e pela transferência de massa no interior da estrutura. Assim, os compósitos apresentam atividade fotocatalítica discreta, ainda limitada por efeitos difusionais.

De forma geral, os resultados obtidos demonstram que a imobilização de TiO_2 em monolitos de acetato de celulose foi bem-sucedida fato corroborado nas curvas termogravimétricas dos monolitos estudados, permitindo a obtenção de materiais híbridos com características adsorventes e fotocatalíticas. A incorporação do TiO_2 promoveu modificações estruturais e contribuiu para a manutenção da capacidade de remoção dos

corantes ao longo dos ciclos, evidenciando o efeito da fotocatalise na regeneração parcial dos sítios ativos. Além disso, a combinação entre a matriz polimérica renovável, a estrutura hierarquicamente porosa e a possibilidade de reutilização reforça o potencial dos compósitos para aplicação em processos de tratamento de efluentes contendo corantes.

5. CONCLUSÃO

Neste trabalho, foram produzidos com sucesso monolitos hierarquicamente porosos de acetato de celulose (MAC), puros e funcionalizados com TiO_2 , utilizando a técnica de separação de fases induzida por não solvente, empregando DMF como solvente e 1-octanol como não solvente. A metodologia mostrou-se eficiente para a obtenção de materiais monolíticos com elevada porosidade e estrutura contínua, confirmando a viabilidade da rota de preparação desses materiais a temperaturas ambiente.

As caracterizações físico-químicas demonstraram que a incorporação do TiO_2 ocorreu de forma eficaz, preservando as características estruturais do acetato de celulose e promovendo modificações significativas na morfologia e nas propriedades texturais dos monolitos. As análises de FTIR confirmaram a integridade química da matriz polimérica, enquanto MEV/EDS evidenciaram a presença da fase inorgânica distribuída na estrutura dos compósitos. Destaca-se a amostra MAC/ TiO_2 11%, que apresentou distribuição mais homogênea do TiO_2 , indicando maior equilíbrio entre a incorporação da fase fotocatalítica e a organização estrutural do material.

Os resultados de área superficial e porosidade evidenciaram que o TiO_2 atuou não apenas como agente fotocatalítico, mas também como modificador estrutural da rede porosa, influenciando diretamente a acessibilidade aos sítios ativos e o transporte de massa. Essa característica é particularmente relevante para aplicações em processos de adsorção e fotocatalise heterogênea.

Nos ensaios de remoção de corantes, os monolitos apresentaram capacidade de adsorção para azul de metileno e Rodamina B, com desempenho superior para o azul de metileno, associado ao menor tamanho molecular e maior difusão do corante na estrutura porosa. Os estudos cinéticos para o AM indicaram interação efetiva entre o corante e os grupos funcionais presentes na matriz de acetato de celulose, evidenciando o potencial adsorvente dos materiais obtidos.

Além disso, os compósitos contendo TiO_2 apresentaram maior estabilidade da capacidade de remoção ao longo dos ciclos de reutilização em comparação ao monolito puro,

evidenciando a contribuição da fotocatalise na regeneração parcial dos sítios adsorventes. Apesar das limitações difusionais observadas no interior da estrutura, a incorporação do TiO_2 promoveu efeito fotocatalítico perceptível, favorecendo a degradação parcial dos corantes adsorvidos e contribuindo para o potencial de reutilização dos monolitos. Os resultados também indicam a necessidade de otimizar o transporte de massa no sistema, por meio de maior agitação ou aplicação em sistemas de fluxo contínuo, visando aumentar a eficiência dos processos de adsorção e fotocatalise.

Como perspectivas futuras, destacam-se a otimização da dispersão do TiO_2 na matriz polimérica e a modificação química do acetato de celulose para aumentar seu caráter hidrofílico, buscando melhorar a interação com corantes catiônicos. Adicionalmente, estudos envolvendo a influência do pH poderão contribuir para a ampliação da eficiência de remoção dos materiais desenvolvidos.

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABDEL-FATAH, A. S. et al. Anatase-cellulose acetate for reinforced desalination membrane with antibacterial properties. *BMC Chemistry*, v. 17, artigo 112, 2023. DOI: 10.1186/s13065-023-01013-1.

ABEDINI, R.; MOUSAVI, S. M.; AMINZADEH, R. A novel cellulose acetate (CA) membrane using TiO₂ nanoparticles: preparation, characterization and permeation study. *Desalination*, v. 277, n. 1-3, p. 40-45, 2011. DOI: 10.1016/j.desal.2011.03.089.

ALI, Hajer A.; HAMEED, Nahida J. The study of the particle size effect on the physical properties of TiO₂/cellulose acetate composite films. *Journal of the Mechanical Behavior of Materials*, v. 31, n. 1, p. 150-159, 2022. DOI: 10.1515/jmbm-2022-0019.

AN, Y.; LU, J.; WANG, L.; YAN, Z.; WANG, W.; LIU, M.; FEI, P. Hydrophobic modification of cellulose acetate and its application in the field of water treatment: a review. *Molecules*, v. 29, n. 21, art. 5127, 2024. DOI: 10.3390/molecules29215127.

