



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
CENTRO DE CIÊNCIAS FÍSICAS E MATEMÁTICAS
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA
CURSO DE QUÍMICA

Amanda Luíza de Campos

Aerogéis Híbridos de Celulose Bacteriana/Organosílica modificados com Azul da Prússia e Oxidocloreto de Bismuto para Purificação Foto-Assistida de Água

Florianópolis
2024

Amanda Luíza de Campos

Aerogéis Híbridos de Celulose Bacteriana/Organosílica modificados com Azul da Prússia e Oxicloreto de Bismuto para Purificação Foto-Assistida de Água

Trabalho de Conclusão de Curso submetido ao curso de Química Bacharelado do Centro de Ciências Físicas e Matemáticas da Universidade Federal de Santa Catarina como requisito parcial para a obtenção do título de Bacharel em Química.

Orientador(a): Prof. Dr. Elias Paiva Ferreira Neto
Coorientador(a): Msc. Leonardo Marchiori

Florianópolis

2024

de Campos, Amanda Luiza de
Aerogéis Híbridos de Celulose Bacteriana/Organosilica
modificados com Azul da Prússia e Oxicloreto de Bismuto
para Purificação Foto-Assistida de Água / Amanda Luiza de
de Campos ; orientador, Elias Paiva Ferreira Neto,
coorientador, Leonardo Marchiori, 2024.
69 p.

Trabalho de Conclusão de Curso (graduação) -
Universidade Federal de Santa Catarina, Centro de Ciências
Físicas e Matemáticas, Graduação em Química - Bacharelado,
Florianópolis, 2024.

Inclui referências.

1. Química - Bacharelado. 2. Processos Oxidativos
Avançados. 3. Aerogéis Híbridos. 4. Azul da Prússia. 5.
Oxicloreto de Bismuto. I. Neto, Elias Paiva Ferreira. II.
Marchiori, Leonardo. III. Universidade Federal de Santa
Catarina. Graduação em Química - Bacharelado. IV. Título.

Amanda Luíza de Campos

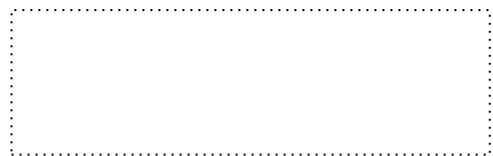
Aerogéis Híbridos de Celulose Bacteriana/Organosílica modificados com Azul da Prússia e Oxidoreto de Bismuto para Purificação Foto-Assistida de Água

Este Trabalho de Conclusão de Curso foi julgado adequado para obtenção do título de bacharel e aprovado em sua forma final pelo Curso de Química.

Florianópolis, 4 de dezembro de 2024.



Coordenação do Curso



Msc. Leonardo Marchiori

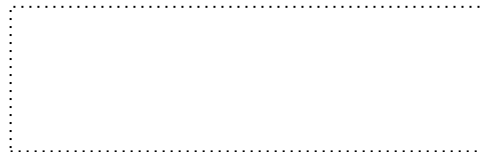
Coorientador

Banca examinadora



Prof. Dr. Elias Paiva Ferreira Neto

Orientador



Prof. Dr. Bruno Szpoganicz

Universidade Federal de Santa Catarina



Dra. Elenice Hass Caetano Lacerda

Universidade Federal de Santa Catarina

Florianópolis, 2024.

*Dedico este trabalho, com todo o amor, aos meus pais, que sempre lutaram
incansavelmente para me ver chegar até aqui.*

AGRADECIMENTOS

A Deus, pela saúde, sabedoria e pela dádiva da vida.

Aos meus pais, Luiz e Fátima, por serem meus guias em cada passo dos meus sonhos e conquistas. Por me ensinarem, com exemplo e amor, que caráter e dignidade estão acima de tudo, e que o respeito ao próximo independe de diferenças físicas, religiosas, crenças ou ideologias. A vocês, que me mostram, dia após dia, que o valor da vida não está apenas em alcançar o topo, mas na jornada que trilhamos para chegar lá, por me ensinarem que a verdadeira vitória está sempre na honestidade e no esforço próprio.

Aos meus irmãos, Victor e Igor, por todo o carinho e pelas distrações que tanto precisei, pelas conversas leves e as incontáveis brincadeiras. Tenho imenso orgulho de ver vocês trilhando seus próprios caminhos, seguindo seus sonhos e fazendo suas escolhas com coragem, sempre buscando o valor da educação e do conhecimento.

À minha avó materna, Maria Julieta (*in memoriam*), que me despertou o amor pela poesia e me abriu as portas da literatura brasileira. Foi ela quem sempre me incentivou a estudar, lembrando que o conhecimento é o legado mais valioso que levamos deste mundo. Sou profundamente grata pelos seis meses que compartilhamos, pelo tempo de qualidade ao seu lado, pelas histórias que me contou e pela sabedoria que me transmitiu, espero alcançar o fim da vida com a mesma lucidez que ela. Suas lições e seu exemplo seguem vivos em mim.

Ao meu companheiro, Rafael, por transformar esses sete anos juntos nos melhores da minha vida. Por tornar os momentos difíceis mais leves, pela sua presença constante, pelo amor, pela resiliência e por me encorajar a enfrentar cada desafio e realizar meus sonhos.

Ao meu querido orientador, Prof. Dr. Elias Paiva Ferreira Neto, pela paciência, pelos preciosos conhecimentos compartilhados, pelos sábios conselhos, pelas inúmeras oportunidades e por sua constante presença ao longo desta jornada. Ao meu coorientador, Leonardo Marchiori, pela ajuda incansável, pelo acolhimento e pelos ensinamentos valiosos que tanto me fizeram crescer.

Aos meus colegas de graduação, Chantal, Diogo, Guilherme, Helena, Larissa, Luísa, Natália, Paulo, Sthephany, Vinicius e Yasmim, pelo imenso apoio e ajuda ao longo desses quatro intensos anos. Agradeço pela companhia e pelos momentos

inesquecíveis que tornaram a jornada mais leve, pela força, pelo incentivo, pelas risadas que compartilhamos e pelo consolo nas horas difíceis.

Agradeço ao Laboratório de Bioinorgânica e Cristalografia (LABINC) e ao Laboratório de Materiais Elétricos (LAMATE), assim como à Dra. Joseane Caroline Bernardes, pelas análises de área superficial e pela realização do processo de secagem supercrítica. À UNESP e ao técnico Rafael R. Domenegueti, pela produção da celulose bacteriana, e ao professor Sidney José Lima Ribeiro, coordenador do Laboratório de Materiais Fotônicos (LaMF). Também expresso minha gratidão ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq, Processo 407414/2023-1), pelo apoio e financiamento desta pesquisa.

Por fim, à Universidade Federal de Santa Catarina e ao Departamento de Química, por ser minha segunda casa ao longo de toda minha trajetória, e a todos os que de alguma forma me ajudaram a concretizar esse sonho.

RESUMO

Este trabalho avaliou a eficiência fotocatalítica de aerogéis híbridos à base de celulose bacteriana/organosílica modificada com Azul da Prússia e BiOCl na degradação de poluente modelo corante Azul de Metileno. Aerogéis híbridos foram sintetizados pelo método sol-gel e processamento de secagem supercrítica, buscando aprimorar as propriedades de fotocatalisadores convencionais e aumentar a eficiência no tratamento de águas. Enquanto a matriz biopolimérica porosa de celulose bacteriana (BC) confere estabilidade mecânica ao material e viabiliza seu uso em condições de fluxo, a camada depositada de aerogel de organosílica adiciona sítios quelantes de etilenodiamina, favorecendo a nucleação e o crescimento das estruturas inorgânicas de Azul da Prússia e BiOCl. A caracterização estrutural por Espectroscopia de Infravermelho e Difração de Raio-X confirmou a incorporação dos fotocatalisadores com cristalinidade e estrutura adequada para fotocatalise. Nas micrografias de MEV, foi observado o crescimento de sílica nas nanofibras da celulose bacteriana, comprovando a efetividade do método sol-gel, entretanto, não foi possível concluir que a incorporação dos fotocatalisadores BiOCl e PB tenha sido eficaz, análises adicionais serão necessárias. Os dados de fisissorção de N₂ (método BET) dos materiais BC/OrgSiO₂/PB indicaram aumento da área superficial e aumento do volume e diminuição no diâmetro dos poros, das quais, resultou em uma melhor atividade fotocatalítica. Nos testes fotocatalíticos, o material BC/OrgSiO₂/BiOCl se destacou pela boa eficiência na remoção fotocatalítica do corante azul de metileno em condição de fluxo, devido à sinergia entre sílica e BiOCl. Dentre os materiais híbridos com Azul da Prússia, o material preparado com concentração de precursor de 0,125 mmol apresentou o melhor desempenho em processo Foto-Fenton em condição de fluxo, demonstrando a importância de uma concentração otimizada. Como perspectivas, sugere-se investigar diferentes condições de pH, tempos de ocorrência, outros contaminantes e aplicações em escala piloto. Este estudo contribui para o avanço no uso de materiais híbridos na fotocatalise, com potencial para soluções sustentáveis no tratamento de águas residuais.

Palavras-chave: Fotocatálise; BiOCl; Azul da Prússia; aerogéis híbridos; celulose bacteriana; purificação de água.

ABSTRACT

This study evaluated the photocatalytic efficiency of hybrid aerogels based on bacterial cellulose/organosilica modified with Prussian Blue and BiOCl for the degradation of the model pollutant methylene blue dye. Hybrid aerogels were synthesized using the sol-gel method and supercritical drying processing, aiming to enhance the properties of conventional photocatalysts and improve water treatment efficiency. While the porous biopolymeric matrix of bacterial cellulose (BC) provides mechanical stability to the material and enables its use under flow conditions, the deposited organosilica aerogel layer adds ethylenediamine chelating sites, favoring the nucleation and growth of Prussian Blue and BiOCl inorganic structures. Structural characterization via Infrared Spectroscopy and X-ray Diffraction confirmed the incorporation of the photocatalysts with suitable crystallinity and structure for photocatalysis. Scanning Electron Microscopy (SEM) micrographs showed the growth of silica on bacterial cellulose nanofibers, demonstrating the effectiveness of the sol-gel method. However, it was not possible to conclude whether the incorporation of BiOCl and Prussian Blue photocatalysts was effective, and additional analyses will be required. Nitrogen physisorption data (BET method) for BC/OrgSiO₂/PB materials indicated an increase in surface area, an increase in pore volume, and a decrease in pore diameter, resulting in improved photocatalytic activity. In photocatalytic tests, the BC/OrgSiO₂/BiOCl material stood out for its good efficiency in the photocatalytic removal of methylene blue dye under flow conditions due to the synergy between silica and BiOCl. Among the hybrid materials containing Prussian Blue, the material prepared with a precursor concentration of 0.125 mmol showed the best performance in the Photo-Fenton process under flow conditions, demonstrating the importance of an optimized concentration. For future perspectives, it is suggested to investigate different pH conditions, reaction times, other contaminants, and pilot-scale applications. This study contributes to the advancement of hybrid materials in photocatalysis, with potential for sustainable solutions in wastewater treatment.

Keywords: Photocatalysis; BiOCl; Prussian Blue; hybrid aerogels; bacterial cellulose; water purification.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Representação das Reações Genéricas dos Processos Oxidativos Avançados (POA's).....	22
Figura 2 – Etapas do Processo Fenton: Oxidação e Regeneração de Íons Ferrosos e Férricos.....	24
Figura 3 - Mecanismo das Reações Químicas no Processo Fenton e Foto-Fenton Assistido por UV.	25
Figura 4 - Processo de Fotocatálise em Semicondutores: Banda de Condução e Banda Valência.....	28
Figura 5 - Esfera de Coordenação do Azul da Prússia.....	29
Figura 6 - Representação dos Orbitais Moleculares dos Estados de Oxidação Fe^{2+} e Fe^{3+}	31
Figura 7 - Representação das células unitárias do Azul da Prússia “solúvel” (a) e “insolúvel” (b).	32
Figura 8 - Representação da Estrutura Cristalina do Óxido de Bismuto ($BiOCl$).	33
Figura 9 - Estrutura química de duas β -D-glucopiranoses ligadas por uma ligação glicídica 1→4.	36
Figura 10 - Estrutura Química do Tetraetilortossilicato (TEOS).....	37
Figura 11 - Reações de Hidrólise e Condensação de Precursores Alcóxidos.	37
Figura 12 - Síntese dos Aerogéis Híbridos de Celulose Bacteriana/Organosílica BC/OrgSiO ₂	42
Figura 13 - Esquema geral representativo da síntese das amostras.....	43
Figura 14- Esquema representativo da síntese das amostras BC/ $BiOCl$	45
Figura 15 - Esquema representativo da síntese das amostras BC/OrgSiO ₂ / $BiOCl$...	46