ARECHE, F. O.; MAMANI, C. M. C.; CÁRDENAS, J. A. L.; SUMARRIVA-BUSTINZA, L. A.; PASTRANA, P. A. P.; PORRAS-ROQUE, M. S.; HUAYAPA, M. A. C.; ZEA, C. Y. H.; RIOS, O. G. V.; MONTES, J. E. S.; PAITAN-ANTICONA, E. N.; CHÁVEZ-SUMARRIVA, N. L.; PAUCARMAYTA, A. A. M.; ARAUJO, V. G. S.; PAUCARMAYTA, M. H. M.; CARRASCO, S. M.; YAPIAS, R. J. M.; PARICANAZA-TICONA, D. C. A comprehensive review on monitoring and purification of water through tunable 2D nanomaterials. *Brazilian Journal of Biology*, v. 83, e273843, 2023. DOI: 10.1590/1519-6984.273843.

ARSALAN, Mohd; RHITHUPARNA, D.; KHAN, Mohd Adeel; RAHMAN, Wasi Ur; ALAJMI, Mohamed Fahad; HUSSAIN, Afzal; KOO, Bon-Heun; HALDER, Gopinath. Multifaceted CA@TiO₂ nanocomposite-based thin film composite membrane for advanced separation and environmental detoxification. *Next Materials*, v. 8, art. 100907, 2025. DOI: 10.1016/j.nxmte.2025.100907.

ASGARKHANI, Mohammad Ali Haj; MOUSAVI, Seyed Mahmoud; SALJOUGH, Ehsan. Cellulose acetate butyrate membrane containing TiO₂ nanoparticle: preparation, characterization and permeation study. *Korean Journal of Chemical Engineering*, v. 30, p. 1819-1824, 2013. DOI: 10.1007/s11814-013-0122-8.

ASSIS, A. C. L. de et al. N-acylhydrazone derivative-loaded cellulose acetate films: thermoanalytical, spectroscopic, mechanical and morphological characterization. *Polymers*, v. 13, n. 14, artigo 2345, 2021. DOI: 10.3390/polym13142345.

AZIZ, Tahir; FARID, Adnan; HAQ, Farhana; KIRAN, Manal; ULLAH, Asad; ZHANG, Kai; LI, Chengjun; GHAFAR, Asif; ULLAH, Rashid; FAN, Hongfei. A review on the modification of cellulose and its applications. *Polymers*, v. 14, n. 15, art. 3206, 2022. DOI: 10.3390/polym14153206.

BALDEZ, Eliene E.; ROBAINA, Nicolle F.; CASSELLA, Ricardo J. Study of Rhodamine B retention by polyurethane foam from aqueous medium in presence of sodium dodecylsulfate. *Separation Science and Technology*, v. 44, p. 3128-3149, 2009. DOI: 10.1080/01496390903182396.

BANIASADI, Javad; SHABANI, Zahra; RAZAVI, Seyed Mohammad Reza; SAHEBI, Sepehr. Enhanced performance and fouling resistance of cellulose acetate forward osmosis membrane with the spatial distribution of TiO_2 and Al_2O_3 nanoparticles. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, v. 96, n. 1, 2021. DOI: 10.1002/jctb.6521.

BASHIR, Zunara; LOCK, Serene Sow Mun; HIRA, Noor e; ILYAS, Suhaib Umer; LIM, Lam Ghai; LOCK, Irene Sow Mei; YIIN, Chung Loong; DARBAN, Mehtab Ali. A review on recent advances of cellulose acetate membranes for gas separation. *RSC Advances*, v. 14, p. 19560-19580, 2024. DOI: 10.1039/D4RA01315H.

BISSENOVA, M.; BISSENOVA, A.; ANUARBEKOV, S.; OMAROVA, G.; ANUARBEKOV, D.; ABDRAZAKOV, M.; SERIK, A.; SAKHIYEVA, Z. Hybrid adsorption-photocatalysis composites: a sustainable approach for enhanced water purification. *Journal of Umm Al-Qura University for Applied Sciences*, 2025. DOI: 10.1007/s40243-025-00319-5.

CHAKRABORTY, Bhaswati; RAY, Lalitagauri; BASU, Srabanti. Biochemical degradation of methylene blue using a continuous reactor packed with solid waste by *E. coli* and *Bacillus subtilis* isolated from wetland soil. *Desalination and Water Treatment*, v. 57, n. 30, p. 14077-14082, 2016. DOI: 10.1080/19443994.2015.1063089.

CHEN, Xiaobo; MAO, Samuel S. Titanium dioxide nanomaterials: synthesis, properties, modifications, and applications. *Chemical Reviews*, v. 107, n. 7, p. 2891-2959, 2007. DOI: 10.1021/cr0500535.

CHEN, Yian; XIANG, Zhouyang; WANG, Desheng; KANG, Jian; QI, Haisong. Effective photocatalytic degradation and physical adsorption of methylene blue using cellulose/GO/ TiO_2 hydrogels. *RSC Advances*, v. 10, p. 23936-23943, 2020. DOI: 10.1039/D0RA04509H.

CHENG, Jiaqi; ZHAN, Conghua; WU, Jiahui; CUI, Zhixiang; SI, Junhui; WANG, Qianting; PENG, Xiangfang; TURNG, Lih-Sheng. Highly efficient removal of methylene blue dye from an aqueous solution using cellulose acetate nanofibrous membranes modified by polydopamine. *ACS Omega*, v. 5, n. 10, p. 5389-5400, 2020. DOI: 10.1021/acsomega.9b04425.

DUTTA, Soumi; GUPTA, Bramha; SRIVASTAVA, Suneel Kumar; GUPTA, Ashok Kumar. Recent advances on the removal of dyes from wastewater using various adsorbents: a critical review. *Materials Advances*, v. 2, p. 4497-4531, 2021. DOI: 10.1039/D1MA00354B.

EDGAR, Kevin J. Cellulose esters in drug delivery. *Cellulose*, v. 14, p. 49-64, 2007. DOI: 10.1007/s10570-006-9087-7.

ERDMANN, Robert; KABASCI, Stephan; RADUSCH, Hans-Joachim; WODKE, Thomas. Thermal properties of plasticized cellulose acetate and its β -relaxation phenomenon. *Polymers*, v. 13, n. 9, art. 1356, 2021. DOI: 10.3390/polym13091356.

FERREIRA, Marcos V.; RICCI, Poliana; SOBREIRA, Henrique A.; FARIA, Anizio M.; PANATIERI, Rodrigo B.; SUMERLIN, Brent S.; ASSUNÇÃO, Rosana M. N. Optimization of the heterogeneous synthesis conditions for cellulose tosylation and synthesis of a propargylamine cellulosic derivative. *Polymers*, v. 17, n. 1, art. 58, 2025. DOI: 10.3390/polym17010058.

FONSECA, Wilson T.; SANTOS, Rodrigo F.; ALVES, Janainne N.; RIBEIRO, Sabrina D.; TAKEUCHI, Regina M.; SANTOS, André L.; ASSUNÇÃO, Rosana M. N.; RODRIGUES FILHO, Guimes; MUÑOZ, Rodrigo A. A. Square-wave voltammetry as analytical tool for real-time study of controlled naproxen releasing from cellulose derivative materials. *Electroanalysis*, v. 27, p. 1847-1854, 2015. DOI: 10.1002/elan.201500011.

FOO, K. Y.; HAMEED, B. H. Insights into the modeling of adsorption isotherm systems. *Chemical Engineering Journal*, v. 156, n. 1, p. 2-10, 2010. DOI: 10.1016/j.cej.2009.09.013.
FREITAS, Roberta R. M. de; SENNA, André M.; BOTARO, Vagner R. Influence of degree of substitution on thermal dynamic mechanical and physicochemical properties of cellulose acetate. *Industrial Crops and Products*, v. 109, p. 452-458, 2017. DOI: 10.1016/j.indcrop.2017.08.062.

GAO, Xiufang; KANG, Shuang; XIONG, Rongwei; CHEN, Ming. Environment-friendly removal methods for endocrine disrupting chemicals. *Sustainability*, v. 12, n. 18, art. 7615, 2020. DOI: 10.3390/su12187615.

GEBRU, K. A.; DAS, C. Removal of Pb(II) and Cu(II) ions from wastewater using composite electrospun cellulose acetate/titanium oxide (TiO₂) adsorbent. *Journal of Water Process Engineering*, v. 16, p. 1-13, 2017. DOI: 10.1016/j.jwpe.2016.11.008.

GOSWAMI, Monmi; DAS, Archana Moni. Synthesis and characterization of a biodegradable cellulose acetate-montmorillonite composite for effective adsorption of Eosin Y. *Carbohydrate Polymers*, v. 206, p. 863-872, 2019. DOI: 10.1016/j.carbpol.2018.11.040.

GOU, Jingren; LIU, Wangyu; TANG, Aimin. A novel method to prepare a highly porous separator based on nanocellulose with multi-scale pore structures and its application for rechargeable lithium ion batteries. *Journal of Membrane Science*, v. 639, art. 119750, 2021. DOI: 10.1016/j.memsci.2021.119750.

GREGG, S. J.; SING, K. S. W. Adsorption, surface area and porosity. 2. ed. London: Academic Press, 1982.
GRGUREVIĆ, K.; NIKOLIĆ, M. M.; KUČIĆ GRGIĆ, D.; BULATOVIĆ, V. O. Thermal, mechanical, and barrier properties of PHBV nanocomposites via TiO₂ incorporation for sustainable food packaging. *Polymers*, v. 18, n. 1, art. 11, 2025. DOI: 10.3390/polym18010011.

GUO, Xuan; WANG, Jianlong. A general kinetic model for adsorption: theoretical analysis and modeling. *Journal of Molecular Liquids*, v. 288, art. 111100, 2019. DOI: 10.1016/j.molliq.2019.111100.

GUPTA, V. K. et al. A review of eco-sustainable techniques for the removal of Rhodamine B dye utilizing biomass residue adsorbents. *Physics and Chemistry of the Earth*, v. 128, art. 103267, 2022.

DOI: 10.1016/j.pce.2022.103267.

GUPTA, V. K.; SUHAS. Application of low-cost adsorbents for dye removal: a review. *Journal of Environmental Management*, v. 90, n. 8, p. 2313-2342, 2009. DOI: 10.1016/j.jenvman.2008.11.017.

HALEEM, Abdul; SHAFIQ, Anum; CHEN, Sheng-Qi; NAZAR, Mudassir. A comprehensive review on adsorption, photocatalytic and chemical degradation of dyes and nitro-compounds over different kinds of porous and composite materials. *Molecules*, v. 28, n. 3, art. 1081, 2023. DOI: 10.3390/molecules28031081.