Figura 16- Sistema em fluxo utilizado para os testes de Foto-Fenton e de Fotocatálise Heterogênea.	47
Figura 17 – Representação do reator utilizado mostrando a disposição dos materiais em relação à janela de vidro.	48
Figura 18 - Sistema em operação sob irradiação UV.	49
Figura 19- Espectros de Infravermelho para diferentes amostras de Azul da Prússia.	51
Figura 20 - Espectros de Infravermelho para as amostras BC, BC/OrgSiO ₂ , BC/BiOCl e BC/OrgSiO ₂ /BiOCl.	52
Figura 21- Difrátogramas de DRX dos materiais BC/OrgSiO ₂ /PB.	53
Figura 22 - Difrátogramas de DRX dos materiais BC/OrgSiO ₂ , BC/OrgSiO ₂ /BiOCl com o respectivo padrão do BiOCl.	54
Figura 23 - Micrografias de MEV na mesma magnitude das membranas híbridas de: a) BC/OrgSiO ₂ b) 0,0625 c) 0,125 d) 0,250 e) 0,500.	55
Figura 24 - Micrografias de MEV para os materiais híbridos, a) BC b) BC/OrgSiO ₂ c) BC/OrgSiO ₂ /BiOCl.	56
Figura 25 - Perfis de otimização de concentração de peróxido de hidrogênio na degradação do Azul de Metileno.	58
Figura 26 – Curva de degradação (fotólise) do azul de metileno em função do tempo de irradiação para fotocatalise.	59
Figura 27 - Curvas de fotodegradação do azul de metileno em função do tempo de irradiação para os materiais BC/OrgSiO ₂ /PB.	60
Figura 28 - Gráficos em barras representando a porcentagem de fotodegradação do azul de metileno dos materiais BC/OrgSiO ₂ /PB.	61

Figura 29 - Curvas de fotodegradação do azul de metileno em função do tempo de irradiação para os materiais modificados com BiOCl.	62
Figura 30 - Gráficos em barras representando a porcentagem de fotodegradação do azul de metileno dos materiais BC, BC/BiOCl e BC/OrgSiO ₂ /BiOCl.....	63

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Diferentes POPs com sua fórmula química e estrutural.	20
Tabela 2 - Nomenclatura e concentração de $\text{Fe}(\text{ClO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ e $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ em mmol de cada amostra de BC/OrgSiO ₂ /PB.....	43
Tabela 3 - Dados de Porosimetria para amostras BC/OrgSiO ₂ e BC/OrgSiO ₂ /PB....	56

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ANVISA	Agência Nacional de Vigilância Sanitária
ATR	Reflexão Total Atenuada (do inglês, <i>Attenuated Total Reflection</i>)
BC	Celulose Bacteriana (do inglês, <i>Bacterial Cellulose</i>)
BET/ BJH	Porosimetria de Nitrogênio
BiOCl	Oxicloreto de Bismuto
CB	Banda de Condução (do inglês, <i>Conduction Band</i>)
CFC	Cúbica de Face Centrada
λ	Comprimento de Onda
COP	Conferência de Partes
DDT	Diclorodifeniltricloroetano
DRX	Difração de Raios X
e^-	Elétron
Eg	Band Gap
e^-/h^+	Par elétron-buraco
eV	Elétron-volt
$h\nu$	Luz
h^+	Buraco
HCH	Hexaclorociclohexano
IUPAC	União Internacional de Química Pura e Aplicada (do inglês, <i>International Union of Pure and Applied Chemistry</i>)
MB	Azul de Metileno (do inglês, <i>Methylene Blue</i>)
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
MoS ₂	Dissulfeto de Molibdênio
\bullet OH	Radical hidroxila
\cdot OR	Íon alcóxido
PB	Azul da Prússia (do inglês, <i>Prussian Blue</i>)
PCBs	Bifenilas Policloradas (do inglês, <i>Polychlorinated Biphenyls</i>)
PCDD	Dibenzo- <i>p</i> -Dioxinas Policloradas (do inglês, <i>Polychlorinated Dibenzo-<i>p</i>-Dioxins</i>)
PeCB	Pentaclorobenzeno
POAs	Processos Oxidativos Avançados

POPs	Poluentes Orgânicos Persistentes
SiO ₂	Dióxido de Silício
TEOS	Tetraetilortossilicato
TiO ₂	Dióxido de Titânio
TMOS	Tetrametilortossilicato
UV	Radiação Ultravioleta
ZnO	Óxido de Zinco

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO.....	16
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	17
2.1	POLUENTES ORGÂNICOS.....	17
2.2	PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS (POAS)	21
2.2.1	Foto-Fenton	24
2.2.2	Fotocatálise Heterogênea.....	27
2.2.3	Azul da Prússia	29
2.2.4	Oxicloreto de Bismuto.....	32
2.3	AEROGÉIS HÍBRIDOS PARA FOTOCATÁLISE.....	34
3	OBJETIVOS	39
3.1	OBJETIVO GERAL	39
3.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	39
4	METODOLOGIA.....	39
4.1	MATERIAIS	39
4.2	INSTRUMENTAÇÃO	40
4.3	SÍNTESE DOS AEROGÉIS HÍBRIDOS DE CELULOSE BACTERIANA/ORGANOSÍLICA	41
4.3.1	Síntese dos Aerogéis Híbridos de Celulose Bacteriana/Organosílica .	41
4.3.2	Síntese de modificação com Azul da Prússia.....	42
4.3.3	Síntese de modificação com Oxicloreto de Bismuto	44
4.4	TESTES FOTOCATALÍTICOS.....	46
4.4.1	Testes de Otimização	46
4.4.2	Foto-Fenton e Fotocatálise Heterogênea	47
4.4.3	Segurança no Laboratório e Tratamento de Resíduos	49
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	50
5.1	ESPECTROSCOPIA VIBRACIONAL DE ABSORÇÃO NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO (ATR).....	50
5.2	DIFRAÇÃO DE RAIOS-X (DRX)	52
5.3	MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV).....	54
5.4	POROSIMETRIA DE NITROGÊNIO (BET E BJH)	56

5.5	ESPECTROFOTOMETRIA DE ABSORÇÃO MOLECULAR NO ULTRAVIOLETA VISÍVEL (UV-VIS).....	57
6	CONCLUSÃO.....	63
7	PERSPECTIVAS	65

1 INTRODUÇÃO

O crescimento populacional e a expansão das atividades industriais geram uma crescente demanda de consumo, o que, por sua vez, acarreta sérios problemas ambientais, como a poluição dos recursos hídricos, do solo e da atmosfera. Entre esses problemas, destaca-se a contaminação das águas por poluentes orgânicos, que afetam tanto o meio ambiente e a vida aquática, quanto o abastecimento de água potável. Dada a persistência desses poluentes, torna-se essencial buscar soluções inovadoras para sua mitigação.

Nesse contexto, os Processos Oxidativos Avançados (POAs) vêm ganhando atenção como alternativas promissoras para a remoção de substâncias orgânicas poluentes. Entre eles, a Fotocatálise e o processo Foto-Fenton são relatados como abordagens eficazes para a purificação de água, principalmente quando aplicados em sistemas de fluxo contínuo. Esses processos, dos quais utilizam fotocatalisadores como o Azul da Prússia e o Oxidocloreto de Bismuto (BiOCl), tornam-se ainda mais eficientes quando combinados com suportes nanoestruturados, como os aerogéis de sílica, pois a aplicação de fotocatalisadores em pó em sistemas de fluxo contínuo apresenta desafios, os quais podem ser superados pelo uso desses materiais. Os aerogéis de sílica, com sua elevada porosidade e ampla área superficial, potencializam a eficiência dos processos, além de oferecerem facilidade de recuperação e reutilização.

Para explorar essas possibilidades, o desenvolvimento de aerogéis híbridos orgânico-inorgânicos baseados em celulose bacteriana utilizando o método sol-gel para a criação de estruturas porosas de alta área superficial, se torna interessante. Esses aerogéis híbridos, compostos por nanoestruturas inorgânicas em suporte polimérico flexível, foram projetados para superar as limitações dos aerogéis inorgânicos, que geralmente apresentam baixa resistência mecânica. Assim, as membranas resultantes oferecem uma combinação vantajosa de praticidade, durabilidade e eficiência, facilitando seu uso em sistemas de tratamento de água em fluxo.

O BiOCl foi escolhido como fotocatalisador devido ao seu elevado potencial fotocatalítico e baixo custo de síntese, o estudo propõe sua combinação com sílica, eliminando a necessidade de etapas complexas e solvotérmicas, aprimorando, assim, suas propriedades fotocatalíticas. O uso do Azul da Prússia nos processos Foto-Fenton se destaca por suas características únicas, que o tornam um

fotocatalisador eficaz. Esse composto, além de catalisar reações redox, é um complexo de Fe(III) que não se dissolve facilmente em solução, evitando a contaminação do meio com íons indesejados. Tal propriedade o torna vantajoso em sistemas de fluxo contínuo, onde a estabilidade e a recuperação do fotocatalisador são essenciais, quando suportado em nanomateriais como aerogéis.

Portanto, este trabalho visa investigar o uso de aerogéis híbridos de celulose bacteriana/organosílica, modificadas com Azul da Prússia e BiOCl, como fotocatalisadores, para a degradação de contaminantes orgânicos. A proposta é avançar no desenvolvimento de materiais eficientes e sustentáveis para o tratamento de água, contribuindo para mitigar os impactos ambientais associados à poluição hídrica.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 POLUENTES ORGÂNICOS

O cenário global em relação à poluição é um tema de grande complexidade. Diversas conferências ambientais internacionais, como a Conferência de Estocolmo em 1972 e a Eco-92, realizada no Brasil, têm reunido periodicamente especialistas e representantes de nações para formular acordos e estratégias voltadas à redução da poluição atmosférica, do solo e dos oceanos [1]. Esses desafios ambientais decorrem amplamente do desenvolvimento industrial, agrícola e de outras atividades humanas, que, ao demandarem quantidades crescentes de recursos hídricos, representam desafios significativamente para a poluição da água, configurando um problema global enfrentado por populações em diferentes regiões do mundo [2].

Há mais de quarenta anos, a bióloga e escritora norte-americana Rachel Carson, autora da obra "*Primavera Silenciosa*", publicada em 1962, ressaltou sobre os riscos do diclorodifeniltricloroetano, conhecido como DDT, e de outros Poluentes Orgânicos Persistentes (POP's). Em sua obra, Carson revela como o uso desses compostos químicos, amplamente empregados na agricultura e em programas de controle de pragas, contamina o solo, a água e até a cadeia alimentar, impactando diversas espécies e ecossistemas inteiros. Ela destaca episódios de mortalidade em massa de aves, peixes e outros animais, decorrentes da exposição a resíduos tóxicos dos pesticidas, lançando um alerta global sobre a destruição silenciosa que tais substâncias provocam na natureza. O título "*Primavera Silenciosa*" faz alusão a

estação do ano em que não se ouviriam mais os animais da vida silvestre, simbolizando a gravidade da perda ambiental [1,3].

Os POPs são compostos químicos altamente tóxicos que, devido às atividades humanas, como o uso de pesticidas, corantes e resíduos industriais, acumulam-se no ambiente de forma persistente. Essas substâncias estão frequentemente presentes em águas residuais, representando uma forma significativa de poluição associada à demanda de consumo humano, e podem permanecer no meio ambiente por longos períodos [1]. A exposição aos POPs pode causar graves efeitos à saúde, incluindo o desenvolvimento de certos tipos de câncer, malformações congênitas, disfunções nos sistemas imunológicos e reprodutivos, maior suscetibilidade a doenças e comprometimento das funções cognitivas. Estudos recentes também evidenciam sua relação com doenças metabólicas, como diabetes tipo 2 e obesidade, além de sua elevada capacidade de interferir na reprodução e promover processos carcinogênicos [1,4].

Além disso, os processos de bioacumulação desses compostos potencializam seus efeitos tóxicos, que podem se manifestar de forma crônica ou aguda em organismos, incluindo humanos. Devido à sua elevada lipofilicidade, os POPs tendem a se acumular em tecidos adiposos, o que os torna particularmente perigosos quando ingeridos pela dieta, especialmente por meio do consumo de peixes gordurosos, carnes e produtos lácteos. Além disso, um outro fator a ser considerado é que esses compostos apresentam grande resistência à degradação no meio ambiente [5].

Entre os POPs mais perigosos presentes no ambiente estão as dioxinas, os furanos, as bifenilas policloradas (PCBs) e os pesticidas organoclorados. Esses produtos são amplamente gerados por atividades industriais e apresentam grande potencial para serem bioacumuláveis em organismos aquáticos. Os PCBs, por exemplo, são usados na indústria como fluidos dielétricos e refrigerantes em transformadores, capacitores elétricos, aditivos em tintas, papel carbono e plásticos. São tóxicos para peixes, causando falhas na desova até mesmo em doses mais baixas, além de falhas reprodutivas e supressão do sistema imunológico em animais selvagens, como focas e em pequenos mamíferos semiaquáticos, como as lontras e os furões [6]. Em seres humanos, os efeitos podem estar associados à pigmentação das unhas, membranas mucosas, inchaço das pálpebras, fadiga, náusea e vômito [5,7]. Dentre os compostos incluídos, os organoclorados são considerados os mais perigosos para a saúde. São geralmente responsáveis por doenças resultantes de

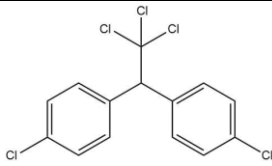
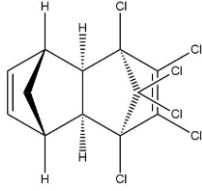
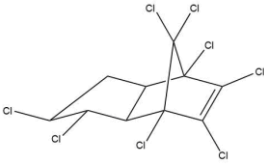
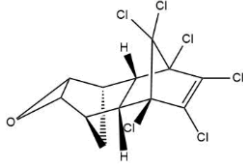
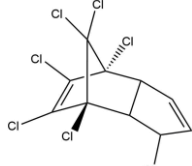
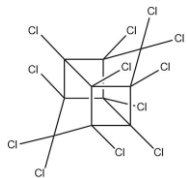
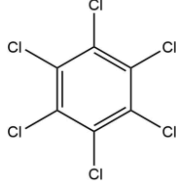
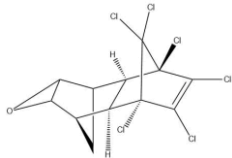
alterações endócrinas e possuem alto potencial cancerígeno, estando diretamente associados ao câncer de mama. Além disso, são tóxicos e afetam a capacidade reprodutiva, podendo causar malformações em embriões e fetos [5,7].