HAMMING, Lesley M.; QIAO, Rui; MESSERSMITH, Phillip B.; BRINSON, L. Catherine. Effects of dispersion and interfacial modification on the macroscale properties of TiO₂ polymer matrix nanocomposites. *Composites Science and Technology*, v. 69, n. 11-12, p. 1880-1886, 2009. DOI: 10.1016/j.compscitech.2009.04.005.

HINAMOTO, Yusuke; SUGAWARA, Akihito; ASOH, Taka-Aki; NANDI, Mahasweta; UYAMA, Hiroshi. Functionalized cellulose monolith based affinity chromatography columns for efficient separation of protein molecules. *RSC Applied Polymers*, v. 1, p. 82-96, 2023. DOI: 10.1039/D3LP00041A.

HO, Y. S.; MCKAY, G. Pseudo-second order model for sorption processes. *Process Biochemistry*, v. 34, n. 5, p. 451-465, 1999. DOI: 10.1016/S0032-9592(98)00112-5.

HUANG, Lei; YIN, Shuang; GOU, Yuqing; SUN, Fan; FANG, Guilan; WANG, Shuting. Construction of a highly efficient adsorbent for one-step purification of immunoglobulin G from plasma using cellulose-based monolith. *Separation and Purification Technology*, v. 340, art. 126750, 2024. DOI: 10.1016/j.seppur.2024.126750.

HUI, Shu Hui Tang; ZAINI, Muhammad Abbas Ahmad. Isotherm studies of methylene blue adsorption onto potassium salts-modified textile sludge. *Jurnal Teknologi*, v. 74, p. 57-63, 2015. DOI: 10.11113/jt.v74.4699.

ISLAM, Md. Didarul; UDDIN, Foyez Jalal; RASHID, Taslim Ur; SHAHRUZZAMAN, Mohammad. Cellulose acetate-based membrane for wastewater treatment: a state-of-the-art review. *Materials Advances*, v. 4, p. 4054-4102, 2023. DOI: 10.1039/D3MA00255A.

JAIN, Monika; MUDHOO, Ackmez; RAMASAMY, Deepika Lakshmi; NAJAFI, Mahsa; USMAN, Muhammad; ZHU, Runliang; KUMAR, Gopalakrishnan; SHOBANA, Sutha; GARG, Vinod Kumar; SILLANPÄÄ, Mika. Adsorption, degradation, and mineralization of emerging pollutants (pharmaceuticals and agrochemicals) by nanostructures: a comprehensive review. *Environmental Science and Pollution Research*, v. 27, p. 34862-34905, 2020. DOI: 10.1007/s11356-020-09635-x.

JEDVERT, Kerstin; HEINZE, Thomas. Cellulose modification and shaping: a review. *Journal of Polymer Engineering*, v. 37, n. 9, p. 845-860, 2017. DOI: 10.1515/polyeng-2016-0272.

JIN, Xiujuan; XU, Jing; WANG, Xianfu; XIE, Zhong; LIU, Zhe; LIANG, Bo; CHEN, Di; SHEN, Guozhen. Flexible TiO₂/cellulose acetate hybrid film as a recyclable photocatalyst. *RSC Advances*, v. 4, p. 12640-12648, 2014. DOI: 10.1039/C3RA47710J.

JO, S.; OH, Y.; PARK, S.; KAN, E.; LEE, S. H. Cellulose/carrageenan/TiO₂ nanocomposite for

adsorption and photodegradation of cationic dye. *Biotechnology and Bioprocess Engineering*, v. 22, n. 6, p. 734–738, 2017. DOI: 10.1007/s12257-017-0267-0.

KANAKARAJU, Devagi; KUTIANG, Feniellia Diwvya anak; JOSEPH, Danielson Ngo; LIM, Ying-Chin; VINCENT, Micky. Ionic liquid-mediated TiO₂/Ag/CA photocatalyst for enhanced water remediation. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, v. 12, n. 5, art. 113186, 2024. DOI: 10.1016/j.jece.2024.113186.

KHAN, I.; SAEED, K.; ZEKER, I.; ZHANG, B.; HENDI, A. H.; AHMAD, A.; AHMAD, S.; ZADA, N.; AHMAD, H.; SHAH, L. A. et al. Review on methylene blue: its properties, uses, toxicity and photodegradation. *Water*, v. 14, n. 2, art. 242, 2022. DOI: 10.3390/w14020242.

KIM, Sungoo; LEE, Dokyung; CHUN, Sang-Jin; SEO, Jin-Ho; LEE, Tai-Ju; GWON, Jaegyoung. Controlling the porous structure of cellulose acetate derived by fatty acid molecules in breath-figure templating. *ACS Omega*, v. 10, n. 50, p. 61751-61761, 2025. DOI: 10.1021/acsomega.5c07946.

KLEMM, Dieter; HEUBLEIN, Brigitte; FINK, Hans-Peter; BOHN, Andreas. Cellulose: fascinating biopolymer and sustainable raw material. *Angewandte Chemie International Edition*, v. 44, n. 22, p. 3358-3393, 2005. DOI: 10.1002/anie.200460587.

KONG, Y.; HAY, J. N. The enthalpy of fusion and degree of crystallinity of polymers as measured by DSC. *European Polymer Journal*, v. 39, n. 8, p. 1721-1727, 2003. DOI: 10.1016/S0014-3057(03)00054-5.