Por esses motivos, em 1985, a Portaria nº 329, de 2 de setembro de 1985, do Ministério da Agricultura, proibiu a distribuição, o uso e a distribuição de agrotóxicos organoclorados destinados à agricultura em todo o território nacional. Entretanto, alguns dos produtos listados, como o DDT, ainda pode ser utilizado como produtos para controle de pragas em campanhas de saúde pública ou na agricultura, em situações emergenciais. Após a proibição, ainda houve falta de medidas e procedimentos legais para dar destino adequado a esses produtos. Com isso, em 1989, a Lei Federal nº 9974/ 2000, regulamentada pelo Decreto Federal nº 4.074/2002, representou uma conquista da sociedade no controle dessas substâncias, estabelecendo entre outras disposições, a proibição do registro de produtos com os seguintes critérios: características teratogênicas, carcinogênicas ou mutagênicas, que provoquem distúrbios hormonais e danos ao aparelho reprodutor [7,8] .

Inicialmente, foram listados 12 POPs em 23 de maio de 2001, durante a Convenção de Estocolmo. Esse número foi ampliado em 2009, após a 4ª Conferência das Partes (COP 4), com a inclusão de mais nove substâncias, e em 2011, com a adição do Endossulfam. Posteriormente, na COP 6, em maio de 2013, foi incluído o Hexabromociclododecano. Na COP 7, realizada em maio de 2015, foram acrescentados o Hexaclorobutadieno, o Pentaclorofenol (incluindo seus sais e ésteres) e os Naftalenos Policlorados. [9].

O Aldrin, amplamente utilizado na agricultura nas décadas de 1960 e 1970, funcionava como inseticida neurotóxico contra pragas, assim como o clordano, aplicado em culturas de milho, algodão, frutas e vegetais. O Endrin era especialmente potente em plantações de algodão, tabaco e cereais. O heptacloro foi usado para controlar insetos em plantações e áreas urbanas, incluindo cupins e formigas, enquanto o Mirex teve aplicação mais restrita, sendo destinado ao controle de formigas de fogo em áreas florestais e agrícolas, originárias da América do Sul. O hexaclorobenzeno, por sua vez, foi um fungicida persistente usado em sementes de cereais, e o Dieldrin, empregado no controle de pragas em ambientes agrícolas e domésticos, foi posteriormente restringido devido aos riscos ambientais e à saúde humana [10,11]. Os POPs mencionados estão listados na Tabela 1, acompanhados de suas respectivas estruturas e fórmulas moleculares.

Tabela 1 - Diferentes POPs com sua fórmula química e estrutural.

Pesticidas	Fórmula química	Fórmula estrutural
Diclorodifeniltricloroetano (DDT)	$C_{14}H_9Cl_5$	
Aldrin	$C_{12}H_8Cl_6$	
Clordano	$C_{10}H_6Cl_8$	
Endrin	$C_{12}H_8Cl_6O$	
Heptacloro	$C_{10}H_5Cl_7$	
Mirex	$C_{10}Cl_{12}$	
Hexaclorobenzeno	C_6Cl_6	
Dieldrin	$C_{12}H_8Cl_6O$	

Fonte: Adaptada da referência [5]

Em resposta à crescente necessidade de solucionar problemas relacionados à poluição ambiental, pesquisas voltadas ao desenvolvimento de técnicas de remediação de poluentes têm ganhado destaque. Dentre os vários métodos químicos disponíveis, os chamados Processos Oxidativos Avançados (POAs), são definidos como tecnologias que utilizam radicais hidroxila ($\cdot\text{OH}$) ou outras espécies oxidantes potentes para promover uma série de reações que fragmentam macromoléculas em compostos menores e menos nocivos, ou até mesmo as mineralizam completamente, transformando-as em água e dióxido de carbono, se mostrando uma tecnologia promissora [2,10]. A vantagem não está somente no fato de degradar rapidamente moléculas orgânicas complexas e persistentes, como fármacos, pesticidas e compostos aromáticos, mas também, na redução de subprodutos tóxicos, visto que nos processos tradicionais, como adsorção e filtração podem gerar subprodutos tóxicos que podem ser considerados de tratamento adicional. Outro fator importante está na sua faixa de aplicação, muitos dos POAs são eficazes em uma faixa ampla de pH e temperaturas, o que torna o processo mais flexível e menos dependente de ajustes rigorosos das condições do meio [10,12].

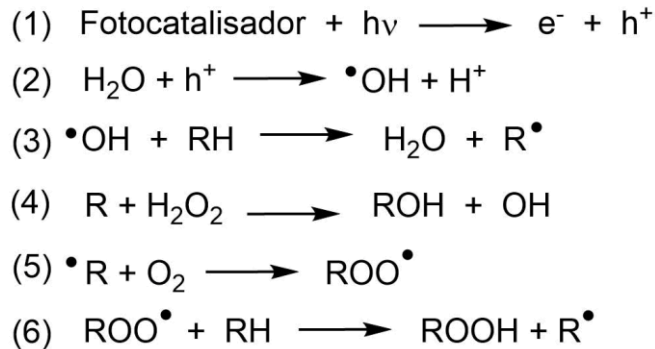
2.2 PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS (POAS)

Os Processos Oxidativos Avançados (POA's) são processos que originam radicais livres, principalmente o radical hidroxila ($\cdot\text{OH}$), que possui alta capacidade oxidante, capaz de degradar eficientemente uma variedade de compostos poluentes. Esses processos têm sido empregados como alternativa no tratamento de águas residuais, respondendo de forma eficaz a complexidade desse processo [13,14]. Esses radicais livres reativos podem ser gerados de diferentes formas, incluindo processos com peróxido de hidrogênio, ozônio, ou ainda, essas reações podem ser induzidas pela luz [14,12].

Os radicais reativos atacam as moléculas orgânicas pela abstração de um próton ou pela adição às duplas ligações. O mecanismo proposto na literatura para a degradação de um composto orgânico se baseia em uma série de reações. Primeiro, o fotocatalisador reage com a radiação ultravioleta e gera pares e^-/h^+ , gerando posteriormente um radical hidroxila. Este radical hidroxila pode reagir com um composto orgânico genérico, formando água e um radical orgânico. Posteriormente, o radical orgânico formado reage com peróxido de hidrogênio presente no meio gerando entre os produtos formados um radical hidroxila, ou ainda, este radical

orgânico pode reagir com O_2 , formando o radical ROO^\bullet , que por sua vez, pode reagir com outra molécula orgânica gerando um outro radical orgânico. As equações (1) a (6) ilustradas na Figura 1 elucidam as reações ocorridas nesse processo [14,15].

Figura 1 - Representação das Reações Genéricas dos Processos Oxidativos Avançados (POA's).



Fonte: Autoria própria (2024).

Diversos Processos Oxidativos Avançados (POAs) podem ser aplicados a questões ambientais, como a radiação UV (H_2O_2 -UV), o processo Fenton, o processo Foto-Fenton (quando realizado na presença de luz), ozônio e processos à base de ozônio (O_3 , O_3 /UV, O_3 / H_2O_2) que em meio aquoso, o ozônio pode decompor-se gerando radicais hidroxila em reações catalisadas por íons metálicos, luz UV ou pH elevado, além da fotocatalise. Em particular, o Foto-Fenton e a Fotocatalise Heterogênea se destacam por seu potencial de resolver tanto a poluição da água quanto a escassez de energia, ao converter energia solar em espécies altamente reativas. Essa abordagem tem sido uma das mais estudadas entre os POAs para o tratamento de águas residuárias [10,11,12].

Além disso, o interesse crescente nos nanomateriais deve-se às propriedades fundamentais da matéria que se transformam em nível nanométrico, revelando características únicas, que podem ser aliados nesses processos. A variação de tamanho é um aspecto atrativo dos nanomateriais, pois influencia diretamente as propriedades químicas, eletrônicas, eletromagnéticas, espectroscópicas, estruturais e termodinâmicas desses sistemas. Essas transformações, tornam-se essenciais para o avanço e a compreensão das aplicações desses materiais em diferentes áreas [16,17,18].

Quando o tamanho físico de uma substância é reduzido para a escala de nanômetros, suas propriedades são alteradas. As nanoestruturas, por exemplo, exibem propriedades mecânicas aprimoradas em comparação com materiais convencionais, como maior dureza, módulo de reforço, resistência à tração, resistência à fadiga, resistência ao desgaste e tenacidade à fratura [19].

Dentre os principais tipos de nanomateriais, destacam-se os à base de carbono, conhecidos por suas propriedades mecânicas e elétricas exclusivas, e os nanomateriais inorgânicos, que incluem metais e óxidos metálicos como nanopartículas de ouro (AuNPs), prata (AgNPs), dióxido de carbono de titânio (TiO_2) e óxido de zinco (ZnO), bem como semicondutores como o silício e cerâmicas [20,21]. Esses materiais desempenham um papel crucial em diversas aplicações, incluindo a fotocatalise, onde os fotocatalisadores em pó, como semicondutores, são utilizados no tratamento de contaminantes. A alta área de superfície desses fotocatalisadores em pó facilita a interação com os contaminantes, permitindo uma melhor degradação eficiente das substâncias sob irradiação luminosa [22,18].

Apesar de suas vantagens, um dos maiores desafios é a dificuldade em separar o catalisador da solução tratada após a reação, o que pode levar a altos custos operacionais e reduzir a viabilidade prática de aplicações em larga escala [23]. Além disso, os fotocatalisadores em pó são propensos à aglomeração, diminuindo assim sua eficiência. Os problemas de separação e aglomeração dificultam a reutilização desses catalisadores, tornando o processo menos sustentável [24].

Para superar essas limitações, a integração de fotocatalisadores suportados em materiais à base de sílica ou carbono tem se destacado como uma solução promissora. A utilização de nanomateriais permite fixar os fotocatalisadores, prevenindo sua aglomeração e facilitando sua recuperação. Um exemplo é a incorporação de nanopartículas de TiO_2 em sílica mesoporosa, formando materiais híbridos que combinam a alta área de superfície do suporte com a atividade fotocatalítica do TiO_2 . Esses fotocatalisadores suportados são mais facilmente separados da solução após a reação, podendo ser recuperados por meio de filtração ou sedimentação simples [23]. Além disso, a inclusão de fotocatalisadores em nanomateriais contribui para melhorar a estabilidade mecânica e a resistência à fotocorrosão, tornando-os mais duráveis e eficazes em aplicações ambientais [24]. Essa abordagem híbrida não apenas aumenta a eficiência fotocatalítica, mas também promove maior sustentabilidade e relação custo-benefício dos processos,

tornando-os viáveis para aplicações industriais em larga escala, como a purificação do ar e o tratamento de águas residuais [21,24,25].

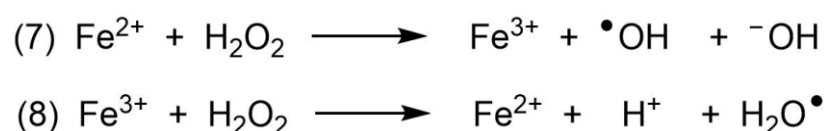
2.2.1 Foto-Fenton

Um dos desafios sobre os métodos tradicionais utilizados, está no fato do elevado custo de reagentes e ao custo operacional. Desse modo, a utilização de catalisadores Fenton, como óxidos de ferro, apresentam ser uma ótima ideia para a remediação de poluentes orgânicos, visto que os resíduos sólidos com alto teor de ferro podem ser excelentes fontes de catalisadores em sistemas heterogêneos, podendo ser reutilizados diminuindo o consumo de sais de ferro. Este método no qual se faz o uso de compostos férricos como catalisadores é denominado processo Fenton [14].

Os radicais podem ser formados utilizando agentes oxidantes, como O₃, peróxido de hidrogênio ou até mesmo a fonte de radiação UV, ou ainda, podem ser gerados pela combinação de todos esses agentes oxidantes, mas, uma outra combinação particularmente interessante é a combinação de peróxido de hidrogênio com íons ferrosos, que chamamos de Reagente Fenton no qual sob a luz UV apresentam significativas vantagens sobre os métodos tradicionalmente conhecidos [15,14]

A geração de radicais hidroxila utilizando Fe²⁺ na presença de peróxido de hidrogênio é um processo bem documentado e amplamente utilizado. Neste processo, o íon ferroso (Fe²⁺) é oxidado ao reagir com o peróxido de hidrogênio, formando íons férricos (Fe³⁺), radicais hidroxila ([•]OH) e hidroxilas (OH⁻). Em seguida, o Fe³⁺ pode ser reduzido a Fe²⁺ ao reagir com o peróxido de hidrogênio, gerando H⁺ e H₂O. As Equações (7) e (8) na Figura 2 ilustram essas reações [15].

Figura 2 – Etapas do Processo Fenton: Oxidação e Regeneração de Íons Ferrosos e Férricos.

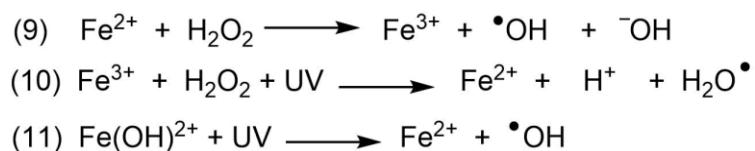


Fonte: Autoria própria (2024).

Apesar de sua eficácia, o processo Fenton apresenta fatores que limitam sua aplicação. Uma das principais restrições é a faixa estreita de pH ideal para sua ocorrência, que precisa estar entre 2,8 e 3,5 para garantir a estabilidade dos íons de ferro e uma produção eficiente de radicais hidroxila. Outros desafios incluem a formação de lodo ferroso, que se refere ao precipitado formado durante a reação de tratamento de águas residuais, resultante da interação entre os íons de ferro (Fe^{2+} ou Fe^{3+}) e os peróxidos, como o peróxido de hidrogênio (H_2O_2), formando subprodutos de hidróxidos de ferro como $\text{Fe}(\text{OH})_2$ ou $\text{Fe}(\text{OH})_3$ no processo Fenton, que exige tratamento e descarte adequado. Outro fator limitante no processo Fenton é a ineficiência no consumo do peróxido de hidrogênio, uma vez que parte dele se decompõe espontaneamente em água e oxigênio, sem gerar radicais hidroxila reduzindo a eficiência do processo. Por fim, o processo exige um controle rigoroso dos parâmetros operacionais, como a dosagem dos reagentes, controle de temperatura e manutenção do pH ideal, o que pode complicar sua viabilidade em sistemas contínuos e de grande escala [13,16].

Uma forma viável de contornar essas limitações do processo Fenton é a introdução de luz UV-visível, conhecida como processo Foto-Fenton. Esse método aumenta a regeneração contínua dos íons ferrosos (Fe^{2+}) e férricos (Fe^{3+}), ampliando a faixa de pH em que o processo pode operar. A presença de luz permite ao Fe^{3+} absorver a energia luminosa e gerar radicais hidroxila ($\bullet\text{OH}$) de maneira mais direta, o que aumenta significativamente a produção desses radicais, como ilustra as equações (9) (10) e (11) na Figura 3. Como resultado, há uma degradação mais rápida e completa das substâncias poluentes. Além disso, o Foto-Fenton reduz a formação de lodo férrico (Fe^{3+}) em comparação ao processo Fenton convencional, uma vez que a regeneração contínua dos íons ferro promove seu uso mais eficiente, minimizando a produção de resíduos [16,13,26].

Figura 3 - Mecanismo das Reações Químicas no Processo Fenton e Foto-Fenton Assistido por UV.



Fonte: Adaptada da referência [17]

O processo Foto-Fenton homogêneo apresenta vantagens significativas, como o alto poder oxidante dos radicais hidroxila e sua aplicação relativamente simples. Contudo, possui limitações importantes, como a necessidade de operar em pH ácido (em torno de 3), o que demanda ajustes e aumenta os custos operacionais, além da geração de lodo ferroso como já comentado e do elevado consumo de reagentes[13,14].

Por outro lado, o Foto-Fenton heterogêneo surge como uma alternativa interessante do ponto de vista operacional, superando essas limitações. Nesse processo, o ferro está fixado no catalisador sólido, o que reduz a geração de resíduos, simplificando o manejo do lodo. Além disso, atua em uma faixa mais ampla de pH, funcionando em condições mais próximas da neutralidade, minimizando a necessidade de ajustes ácidos. Outra vantagem é a possibilidade de recuperação e reutilização dos catalisadores sólidos, diminuindo os custos a longo prazo. Por fim, apresenta maior estabilidade, pois reduz a perda de eficiência causada pela precipitação de ferro em altas concentrações [15,16].

Considerando as inúmeras vantagens já mencionadas acima e o interesse em empregar os POA's, especificamente o tipo Foto-Fenton heterogêneo, para remediar poluentes orgânicos, torna-se essencial o uso de catalisadores Fenton heterogêneos. Nesse contexto, propõe-se a adoção do composto de coordenação Azul da Prússia como catalisador Foto-Fenton, pois o Azul da Prússia pode atuar como fotocalisador de ativação da molécula de H_2O_2 para formação de radicais hidroxila, promovendo chamado processo Foto-Fenton [16,27].

O conhecimento da microestrutura do Azul da Prússia (PB) é essencial para compreensão dos efeitos dos cátions nas reações de Foto-Fenton. A interação entre o PB e o H_2O_2 pode levar à degradação de poluentes orgânicos, e essa taxa de degradação é fortemente influenciada pela presença de íons de metais alcalinos. Esses íons afetam a mobilidade dos elétrons e a formação de radicais livres, alterando assim a dinâmica da reação e impactando sua eficiência na decomposição de contaminantes. Como já relatado, a utilização de íons K^+ promovem o processo Foto-Fenton, enquanto outros cátions como sódio, rubídio e cézio diminuem o processo, isso se deve ao movimento dos cátions no canal do Azul da Prússia que determina a taxa de transferência de elétrons, pois os cátions se movimentam para dentro ou para fora desses canais para manter a eletroneutralidade quando as reações de transferência de elétrons ocorrem. Esta eletroneutralidade se refere ao equilíbrio de

carga que é mantido durante as reações de transferência de elétrons. Quando um elétron é transferido, a carga no material pode se alterar. Para manter esse equilíbrio de cargas (ou eletroneutralidade), os cátions presentes no Azul da Prússia se movem para dentro ou para fora dos canais da estrutura. Esse movimento de cátions é essencial para que as reações de Foto-Fenton ocorram eficientemente, pois ele facilita a transferência de elétrons, dependendo do tipo de cátion envolvido [16,28].

2.2.2 Fotocatálise Heterogênea

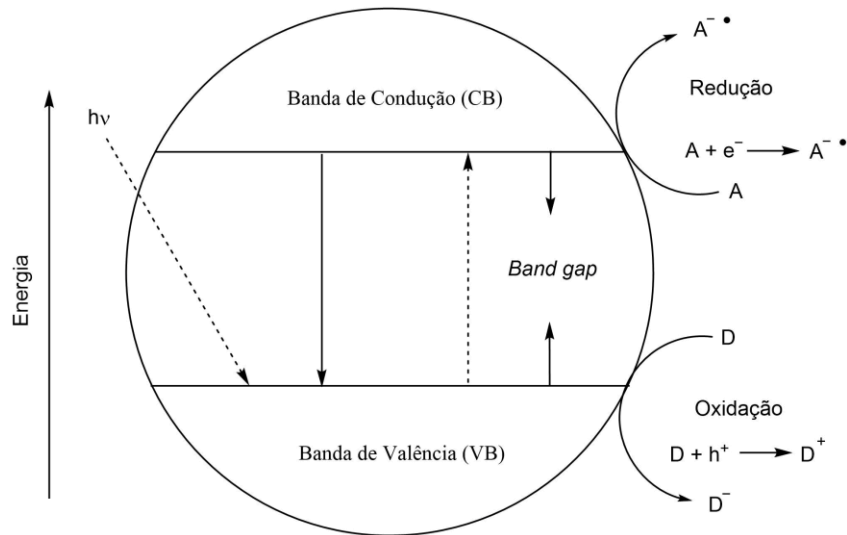
O termo "fotocatálise" foi mencionado pela primeira vez em 1911 em um estudo sobre o efeito do ZnO, mas ganhou destaque quando estudos começaram a relatar a degradação do ácido oxálico sob irradiação luminosa. Ao longo das décadas seguintes, outros cientistas contribuíram com suas pesquisas, como Doodeve e Kitcher, que foram os primeiros a investigar a capacidade do dióxido de titânio (TiO_2) de atuar como fotossensibilizador na degradação de corantes na presença de espécies de oxigênio. Na década de 1970, Teichner demonstrou interesse na tecnologia fotocatalítica de processos de oxidação em que realizou a oxidação parcial de parafinas e olefinas sobre TiO_2 , ao mesmo tempo que Tanaka e Blyholde estudaram a decomposição fotocatalítica do óxido nitroso [29].

Os fotocatalisadores, geralmente materiais semicondutores, possuem grande relevância tecnológica na indústria e na remediação ambiental para este tipo de processo. Essa importância deve-se à sua capacidade de gerar portadores de carga (pares elétron-buraco) quando ativados por uma energia de limite específicas. A combinação vantajosa de estrutura de bandas eletrônicas, propriedades de absorção de luz, características de transporte de carga e tempos de vida dos estados excitados em certos semicondutores permite sua aplicação eficaz como fotocatalisadores. Assim, óxidos metálicos como TiO_2 e ZnO, além de calcogenetos como MoS_2 , e alguns óxidos à base de bismuto, especialmente o BiOCl , amplamente estudados nos últimos anos, têm sido investigados devido às suas propriedades de captura de luz, estrutura de bandas eletrônicas, alta atividade, boa estabilidade, baixo custo e não toxicidade [29,30].

O processo fotocatalítico na presença de um fotocatalisador ocorre quando a energia dos fótons é superior à energia do *band gap* (E_g) do semicondutor em questão, os elétrons na banda de valência (VB) são excitados para a banda de condução (CB), criando pares de elétron-buraco (e^-/h^+). Esses pares desencadeiam

reações de oxidação e redução na superfície do semicondutor, que são fundamentais para a degradação de poluentes, como ilustrado na Figura 4 [31].

Figura 4 - Processo de Fotocatálise em Semicondutores: Banda de Condução e Banda Valência.



Fonte: Adaptado da referência [20].

Na fotocatalise heterogênea, o reagente e o fotocatalisador encontram-se em fases distintas, sendo os calcogenetos e os óxidos de metais de transição exemplos de fotocatalisadores amplamente utilizados [31]. De forma geral, os catalisadores heterogêneos são sólidos que podem estar suspensos ou imobilizados em suportes, como materiais nanoestruturados como já mencionado. A escolha da fotocatalise heterogênea neste trabalho deve-se às limitações associadas aos processos homogêneos, que, embora eficazes em algumas condições, apresentam controles rigorosos que dificultam sua aplicabilidade prática [29,31].

Estudos recentes têm destacado o desenvolvimento de fotocatalisadores capazes de aprimorar o desempenho fotocatalítico, com ênfase em materiais como óxidos, sulfetos, oxissulfetos, nitretos e oxihaleto de bismuto, que se destacam pelas propriedades únicas e pelo potencial em aplicações catalíticas [32]. O fotocatalisador BiOCl, em particular, tem se mostrado eficaz na descoloração de corantes quando exposto à irradiação, com sua atividade fotocatalítica sendo fortemente influenciada pela morfologia e estrutura. Pesquisas indicam que nanomicroesferas de BiOCl

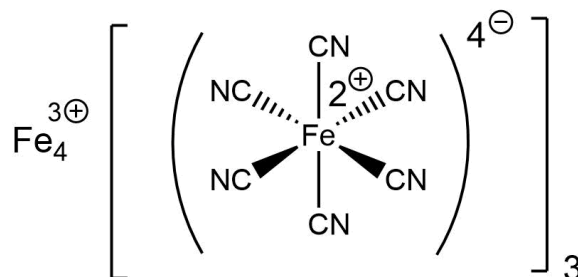
apresentam excelente desempenho sob luz visível, e compósitos à base desse material também têm mostrado boa atividade fotocatalítica [33].

A crescente popularidade do BiOCl se deve à sua síntese simples e de baixo custo. Como já reportado em diversas literaturas, quando combinado com nanomateriais, o BiOCl pode apresentar uma atividade fotocatalítica superior à do TiO₂, sendo eficaz na degradação de poluentes orgânicos, pois pode atuar em uma faixa maior do espectro visível [34,35]. Além disso, investigações sobre a organização de nanoplacas bidimensionais de BiOCl em estruturas tridimensionais, utilizando surfactantes, têm demonstrado um aumento significativo na atividade fotocatalítica para a degradação de corantes [36]. Embora a modulação da morfologia do BiOCl tenha sido amplamente estudada, ainda são poucos os estudos que abordam a manipulação simultânea de sua morfologia e estrutura de bandas, uma área que tem atraído crescente atenção e revela o potencial do BiOCl como candidato promissor para a fotocatalise [34].

2.2.3 Azul da Prússia

O Azul da Prússia foi relatado pela primeira vez em 1781, quando Andreas Ludi o identificou como o primeiro composto de coordenação sintético (Figura 5). No decorrer de seu estudo, Ludi investigou de forma detalhada as propriedades desse composto, bem como sua aplicação histórica como pigmento, o que resultou em um aumento significativo no interesse e na pesquisa contínua sobre o material até os dias atuais [37].

Figura 5 - Esfera de Coordenação do Azul da Prússia.



Fonte: Autoria própria (2024).