KOUDA, Iman; BEN SEDDIK, Nordin; ERRICH, Abdellah; CHAKIR, Abdennaceur; SGHAIER, Mohamed. Impact of solvent treatment on the adsorption efficiency of crystal violet dye using cellulose acetate-clay composite membranes: experimental and molecular dynamics approaches. *Carbohydrate Polymers*, v. 357, art. 123494, 2025. DOI: 10.1016/j.carbpol.2025.123494.

KRAMAR, Ana; RODRÍGUEZ ORTEGA, Irene; GONZÁLEZ-GAITANO, Gustavo; GONZÁLEZ-BENITO, Javier. Solution casting of cellulose acetate films: influence of surface substrate and humidity on wettability, morphology and optical properties. *Cellulose*, v. 30, p. 2037–2052, 2023. DOI: 10.1007/s10570-022-05026-2.

KUMAR, M.; SINGH, V. P.; BHAT, S. B.; KUMAR, R. Environmental risks of textile dyes and photocatalytic materials for sustainable treatment: current status and future directions. *Discover Environment*, v. 3, art. 132, 2025. DOI: 10.1007/s44274-025-00337-0.

LANDRY, C. J. T.; TEIXEIRA, R.; LONG, T. E. Physical aging of blends of cellulose acetate polymers with dyes and polymeric plasticizers. *Polymer*, v. 42, n. 13, p. 5821-5832, 2001. DOI: 10.1016/S0032-3861(01)00018-0.

LIN, Jing; YE, Wenwen; XIE, Mengnan et al. Environmental impacts and remediation of dye-containing wastewater. *Nature Reviews Earth & Environment*, v. 4, p. 785-802, 2023. DOI: 10.1038/s43017-023-00489-8.

LYU, Yanting; ASOH, Taka-Aki; UYAMA, Hiroshi. Hierarchically porous TiO₂ monolith prepared using a cellulose monolith as a template. *Materials Chemistry Frontiers*, v. 5, p. 3877-3885, 2021.

DOI: 10.1039/D1QM00220A.

MANAMELA, Lebogang; NOMBONA, Nolwazi. Cellulose acetate supported MOF-5/crystalline nanocellulose composite film as an adsorbent material for methylene blue removal from aqueous solutions. *ACS Omega*, v. 9, n. 36, p. 37621-37635, 2024. DOI: 10.1021/acsomega.4c01150.

MANIVANNAN, Bhuvaneshwari; NALLATHAMBI, Gobi; DEVASENA, Thiyagarajan. Alternative methods of monitoring emerging contaminants in water: a review. *Environmental Science: Processes & Impacts*, v. 24, p. 2009-2031, 2022. DOI: 10.1039/D2EM00237J.

MARTINS, Pablo H. S.; BARROS, Maria A.; SILVA, Caroline L.; RICCI, Poliana; CASTILHO, Lais M. B.; SANTOS, Allyson L. R.; RODRIGUES, Hugo S.; ASSUNÇÃO, Rosana M. N.; FARIA, Anizio M. A cellulose monolithic stir bar for sorptive extraction of glycerol from biodiesel. *RSC Advances*, 2024. DOI: 10.1039/D4RA02985B.

METHATEC. Dióxido de titânio P25. [S. l.]: Methatec, s.d. Disponível em: site oficial da Methatec. Acesso em: 03 maio 2026.

MRUTHUNJAYAPPA, Manohara Halanur; SHACHAR, Cliff; IMBAR, Amit; MENASHE, Ofir A.; MAMANE, Hadas. Cellulose acetate and polycaprolactone based photoactive ultrafiltration membrane: a novel approach with UV-switchable photocatalytic activity. *Separation and Purification Technology*, v. 329, art. 125102, 2024. DOI: 10.1016/j.seppur.2023.125102.

MUSAH, Monday; AZEH, Yakubu; MATHEW, John T.; UMAR, Musa T.; ABDULHAMID, Zulaihat; MUHAMMAD, Aishetu I. Adsorption kinetics and isotherm models: a review. *Caliphate Journal of Science and Technology*, v. 4, n. 1, p. 20-26, 2022. DOI: 10.4314/cajost.v4i1.3.

NATIONAL CENTER FOR BIOTECHNOLOGY INFORMATION. PubChem Compound Summary: Titanium dioxide. Bethesda: National Library of Medicine, 2026. Disponível em: <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Titanium-dioxide>. Acesso em: 6 mar. 2026.
NATIONAL INSTITUTE OF STANDARDS AND TECHNOLOGY. NIST Chemistry WebBook, SRD 69. Gaithersburg: National Institute of Standards and Technology, s.d. Disponível em: <https://webbook.nist.gov/chemistry/>. Acesso em: 6 mar. 2026.

NGUYEN, B. C.; NGUYEN, H. T.; HOANG, T. T.; NGUYEN, T. D.; NGUYEN, T. T.; NGUYEN, T. A. Advanced cellulose-based hydrogel TiO₂ catalyst composites for efficient photocatalytic degradation of organic dye methylene blue. *Scientific Reports*, v. 14, art. 11268, 2024. DOI: 10.1038/s41598-024-61724-w.

NOGUEIRA, Raquel Fernandes Pupo; JARDIM, Wilson F. A fotocatalise heterogênea e sua aplicação ambiental. *Química Nova*, v. 21, n. 1, p. 69-72, 1998. DOI: 10.1590/S0100-40421998000100011.

NURCHI, Chiara; BUONVINO, Silvia; ARCIERO, Ilaria; MELINO, Sonia. Sustainable vegetable oil-based biomaterials: synthesis and biomedical applications. *International Journal of Molecular*

Sciences, v. 24, n. 3, art. 2153, 2023. DOI: 10.3390/ijms24032153.

OPREA, Madalina; VOICU, Stefan Ioan. Cellulose acetate-based materials for water treatment in the context of circular economy. *Water*, v. 15, n. 10, art. 1860, 2023. DOI: 10.3390/w15101860.

PUTRI, Khoiria Nur Atika; KEEREERAK, Adisak; CHINPA, Watchanida. Novel cellulose-based biosorbent from lemongrass leaf combined with cellulose acetate for adsorption of crystal violet. *International Journal of Biological Macromolecules*, v. 156, p. 762-772, 2020. DOI: 10.1016/j.ijbiomac.2020.04.100.

RADITOIU, Alina; RADULY, Florentina Monica; GRAPIN, Maria; FIERASCU, Radu Claudiu; NICOLAE, Cristian-Andi; TRICA, Bogdan; RADITOIU, Valentin. A dual-sensitizer strategy for enhanced photocatalysis by coupling perylene tetracarboxylic acid and copper phthalocyanine tetracarboxylic acids on TiO₂. *Materials*, v. 18, n. 20, art. 4715, 2025. DOI: 10.3390/ma18204715.

RAJA, M.; ANGULAKSHMI, N.; THOMAS, S.; KUMAR, T. P.; STEPHAN, A. M. Thin, flexible and thermally stable ceramic membranes as separator for lithium-ion batteries. *Journal of Membrane Science*, v. 471, p. 103-109, 2014. DOI: 10.1016/j.memsci.2014.07.058.

REZABEIGI, Ehsan; WOOD-ADAMS, Paula M.; DREW, Robin A. L. Production of porous polylactic acid monoliths via nonsolvent induced phase separation. *Polymer*, v. 55, n. 26, p. 6743-6753, 2014. DOI: 10.1016/j.polymer.2014.10.063.

RICCI, Poliana; SILVA, Brenda F.; FERREIRA, Marcos V.; SOBREIRA, Henrique A.; SANTOS, Allyson L. R.; FARIA, Anizio M.; ASSUNÇÃO, Rosana M. N. Processing cellulose acetate into hierarchically porous monoliths via thermally impacted nonsolvent-induced phase separation with octanol: application in dye adsorption. *ACS Omega*, v. 11, n. 1, p. 1323-1334, 2025. DOI: 10.1021/acsomega.5c08761.

RODRIGUES FILHO, Guimes; RIBEIRO, Sabrina Dias; MEIRELES, Carla da Silva; SILVA, Leandro Gustavo da; RUGGIERO, Reinaldo; FERREIRA JUNIOR, Moacir Fernandes; CERQUEIRA, Daniel Alves; ASSUNÇÃO, Rosana Maria Nascimento de; ZENI, Mara; POLLETO, Patricia. Release of doxycycline through cellulose acetate symmetric and asymmetric membranes produced from recycled agroindustrial residue: sugarcane bagasse. *Industrial Crops and Products*, v. 33, n. 3, p. 566-571, 2011. DOI: 10.1016/j.indcrop.2010.10.037.

SAAD, Heba E.; MAHMOUD, Ahmed. Coumarin-modified cellulose as an efficient adsorbent for cationic dye removal from aqueous environments: synthesis, characterization, and adsorption performance. *Scientific Reports*, v. 15, art. 32511, 2025. DOI: 10.1038/s41598-025-17789-2.

SATYAM, Satyam; PATRA, Sanjukta. Innovations and challenges in adsorption-based wastewater remediation: a comprehensive review. *Heliyon*, v. 10, art. e29573, 2024. DOI: 10.1016/j.heliyon.2024.e29573.

SHAFIQ, Muhammad; SABIR, Aneela; ISLAM, Atif; KHAN, Shaukat M.; GULL, Nafisa; HUSSAIN, Syed N.; BUTT, Muhammad T. Z. Cellulose acetate based thin film nanocomposite reverse osmosis membrane incorporated with TiO₂ nanoparticles for improved performance. *Carbohydrate Polymers*, v. 186, p. 367-376, 2018. DOI: 10.1016/j.carbpol.2018.01.070.

SHI, X.; ZHANG, X.; MA, L.; XIANG, C.; LI, L. TiO₂-doped chitosan microspheres supported on

cellulose acetate fibers for adsorption and photocatalytic degradation of methyl orange. *Polymers*, v. 11, n. 8, artigo 1293, 2019. DOI: 10.3390/polym11081293.

SIGMA-ALDRICH. Cellulose acetate: average Mn ~50,000 by GPC. St. Louis: Merck/Sigma-Aldrich, s.d. Disponível em: produto 419028. Acesso em: 10 maio 2026.

SILVA, Francielle Batista da; MORAIS JÚNIOR, Wilson Galvão de; SILVA, Cleuzilene Vieira da; VIEIRA, Andressa Tironi; BATISTA, Antônio Carlos Ferreira; FARIA, Anízio Márcio de; ASSUNÇÃO, Rosana Maria Nascimento de. Preparation and characterization of cellulose triacetate as support for Lecitase Ultra immobilization. *Molecules*, v. 22, n. 11, art. 1930, 2017. DOI: 10.3390/molecules22111930.