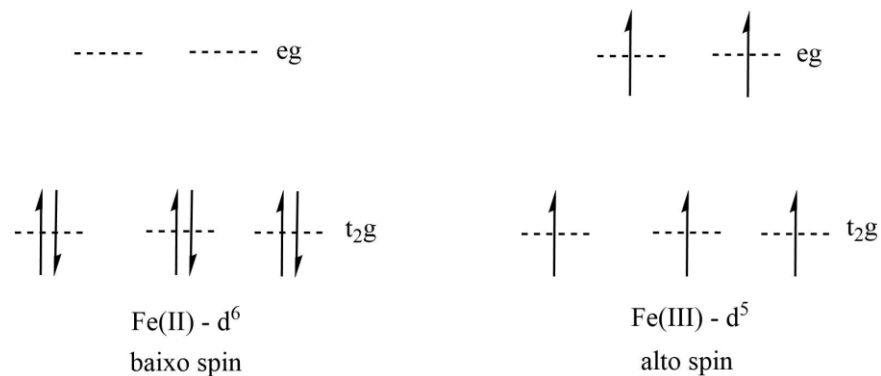
A história do Azul da Prússia, também denominado PB (*Prussian Blue*), remonta a 1704, quando o químico e pintor Heinrich Diesbach, em Berlim, sintetizou acidentalmente o composto enquanto tentava preparar um corante vermelho brilhante

conhecido como “lago carmesim”. Após a obtenção dessa nova tonalidade, Diesbach nomeou-a de “Berliner Blau”, que se traduz como Azul de Berlim em alemão. Ao longo do tempo, outras nomenclaturas foram atribuídas a esse composto, incluindo Azul de Paris e Azul Milori. O Azul da Prússia também chamado de ferrocianeto férrico ou hexacianoferrato (II) de ferro (III) é reconhecido por duas propriedades químicas notáveis: sua coloração intensa, resultante dos estados de oxidação mistos do ferro, e seu caráter zeolítico, que decorre da estrutura aberta de sua rede cristalina, permitindo a captação e retenção de outras moléculas ou íons em suas cavidades. [37,38].

A composição do hexacianoferrato (II) de ferro (III) pode apresentar duas estequiometrias: o Azul da Prússia “solúvel” e o “insolúvel”. Neste contexto, o termo “solúvel” não se refere a uma solubilidade verdadeira, mas apenas à tendência de certas amostras de Azul da Prússia em formar soluções coloidais estáveis. Essa distinção tem sido associada à presença ou ausência de potássio, sendo a fórmula $KFe[Fe(CN)_6]$ representativa do “solúvel” e a fórmula $Fe_4[Fe(CN)_6]_3$ correspondente à forma “insolúvel”. De maneira geral, o Azul da Prússia é, na verdade, altamente insolúvel. As fórmulas químicas do Azul da Prússia “solúvel” e “insolúvel” são, respectivamente, $M^+Fe^{3+}[Fe^{2+}(CN)_6] \cdot nH_2O$, onde M representa um cátion monovalente e n varia de 1 a 5, e $Fe_4^{3+}[Fe^{2+}(CN)_6]_3 \cdot nH_2O$, sendo n que varia de 14 a 16 [37,38].

Através da Difração de Raios X, a estrutura cristalina do Azul da Prússia apresenta átomos de ferro constituindo uma rede Cúbica de Face Centrada (CFC), alternando entre Fe(II) de baixo spin, com configuração d^6 , e Fe(III) de alto spin, com configuração d^5 , como mostra a Figura 6. Os átomos de ferro estão interligados por grupos lineares de cianeto, nos quais os átomos de carbono estão coordenados ao Fe(II), e os átomos de nitrogênio coordenados ao Fe(III) formando uma ligação em ponte Fe(II) - CN - Fe(III). A retroligação nessa ligação em ponte é maior para o Fe(II), que é mais rico em elétrons, resultando em uma maior retroligação entre metal e ligante (M-L). [39,40,41].

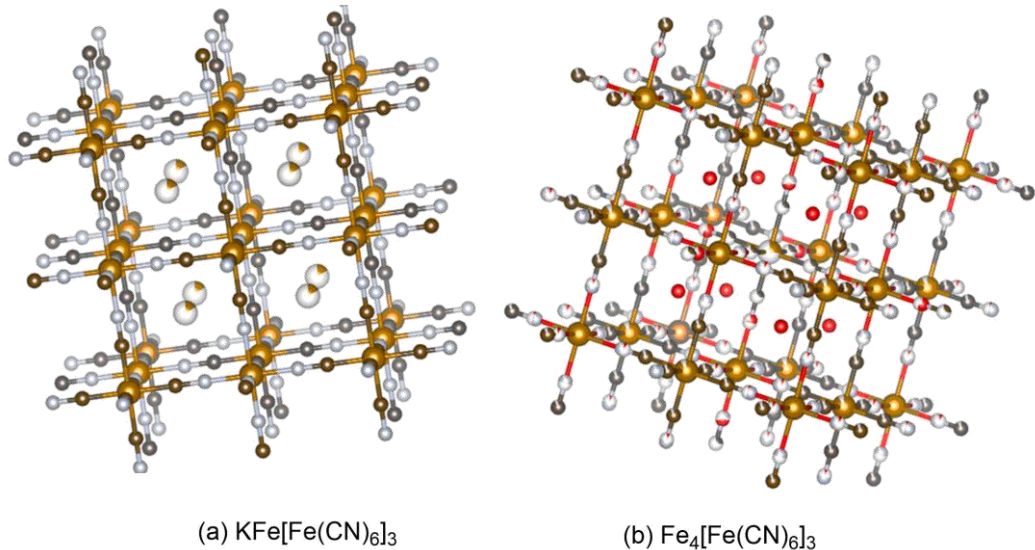
Figura 6 - Representação dos Orbitais Moleculares dos Estados de Oxidação Fe^{2+} e Fe^{3+} .



Fonte: Autoria própria (2024).

Devido à sua estrutura aberta, há a presença de grandes cavidades em seu interior. Os centros das células cúbicas podem ser ocupados por íons ou moléculas de até 182 pm (picômetros) de raio. No Azul da Prússia “solúvel”, metade dessas cavidades é geralmente ocupada por K^+ , e a estrutura corresponde à fórmula apresentada (à esquerda, Figura 7). No caso do Azul da Prússia “insolúvel”, a rede deve ser imperfeita para equilibrar as cargas e corresponder à fórmula; considerando que a proporção de Fe(III) e Fe(II) é de 4:3, um quarto do ferro(II), na forma de $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$, deve estar ausente. As vacâncias são ocupadas por moléculas de água, e a esfera de coordenação em torno dos centros de Fe(III) contém água, com a composição média de $[\text{Fe}(\text{NC})_{4,5} (\text{OH}_2)_{1,5}]$ (à direita, Figura 7) [39].

Figura 7 - Representação das células unitárias do Azul da Prússia “solúvel” (a) e “insolúvel” (b).



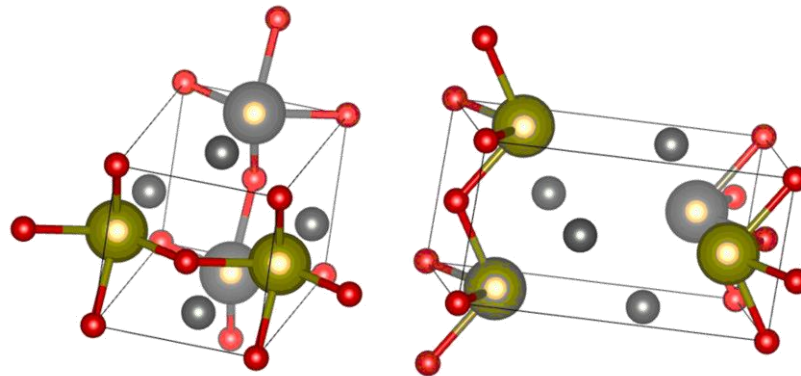
Fonte: Autoria própria (2024).

Dessa forma, a cor azul resulta claramente de uma interação cooperativa dos íons de ferro no Azul da Prússia. A interação eletrônica entre os dois estados de oxidação do ferro e a interação de valência mista são responsáveis pela intensa cor azul do Azul da Prússia, devido à deslocalização parcial dos elétrons de valência. A intensa coloração azul está associada à energia de transferência de elétrons do Fe(II) para o Fe(III) [38,39].

2.2.4 Oxicloreto de Bismuto

O Oxicloreto de Bismuto (BiOCl) é um composto inorgânico que apresenta uma estrutura ortorrômbica com célula unitária tetragonal, composta por seis átomos em sua célula primitiva. Sua estrutura cristalina é formada por camadas de placas $[\text{Bi}_2\text{O}_2]^{2+}$, intercaladas por átomos de cloro. Nas camadas, os átomos de bismuto e oxigênio estão conectados por ligações covalentes, enquanto as interações entre as monocamadas $[\text{Bi}_2\text{O}_2]^{2+}$ e os átomos de cloro são conectadas por forças de Van der Waals, de natureza intermolecular [42]. A estrutura cristalina do BiOCl é ilustrada na Figura 8.

Figura 8 - Representação da Estrutura Cristalina do Óxido de Bismuto (BiOCl).



Fonte: Autoria própria (2024).

O BiOCl é considerado um material promissor para processos fotocatalíticos devido ao seu elevado potencial oxidante. Em geral, semicondutores constituídos por elementos do bloco p exibem atividade fotocatalítica sob luz visível, devido aos seus orbitais p ou orbitais s-p hibridizados. Esses semicondutores, cujas bandas de valência e condução são formadas por esses orbitais, apresentam *band gaps* mais estreitos em comparação com semicondutores constituídos por metais do bloco d. Além disso, esses semicondutores costumam ter estruturas cristalinas em formato de camadas, o que favorece uma maior mobilidade e separação dos portadores de carga e^-/h^+ fotogerados [43].

Devido a essas características, semicondutores baseados em bismuto são considerados promissores como fotocatalisadores, sendo potencialmente ativos sob luz visível. A estrutura eletrônica desses materiais revela que a banda de valência é formada por orbitais híbridos de O 2p e Bi 6s, sendo o orbital 6s responsável pela mobilidade dos portadores de carga fotogerados. Esse orbital disperso contribui para a redução do *band gap*. Como resultado, semicondutores baseados em bismuto geralmente apresentam um *band gap* inferior a 3,0 eV [44]. Além disso, compostos contendo grupos Bi-O despertam interesse devido ao arranjo cristalino em camadas, que gera um campo elétrico interno, favorecendo a separação eficiente dos pares e^-h^+ [45].

Nos últimos dez anos, diversos estudos focados na avaliação da atividade fotocatalítica do BiOCl foram publicados, destacando a síntese de materiais fotoativos capazes de otimizar processos fotocatalíticos de maneira combinada. Entre as abordagens já relatadas para aprimorar o desempenho fotocatalítico do BiOCl,

destaca-se o recobrimento com sílica, a incorporação de nanopartículas e a dopagem com outros compostos, visando aplicações ambientais. Um estudo de 2024 reportou a síntese de materiais em forma de folhas, baseados em BiOCl e BiOI, que apresentaram um potencial promissor para a remoção de NO do ar atmosférico por meio da fotocatalise. Os materiais, sintetizados à temperatura ambiente, exibiram alta porosidade e estrutura nanocristalina em forma de nanoplacas monocristalinas, resultando em uma arquitetura tridimensional porosa. Essa estrutura reduziu a energia da banda de valência (VB) e aumentou a energia da banda de condução (CB), ajustando a diferença entre elas, o *band-gap* para permitir que os compósitos sejam excitados por luz visível [46,47].

Além disso, um outro estudo publicado em 2021 propôs a utilização de materiais baseados em celulose bacteriana como uma alternativa verde para a remoção de poluentes. A celulose bacteriana tem despertado grande interesse devido ao seu fácil cultivo e tem sido empregada como matriz de suporte devido às suas propriedades estruturais, incluindo a presença de grupos funcionais, como carboxílicos e hidroxilas, bem como sua natureza hidrofílica. [48].

A celulose, o polímero natural mais abundante, tem atraído crescente interesse na pesquisa devido às suas vantagens, como biodegradabilidade, não toxicidade e biocompatibilidade. Esses atributos a tornam uma opção interessante para o desenvolvimento de materiais fotocatalíticos baseados em géis com estrutura de rede rica em grupos hidroxila, melhorando capacidade de adsorção dos catalisadores e otimizando seu desempenho fotocatalítico, além de que os métodos de preparação de géis de celulose são simples e ambientalmente aplicáveis [49].