SILVA, Mônica A.; BELMONTE-RECHE, Efres; AMORIM, Maria T. P. de. Combining experimental data with statistical methods to evaluate hydrolyzed reactive dye removal by α -Fe₂O₃ in a cellulose-based membrane. *Fibers*, v. 9, n. 10, art. 61, 2021. DOI: 10.3390/fib9100061.

SINKO, Christopher M.; YEE, Albert F.; AMIDON, Gordon L. Prediction of physical aging in controlled-release coatings: the application of the relaxation coupling model to glassy cellulose acetate. *Pharmaceutical Research*, v. 8, p. 698-705, 1991. DOI: 10.1023/A:1015837614475.

SKOTNICKI, Marcin; DROGOŃ, Agata; LULEK, Janina; PYDA, Marek. Physical ageing of amorphous poly(lactic acid)-indapamide system studied by differential scanning calorimetry. *Pharmaceutics*, v. 15, n. 9, art. 2341, 2023. DOI: 10.3390/pharmaceutics15092341.

SUN, X.; WANG, K.; SHU, Y.; ZOU, F.; ZHANG, B.; SUN, G.; UYAMA, H.; WANG, X. One-pot route towards active TiO₂ doped hierarchically porous cellulose: highly efficient photocatalysts for methylene blue degradation. *Materials*, v. 10, n. 4, art. 373, 2017. DOI: 10.3390/ma10040373.

TERAMOTO, Yoshikuni; AMA, Shuhei; HIGESHIRO, Toshihiko; NISHIO, Yoshiyuki. Cellulose acetate-graft-poly(hydroxyalkanoate)s: synthesis and dependence of the thermal properties on copolymer composition. *Macromolecular Chemistry and Physics*, v. 205, n. 14, p. 1904-1915, 2004. DOI: 10.1002/macp.200400160.

THOMMES, Matthias; KANEKO, Katsumi; NEIMARK, Alexander V.; OLIVIER, James P.; RODRIGUEZ-REINOSO, Francisco; ROUQUEROL, Jean; SING, Kenneth S. W. Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution: IUPAC Technical Report. *Pure and Applied Chemistry*, v. 87, n. 9-10, p. 1051-1069, 2015. DOI: 10.1515/pac-2014-1117.

TOBALDI, D. M.; PULLAR, R. C.; GIANNAKIS, K.; GOUVEIA, R. F.; SEABRA, M. P.; LABRINCHA, J. A. Fully quantitative X-ray characterisation of Evonik Aeroxide TiO₂ P25®. *Materials Letters*, v. 122, p. 345-347, 2014. DOI: 10.1016/j.matlet.2014.02.055.

VAN DE WITTE, Peter; DIJKSTRA, Pieter J.; VAN DEN BERG, Jan W. A.; FEIJEN, Jan. Phase separation processes in polymer solutions in relation to membrane formation. *Journal of Membrane*

Science, v. 117, n. 1-2, p. 1-31, 1996. DOI: 10.1016/0376-7388(96)00088-9.

VENDITTO, Vincenzo; VAIANO, Vincenzo; SACCO, Olga. Monolithic porous organic polymer-photocatalyst composites for applications in catalysis. *ChemCatChem*, v. 16, e202301118, 2024. DOI: 10.1002/cctc.202301118.

WANG, Guan; ZHANG, Luwei; SUGAWARA, Akihito; UYAMA, Hiroshi. Development of molecularly imprinted cellulose monoliths for the selective separation of shikimic acid in continuous flow systems. *ACS Applied Polymer Materials*, v. 7, p. 9098-9108, 2025. DOI: 10.1021/acsapm.5c01354.

WANG, L. et al. Comparison of nano-particulate TiO₂ prepared from titanium tetrachloride and titanium tetraisopropoxide. *Materials Chemistry and Physics*, v. 133, n. 2-3, p. 607-612, 2012. DOI: 10.1016/j.matchemphys.2012.01.094.

WANG, Xiang; HUANG, Lixin; ZHANG, Caihong; DENG, Yejun; XIE, Pujun; LIU, Lujie; CHENG, Jiang. Research advances in chemical modifications of starch for hydrophobicity and its applications: a review. *Carbohydrate Polymers*, v. 240, art. 116292, 2020. DOI: 10.1016/j.carbpol.2020.116292.

WANG, Yonggui; WANG, Xiaojie; XIE, Yanjun; ZHANG, Kai. Functional nanomaterials through esterification of cellulose: a review of chemistry and application. *Cellulose*, v. 25, p. 3703-3731, 2018. DOI: 10.1007/s10570-018-1830-3.

WEERASINGHE, Manura; JAYATHILAKA, Keshani; VITHANAGE, Meththika. Sensors for detection and monitoring of contaminants in wastewater. *Current Opinion in Environmental Science & Health*, v. 45, art. 100609, 2025. DOI: 10.1016/j.coesh.2025.100609.

WOLFS, J.; SCHEELJE, F. C. M.; MATVEYEVA, O.; MEIER, M. A. R. Determination of the degree of substitution of cellulose esters via ATR-FTIR spectroscopy. *Journal of Polymer Science*, v. 61, n. 21, p. 2697-2707, 2023. DOI: 10.1002/pol.20230220.