2.3 AEROGÉIS HÍBRIDOS PARA FOTOCATÁLISE

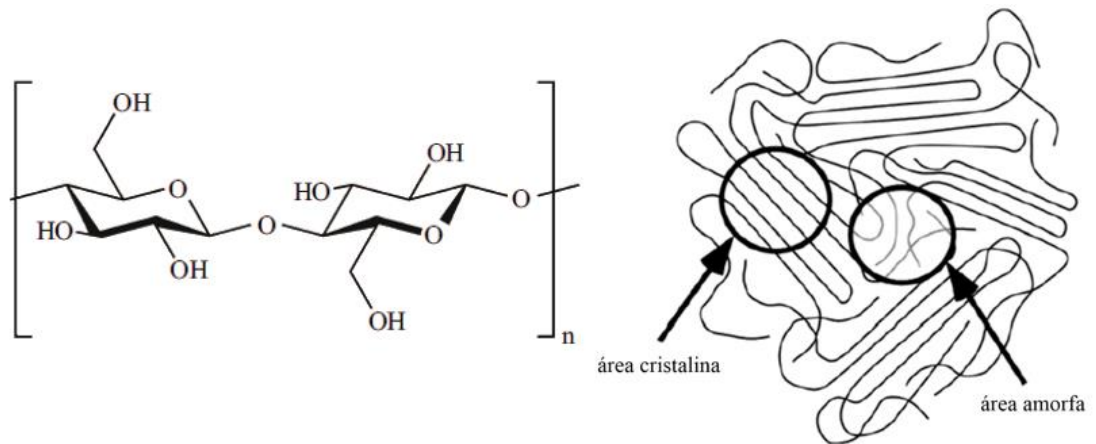
Recentemente, aerogéis fotocatalíticos monolíticos com nanoestruturas internas têm sido amplamente explorados para aplicações ambientais devido às suas propriedades únicas. Esses materiais tridimensionais são produzidos predominantemente através da secagem supercrítica, que de forma controlada evita o colapso dos poros. Em especial, os aerogéis à base de celulose bacteriana destacam-se como promissores para a criação de membranas porosas nanoestruturadas, devido à sua excelente estabilidade mecânica, alta permeabilidade à água, alta flexibilidade, baixa densidade, grande volume de poros e alta cristalinidade tornando-os ideais para a descontaminação de água [50,51]

Aerogéis à base de celulose bacteriana permitem a criação de nanomateriais, eficazes na purificação de água. Isso se deve a várias propriedades únicas que permite alta adsorção de contaminantes, enquanto a celulose bacteriana oferece boa estabilidade mecânica e química. Além disso, eles podem ser modificados para incorporar nanopartículas ou compostos funcionais que ajudam a remover poluentes específicos, como metais pesados, corantes e outros compostos tóxicos. Esses materiais também são biodegradáveis e ambientalmente seguros, o que os torna ideais para aplicações sustentáveis em purificação de água. A combinação de celulose bacteriana (BC) com nanoestruturas inorgânicas, como BiOCl, em aerogéis híbridos orgânico-inorgânicos, pode oferecer uma abordagem inovadora para o desenvolvimento de materiais fotocatalíticos de alto desempenho, unindo a estabilidade e flexibilidade de biopolímeros orgânicos com a atividade fotoativa de constituintes inorgânicos, como os aerogéis de sílica [51].

Nos últimos anos, o uso de biopolímeros na fabricação de aerogéis já tem sido amplamente investigado [49,50,51]. Alguns biopolímeros também são materiais ideais para o reforço mecânico de aerogéis de sílica, devido à sua alta biocompatibilidade e reatividade das hidroxilas, o que confere um grande potencial para ampliar as aplicações desses aerogéis nos campos da biomedicina, catálise e química [52]. Aerogéis de biopolímeros puros além de possuírem as vantagens também apresentam desvantagens, como a alta deformabilidade, inflamabilidade e higroscopicidade, podem ser atenuadas por meio da incorporação de uma fase inorgânica. O material híbrido resultante supera os compósitos de última geração em propriedades hidrofóbicas, térmicas e mecânicas, demonstrando que a combinação de materiais é uma estratégia consolidada para a produção de novos materiais com propriedades superiores às de seus homólogos puros [52].

Quimicamente, a celulose consiste em uma cadeia de duas unidades de β -D-glucopiranosose ligadas por ligações glicosídicas do tipo 1 \rightarrow 4, implicando que a conformação em cadeira da β -D-glucopiranosose fique conectada por uma ligação de oxigênio, formando uma estrutura linear reforçada por ligações de hidrogênio, sendo organizada em franjas e fibrilas, apresentando áreas de ordem cristalina intercaladas com regiões amorfas [52]. A Figura 9, ilustra a estrutura química e a morfologia da celulose bacteriana.

Figura 9 - Estrutura química de duas β -D-glucopiranoses ligadas por uma ligação glicídica 1 \rightarrow 4.



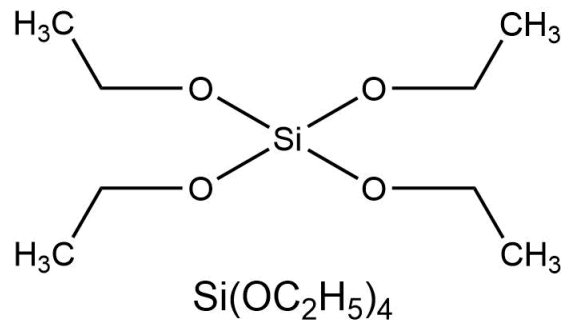
Fonte: Adaptado da referência [41].

Na maioria dos casos, a síntese de géis de sílica suportado em celulose bacteriana envolve o processo chamado sol-gel. A formação de materiais inorgânicos ou híbridos orgânico-inorgânicos através de um processo sol-gel ocorre através de reações que transformam a fase sol em um sólido, gel. Definamos os materiais sol-gel não com base em suas estrutura e composição, mas pelo processo, que é a conversão de um sol em um gel [52].

O processo sol-gel pode ser dividido em diferentes estágios: (I) a formação de um sol a partir de um precursor por meio de reações de hidrólise e condensação, (II) a transição de sol para gel e a formação do gel, e (III) a produção de um material sólido seco pela remoção da fase líquida, resultando no produto final [52].

Os alcóxidos de silício, particularmente os alcóxidos de silício, são os precursores predominantes na síntese de materiais sol-gel à base de sílica. Estes compostos são caracterizados por apresentarem ligações covalentes Si-O, além de propriedades hidrofóbicas e imiscibilidade em água [52,53]. Neste estudo, foi utilizado o tetraetilortossilicato (TEOS) como precursor, cuja estrutura química está ilustrada na Figura 10.

Figura 10 - Estrutura Química do Tetraetilortossilicato (TEOS).

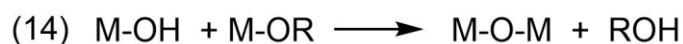
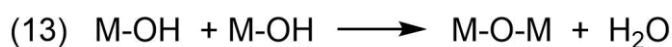


Fonte: Autoria própria (2024).

O processo de conversão de sol para gel inicia-se com a hidrólise do alcóxido. Devido à baixa reatividade dos alcóxidos em uma mistura de água e etanol, é necessário adicionar um catalisador ácido ou básico para iniciar a reação. Durante a hidrólise, os grupos alcóxido (OR) são substituídos por grupos hidroxila (OH), resultando na liberação de uma molécula de álcool e na formação de um hidróxido metálico (M-OH). Adicionalmente, a reação entre uma molécula de álcool e uma espécie hidrolisada pode ocorrer, gerando água e um novo alcóxido em um processo conhecido como esterificação [52].

As reações de condensação, por sua vez, começam com a interação entre grupos hidroxila (OH) reativos, formando unidades M-O-M e liberando uma molécula de água ou álcool. Especificamente, a reação entre dois grupos M-OH gera M-O-M, com a água como subproduto, enquanto a condensação entre um grupo -M-OH e um grupo -M-OR forma M-O-M e libera uma molécula de álcool [52]. A equação (12) da Figura 11 ilustra a reação de hidrólise para o precursor TEOS, enquanto as equações (13) e (14) ilustram as reações genéricas de condensação, respectivamente.

Figura 11 - Reações de Hidrólise e Condensação de Precursores Alcóxidos.



Fonte: Autoria própria (2024).

No processo sol-gel, as reações podem ser catalisadas por ácidos ou por bases. Em uma reação sol-gel catalisada por ácido, os prótons presentes em solução atacam os átomos de oxigênio dos grupos Si-OR em busca de elétrons. Como resultado, a densidade eletrônica na ligação Si-O é deslocada do silício para o oxigênio, aumentando a carga positiva no silício. As reações de hidrólise e condensação em sols catalisados por bases são promovidas pelos íons hidróxido (OH^-), que possuem elevada nucleofilicidade e força suficiente para atacar diretamente o átomo de silício. No alcóxido, o átomo de silício é o mais eletropositivo, tornando-se, portanto, o alvo preferencial do ataque nucleofílico por hidroxilas desprotonadas (OH^-) ou silanóis (Si-O^-) [52].

Diversos estudos corroboram a ideia de que aerogéis fotocatalíticos híbridos oferecem soluções eficazes para aplicações ambientais, particularmente ao combinar celulose bacteriana (BC) com materiais fotoativos inorgânicos, como BiOCl e óxidos metálicos. Por exemplo, compostos de BC com MoS_2 e ZnO melhoraram o desempenho fotocatalítico, apresentando alta área superficial e maior capacidade de remoção de poluentes, ao mesmo tempo em que aumentam a estabilidade mecânica e a reutilização dos fotocatalisadores. Essa combinação tem se apresentada promessa em tratamentos de águas residuais e na remediação ambiental, superando as limitações dos materiais puros [54]. Ademais, um estudo publicado em 2021 investigou a incorporação de azul da Prússia em aerogéis à base de TiO_2 , destacando como esse material melhora a redução de Cr(VI) em águas sob luz UV. O azul da Prússia atua como mediador de elétrons, facilitando a separação de cargas e reduzindo a recombinação, o que aumenta o desempenho fotocatalítico do aerogel de TiO_2 [55].

Portanto, os aerogéis fotocatalíticos híbridos representam uma alternativa promissora, combinando propriedades únicas de materiais nanoestruturados, como alta área superficial e estabilidade mecânica. A integração de biopolímeros, como a celulose bacteriana, componentes inorgânicos fotoativos, como BiOCl, óxidos metálicos e Azul da Prússia, é uma estratégia eficaz para superar as limitações dos materiais puros, ampliando a eficiência e a aplicabilidade dessas tecnologias em diversas áreas, como tratamento de efluentes e remediação ambiental [54,55].

3 OBJETIVOS

3.1 OBJETIVO GERAL

Desenvolver aerogéis híbridos fotocatalíticos baseados em celulose bacteriana/Organosílica, visando à obtenção de materiais de alto desempenho para purificação de água em fluxo.

3.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Modificar membranas de celulose bacteriana (BC) com uma camada porosa de organosílica (OrgSiO_2), visando aprimorar suas propriedades e aplicações potenciais.
- Modificar as membranas de BC/ OrgSiO_2 com Azul da Prússia e óxido semiconductor de bismuto (BiOCl), buscando novas funcionalidades e aprimoramento do desempenho fotocatalítico dos materiais.
- Avaliar a influência das propriedades estruturais e físico-químicas dos materiais sintetizados sobre seu desempenho fotocatalítico, com o objetivo de compreender as relações entre estrutura e desempenho fotocatalítico.

4 METODOLOGIA

4.1 MATERIAIS

Todos os materiais e reagentes foram fornecidos pelo Laboratório de Bioinorgânica e Cristalografia (LABINC) do Departamento de Química da UFSC.

Para a síntese dos aerogéis híbridos de celulose bacteriana/organosílica, foram utilizados os seguintes reagentes: álcool etílico absoluto (99%), ortossilicato de tetraetila (TEOS) PA, N-(3-(trimetoxissilil)propil)etilenodiamina (EDAS, 97%) e ácido clorídrico (HCl, 95%), todos fornecidos pela Sigma Aldrich. Utilizou-se também hidróxido de amônio (NH_4OH), obtida da Dinâmica (Química Contemporânea Ltda.), água destilada (H_2O) e celulose bacteriana ($\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5$)_n, produzida e disponibilizada pelo Laboratório de Materiais Fotônicos (LaMF) da Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho” (UNESP).

Para a modificação com Oxidocloreto de Bismuto, foram utilizados: álcool etílico absoluto (99%), ácido clorídrico (HCl, 95%), cloreto de sódio (NaCl) e nitrato de bismuto (III) pentahidratado ($\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$), todos adquiridos da Sigma Aldrich.

Utilizou-se também hidróxido de amônio (NH_4OH) da Dinâmica, água destilada (H_2O) e os aerogéis híbridos de celulose bacteriana/organosílica sintetizados na etapa anterior.

Para a modificação com Azul da Prússia, foram utilizados: Hidrato de perclorato de ferro (II) (98%), ferrocianeto de potássio [$\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$], e isopropanol (95%), todos obtidos da Sigma Aldrich, além dos aerogéis híbridos de celulose bacteriana/organosílica previamente sintetizados.

Por fim, para os testes fotocatalíticos, foram utilizados o reagente azul de metileno, na concentração de 15 mg L^{-1} , provenientes da Sigma Aldrich, e peróxido de hidrogênio (35%), fornecido pela marca Neon.

4.2 INSTRUMENTAÇÃO

Os equipamentos para a síntese, bem como para os testes fotocatalíticos foram: Estufa obtida pela (J Prolab, MOD. B1), Shaker pela marca (Dist), Lâmpada de 300 W (Global UV, Brazil) e o fotoreator em fluxo feito sob medida pela Microtube (Araraquara-SP) [51].

Para a realização das análises de ATR foi utilizado um espectrofotômetro de marca PerkinElmer Spectrum 100 FT-IR Spectrometer, situado no Laboratório de Bioinorgânica e Cristalografia (LABINC) do departamento de Química da UFSC. Todos os espectros foram obtidos na faixa entre 4000 cm^{-1} – 400 cm^{-1} .

Os dados de DRX foram obtidos em um Difractômetro Bruker APEX II DUO e Bruker D2, localizado no Laboratório de Cristalografia na Central de Análises do Departamento de Química da UFSC.

Para avaliar a atividade fotocatalítica dos materiais, foi utilizada a técnica de espectrofotometria de absorção molecular no UV-Vis, empregando um espectrofotômetro da marca Varian, modelo Cary 50 Bio. As medidas foram realizadas no intervalo de 400 nm a 800 nm, no Laboratório de Bioinorgânica e Cristalografia (LABINC) do Departamento de Química da UFSC.

As análises de MEV foram realizadas no Laboratório de Microscopia Eletrônica de Varredura do Instituto de Química da USP (IQ/USP), equipamento de marca Japan Electron Optics Ltd. (JEOL), modelo JSM 7200F pelo técnico Dr. Marcio de Paula.

A determinação da área superficial específica e o volume de poros dos materiais, foram feitos por adsorção e dessorção de nitrogênio, pela técnica de Brunauer, Emmett e Teller (BET) e pela técnica de Barrett, Joyner e Halenda (BJH),

respectivamente, no equipamento de marca Quantachrome NOVA, situado no Laboratório de Materiais Elétricos (LAMATE) do Departamento de Engenharia Elétrica da UFSC.

A secagem supercrítica de CO₂ dos aerogéis híbridos de celulose bacteriana/organosílica modificados com Azul da Prússia foi realizada no equipamento de marca Tousimis Autosamdri 931 no Laboratório de Materiais Elétricos (LAMATE) do Departamento de Engenharia Elétrica da UFSC.

4.3 SÍNTESE DOS AEROGÉIS HÍBRIDOS DE CELULOSE BACTERIANA/ORGANOSÍLICA

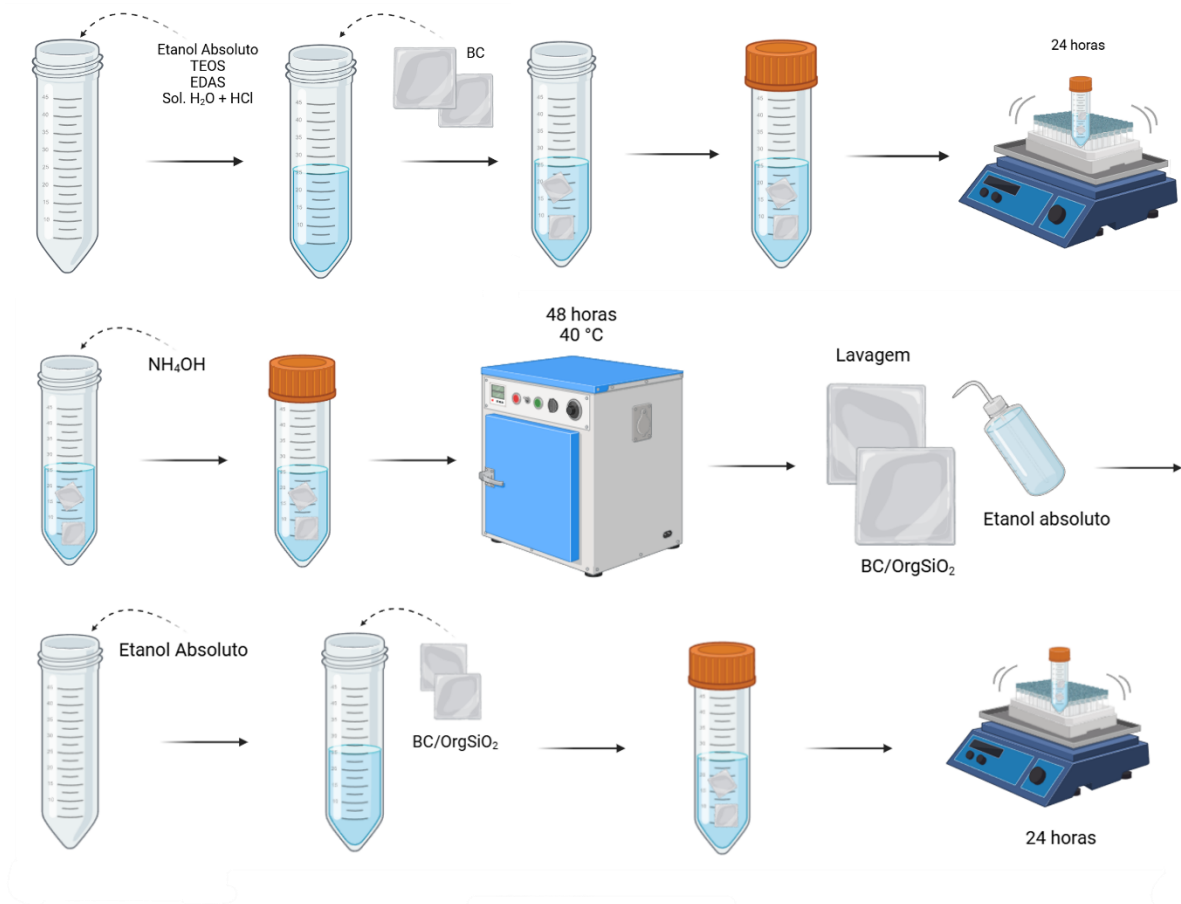
4.3.1 Síntese dos Aerogéis Híbridos de Celulose Bacteriana/Organosílica

Os aerogéis híbridos de celulose bacteriana/organosílica foram preparados pela seguinte rota sintética:

Na primeira etapa são adicionadas duas membranas de celulose bacteriana em um tubo falcon, contendo os seguintes reagentes: 15 mL de Etanol (EtOH, 260 mmol), 788 µL de TEOS (3,5 mmol), 335 µL de EDAS (1,5 mmol), 410 µL solução de HCl (solução de 500 µL HCl + 3600 µL de H₂O) e deixado no agitador mecânico por 24 horas. Posteriormente, são adicionados 250 µL de NH₄OH e então colocados na estufa a 40°C por 48 horas, formando géis sob a celulose bacteriana.

Após a primeira etapa, os géis formados em celulose bacteriana são fragmentados e lavados com etanol absoluto, sendo então submetidos a uma agitação contínua por 24 horas. Por fim, é realizada a troca de solvente três vezes, a cada 24 horas, sempre com etanol absoluto. A Figura 12, ilustra o processo sintético. Os aerogéis híbridos de celulose bacteriana/organosílica são denominados BC/OrgSiO₂.

Figura 12 - Síntese dos Aerogéis Híbridos de Celulose Bacteriana/Organosílica BC/OrgSiO₂.



Fonte: Autoria própria (2024).

4.3.2 Síntese de modificação com Azul da Prússia

Para a síntese dos aerogéis híbridos de celulose bacteriana modificada com Azul da Prússia BC/OrgSiO₂/PB, a primeira etapa foi sintetizar os aerogéis híbridos de celulose bacteriana e organosílica, conforme já ilustrado na Figura 12.

Na segunda etapa, são colocadas duas BC/OrgSiO₂ dentro de tubos falcon. Em cada um dos tubos foram adicionadas diferentes quantidades de Fe(ClO₄)₂·H₂O, conforme indicado na Tabela 2, diluídas em 25 mL de água destilada e mantidas em agitação por 24 horas. Em seguida, os 25 mL de água destilada com Fe(ClO₄)₂·H₂O foram removidos dos tubos, e então adicionado o precursor K₄[Fe(CN)₆], também nas mesmas concentrações, diluído em 25 mL de água destilada em cada tubo falcon por 24 horas em agitação.

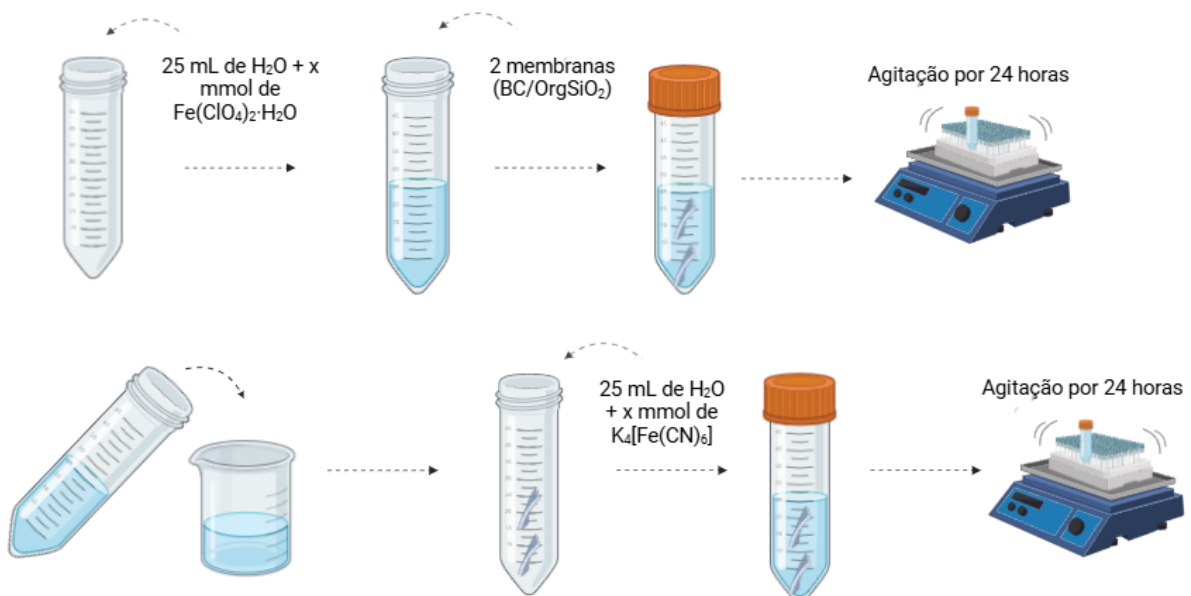
Após 24 horas de agitação, a solução em cada tubo Falcon é descartada, seguida de pelo menos três trocas sucessivas por isopropanol. As diferentes quantidades de Azul da Prússia, permite avaliar efeitos da concentração do co-catalisador no desempenho fotocatalítico dos materiais. Finalmente, os materiais foram submetidos à secagem supercrítica com CO_2 para posteriormente os testes fotocatalíticos. A Figura 13 ilustra o processo da rota sintética.

Tabela 2 - Nomenclatura e concentração de $\text{Fe}(\text{ClO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ e $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ em mmol de cada amostra de $\text{BC}/\text{OrgSiO}_2/\text{PB}$.

Nomenclatura das amostras de $\text{BC}/\text{OrgSiO}_2/\text{PB}$	Quantidade em mmol nas diferentes amostras
0,0625	0,0625
0,125	0,125
0,250	0,250
0,500	0,500

Fonte: Autoria própria (2024).

Figura 13 - Esquema geral representativo da síntese das amostras $\text{BC}/\text{OrgSiO}_2/\text{PB}$.



Fonte: Autoria própria (2024).

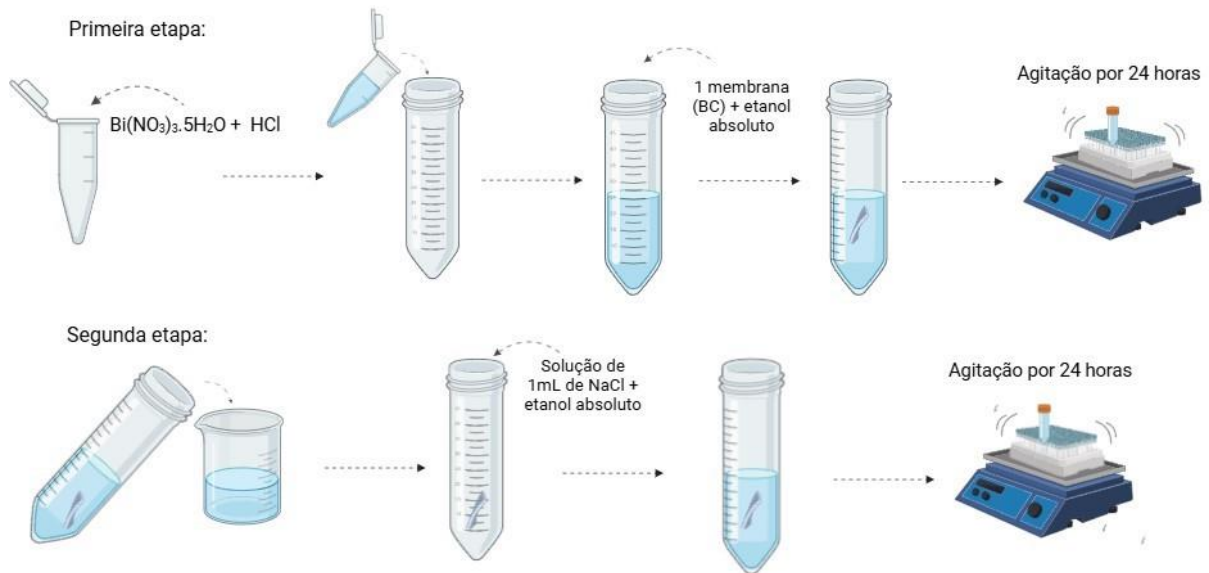
4.3.3 Síntese de modificação com Oxidoreto de Bismuto

A metodologia adotada foi baseada na rota descrita por Chen *et al.* que investigou a atividade fotocatalítica do oxidoreto de bismuto (BiOCl) em fibras nanométricas (NFs), com e sem a presença de ácido glutâmico. Nesse estudo, os autores observaram que a ingestão de ácido glutâmico resultou em uma melhoria significativa nas propriedades fotocatalíticas e físico-químicas do material [56].