XIAO, Yuqin; ZHENG, Mingming; LIU, Zengshe; SHI, Jing; HUANG, Feihe; LUO, Xingguo. Constructing a continuous flow bioreactor based on a hierarchically porous cellulose monolith for ultrafast and nonstop enzymatic esterification/transesterification. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, v. 7, n. 2, p. 2056-2063, 2019. DOI: 10.1021/acssuschemeng.8b04471.

XIN, Yuanrong; FUJIMOTO, Takeshi; UYAMA, Hiroshi. Facile fabrication of polycarbonate monolith by non-solvent induced phase separation method. *Polymer*, v. 53, n. 14, p. 2847-2853, 2012. DOI: 10.1016/j.polymer.2012.04.046.

XIN, Yuanrong; XIONG, Qiancheng; BAI, Qiuhong; MIYAMOTO, Miwa; LI, Cong; SHEN, Yehua; UYAMA, Hiroshi. A hierarchically porous cellulose monolith: a template-free fabricated, morphology-tunable, and easily functionalizable platform. *Carbohydrate Polymers*, v. 157, p. 429-437, 2017. DOI: 10.1016/j.carbpol.2016.10.006.

XIONG, Qiancheng; BAI, Qiuhong; LI, Cong; HE, Yixuan; SHEN, Yehua; UYAMA, Hiroshi. A cellulose acetate/*Amygdalus pedunculata* shell-derived activated carbon composite monolith for phenol adsorption. *RSC Advances*, v. 8, p. 7599-7605, 2018. DOI: 10.1039/C7RA13017A.

YAHYA, N.; AZIZ, F.; JAMALUDIN, N. A.; ABD MUTALIB, M.; ISMAIL, A. F.; SALLEH, W. N. W.; JAAFAR, J.; YUSOF, N.; LUDIN, N. A. A review of integrated photocatalyst adsorbents for

wastewater treatment. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, v. 6, n. 6, p. 7411-7425, 2018. DOI: 10.1016/j.jece.2018.06.051.

YANG, L. et al. Three-dimensional bacterial cellulose/polydopamine/TiO₂ nanocomposite membrane with enhanced adsorption and photocatalytic degradation for dyes under ultraviolet-visible irradiation. *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 562, p. 21–28, 2020. DOI: 10.1016/j.jcis.2019.12.013.

YANG, Xiaowen; ZHAO, Ran; ZHAN, Hong; ZHAO, Hexiang; DUAN, Yingnan; SHEN, Zhurui. Modified titanium dioxide-based photocatalysts for water treatment: mini review. *Environmental Functional Materials*, v. 3, 2024. DOI: 10.1016/j.efmat.2024.07.002.

YE, X.-Y.; SUN, Q.; HUANG, H.-J.; CAO, X.-F.; ZHANG, L.; YUAN, T.-Q. Unveiling the structural characteristics of acetone-insoluble substances in various cellulose diacetate. *Carbohydrate Polymers*, v. 360, artigo 123616, 2025. DOI: 10.1016/j.carbpol.2025.123616.

YEOH, Jia-Zheng; PUNG, Swee-Yong; VADIVELU, Vel Murugan; RAMAKRISHNAN, Sivakumar. Recent advances in the development of effective TiO₂-based photocatalysts immobilized on floating substrates: a mini review. *Environmental Nanotechnology, Monitoring & Management*, v. 22, art. 101021, 2024. DOI: 10.1016/j.enmm.2024.101021.

YIFIRA, Medhanit Tefera; MERSHA, Anteneh Kindu; GEBRESLASSIE, Gebrehiwot; MEKONNEN, Kebede Nigussie. Cellulose-based photocatalytic membranes for dye degradation: a review. *Carbohydrate Polymer Technologies and Applications*, v. 8, art. 100589, 2024. DOI: 10.1016/j.carpta.2024.100589.

YU, Wenfan; LI, Jianchun; LI, Chang; LIU, Wentao; ZHANG, Shifeng. Innovative Ag-AgCl@TiO₂@cellulose nanofiber porous composites with Z-scheme heterojunction for enhanced adsorption and photocatalytic degradation of formaldehyde. *Carbohydrate Polymers*, v. 357, art. 123505, 2025. DOI: 10.1016/j.carbpol.2025.123505.

YUE, Yihang; YUE, Xiaoju; TANG, Xiaofeng; HAN, Lin; WANG, Jinnong; WANG, Shifeng; DU, Chun. Synergistic adsorption and photocatalysis study of TiO₂ and activated carbon composite. *Heliyon*, v. 10, n. 10, art. e30817, 2024. DOI: 10.1016/j.heliyon.2024.e30817.

ZENG, Jian; LIU, Shilin; CAI, Jie; ZHANG, Lina. TiO₂ immobilized in cellulose matrix for photocatalytic degradation of phenol under weak UV light irradiation. *The Journal of Physical Chemistry C*, v. 114, n. 17, p. 7806-7811, 2010. DOI: 10.1021/jp1005617.

ZHANG, Xin; LIU, Pei; DUAN, Yuzhen; JIANG, Mengmeng; ZHANG, Jun; XU, Feng; ZHANG, Yahui. Cellulose acetate monolith with hierarchical micro/nano-porous structure showing superior hydrophobicity for oil/water separation. *Carbohydrate Polymers*, v. 241, art. 116361, 2020. DOI: 10.1016/j.carbpol.2020.116361.