Com base nesses resultados, foram elaboradas duas rotas de descrições para a modificação com BiOCl para este trabalho, a fim de testar e comparar a atividade fotocatalítica de dois tipos de materiais. Na primeira abordagem, o BiOCl foi precipitado exclusivamente sobre a celulose bacteriana BC, sem a presença de SiO₂. Na segunda, o BiOCl foi incorporado em aerogéis híbridos de celulose bacteriana e organosílica BC/OrgSiO₂, permitindo avaliar o impacto da matriz organosílica nas propriedades fotocatalíticas do material.

Na primeira síntese, em um eppendorf é adicionado os reagentes na seguinte ordem: 242,5 mg de Bi(NO₃)₃.5H₂O + 500µL de HCl e deixado solubilizar por completo. Posteriormente, esta solução é passada para um tubo falcon onde adiciona-se 25 mL de etanol absoluto e uma celulose bacteriana (BC) e deixado agitando por 24 horas. Após esta etapa, é então retirada esta solução e adicionada 0,0292 g de NaCl solubilizado em 1mL de água destilada juntamente com 25 mL de etanol absoluto e deixado agitar por 24 horas. Por fim, esta solução é descartada e então inicia-se a troca de solvente 3 vezes por água destilada a cada 24 horas. A Figura 14, ilustra o processo sintético. O material desenvolvido foi denominado BC/BiOCl.

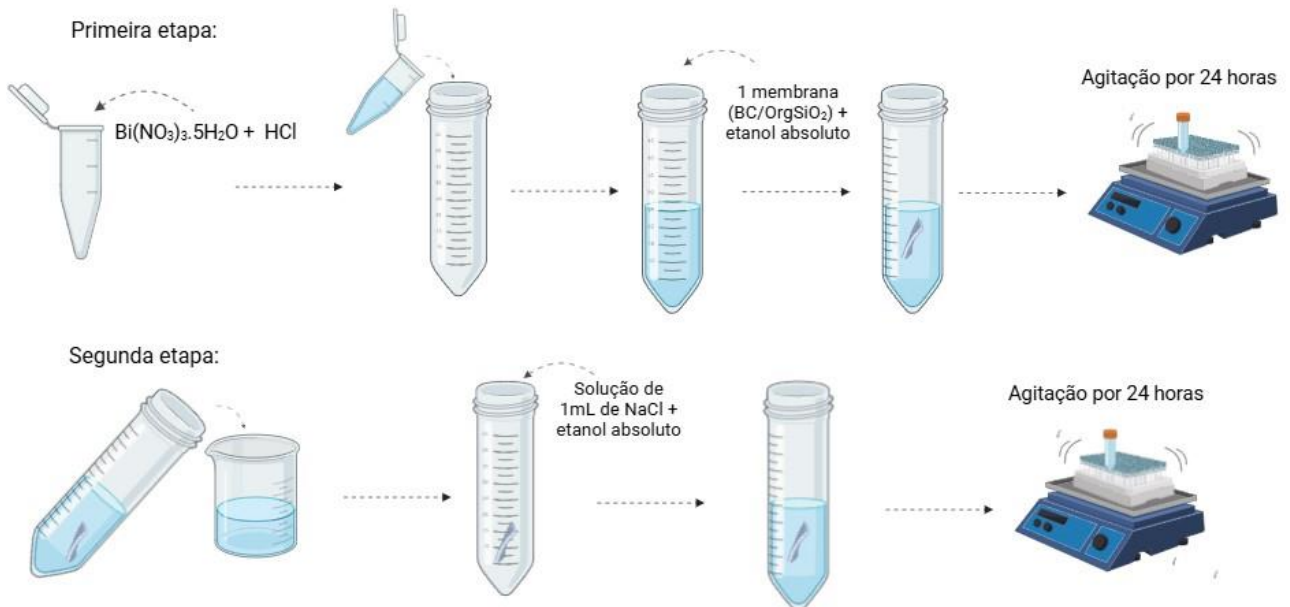
Figura 14- Esquema representativo da síntese das amostras BC/BiOCl.



Fonte: Autoria própria (2024).

Na segunda síntese para os aerogéis híbridos de celulose bacteriana/organosílica modificados com BiOCl é semelhante, apenas há mudança na membrana adicionada. Na primeira etapa, em um eppendorf é adicionado os reagentes na seguinte ordem: 242,5 mg de Bi(NO₃)₃. 5H₂O + 500μL de HCl e deixado solubilizar por completo. Posteriormente, esta solução é passada para um tubo falcon onde adiciona-se 25 mL de etanol absoluto e uma membrana BC/OrgSiO₂ e deixado agitando por 24 horas. Após esta etapa, é então retirada esta solução e adicionada 0,0292 g de NaCl solubilizado em 1mL de água destilada com 25 mL de etanol absoluto e deixado agitar por 24 horas. Por fim, esta solução é descartada e então inicia-se a troca de solvente 3 vezes por água destilada a cada 24 horas. A Figura 15 ilustra o processo sintético para essas membranas, que foram denominadas como BC/OrgSiO₂/BiOCl.

Figura 15 - Esquema representativo da síntese das amostras BC/OrgSiO₂/BiOCl.



Fonte: Autoria própria (2024).

4.4 TESTES FOTOCATALÍTICOS

4.4.1 Testes de Otimização

O processo de fotólise do peróxido de hidrogênio desempenha um papel fundamental na reação Foto-Fenton, pois promove a geração de radicais hidroxila, espécies altamente reativas e essenciais para o aumento da eficiência catalítica do processo. Esses radicais hidroxila atacam diretamente os poluentes orgânicos, degradando-os e, assim, facilitando a remoção de contaminantes em soluções aquosas [57].

Estudos relatam que a eficiência do processo Foto-Fenton pode ser aprimorada com o aumento da concentração de peróxido de hidrogênio (H₂O₂), porém apenas até um limite ideal. Após esse ponto, a eficiência tende a diminuir, uma vez que o excesso de H₂O₂ pode reagir com os radicais hidroxila gerados, resultando na formação de espécies menos reativas e, portanto, reduzindo a eficiência do processo fotocatalítico. Esse comportamento é amplamente discutido na literatura, enfatizando a importância de uma dosagem controlada de H₂O₂ para otimizar o desempenho do processo Foto-Fenton [58].

Para realizar uma fotocatalise de maneira otimizada, refinamos a quantidade de peróxido de hidrogênio para atingir a eficiência máxima na fotodegradação do

corante Azul de Metileno. Utilizando um volume de 60 mL de solução de Azul de Metileno, foi conduzido experimentos ao longo de 60 minutos sob a exposição direta à irradiação. Durante esses testes, utilizamos diferentes volumes de H_2O_2 : 0,25 mL, 0,5 mL, 1,0 mL e por fim 2,5 mL. A cada intervalo de 10 minutos, foram coletadas amostras para a análise espectrométrica.

Essa abordagem permite monitorar a degradação das soluções de Azul de Metileno ao longo do tempo, gerando perfis correlacionados com a mudança da concentração dessas soluções para cada teste na faixa do espectro UV-Vis utilizado.

4.4.2 Foto-Fenton e Fotocatálise Heterogênea

Para a realização dos testes de Foto-Fenton em fluxo dos materiais BC/OrgSiO₂/PB, foi utilizado Azul de Metileno na concentração de 7,5 mgL⁻¹ para os ensaios de fotodegradação. O sistema foi montado na capela, incluindo duas bombas peristálticas, uma lâmpada de mercúrio (Hg) de 1000 Watts operando a 75% de sua potência total, e um fotoreator (Microtube) posicionado a uma distância de 6 centímetros da fonte de luz, conforme descrito por Figueiredo, *et al.* [59]. A manipulação do corante na presença dos materiais foi monitorada por espectroscopia UV-Vis. A Figura 16 ilustra o sistema descrito acima.

Figura 16- Sistema em fluxo utilizado para os testes de Foto-Fenton e de Fotocatálise Heterogênea.

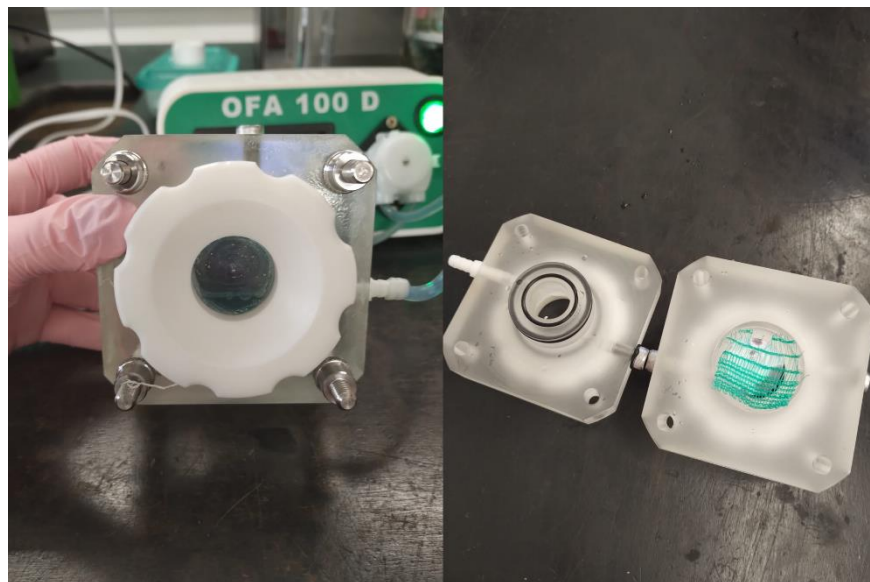


Fonte: Autoria própria (2024).

Para os testes fotocatalíticos em fluxo dos materiais modificados BC/BiOCl e BC/OrgSiO₂/BiOCl, foi utilizado o mesmo sistema, porém com uma concentração de Azul de Metileno ajustada para 15 mg L⁻¹ e uma lâmpada de 300 Watts operando a 100% de sua potência total.

Os materiais são destinados ao leitor de maneira a garantir sua exposição adequada à fonte de radiação UV, posicionada junto a uma janela de vidro. A configuração do suporte garante a estabilidade dos materiais, prevenindo deslocamentos durante a irradiação. A Figura 17 ilustra a estrutura do reator e o posicionamento dos materiais.

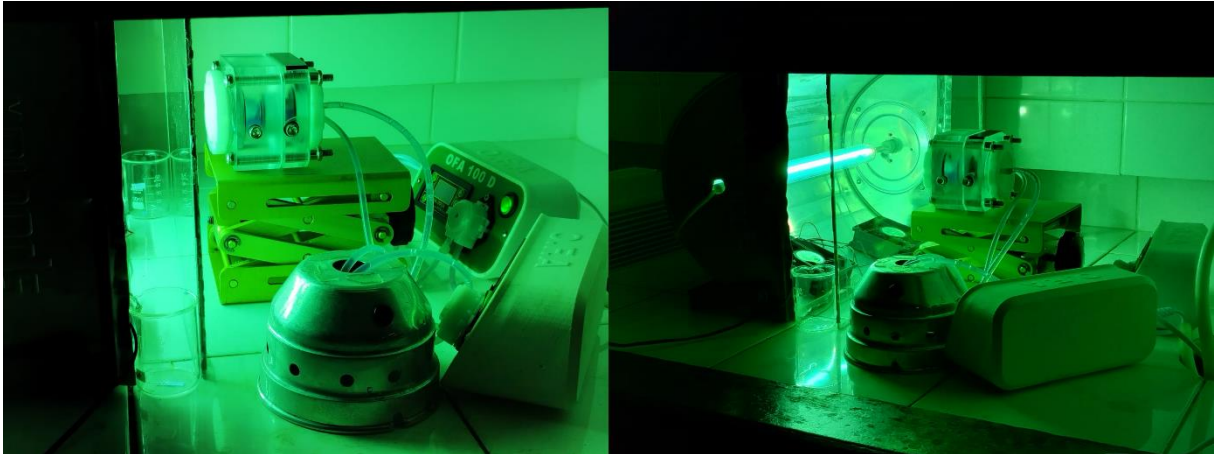
Figura 17 – Representação do reator utilizado mostrando a disposição dos materiais em relação à janela de vidro.



Fonte: Autoria própria (2024).

Os testes de fotocatalise foram realizados ao longo de um período total de uma hora e meia. Nos primeiros 30 minutos, a amostra foi posicionada no reator, em frente a uma janela de vidro, sem a presença de irradiação. Durante esse período, alíquotas foram coletadas a cada 10 minutos para análise. Após esse intervalo inicial, a lâmpada foi acionada, e o experimento prosseguiu por mais uma hora sob irradiação, mantendo um fluxo contínuo e a mesma frequência de coleta de alíquotas a cada 10 minutos. Durante todo o procedimento, foram utilizados 60 mL da solução de Azul de Metileno, que foi bombeada continuamente através de bombas peristálticas, permitindo sua exposição direta tanto ao corante quanto à radiação, como ilustrado na Figura 18.

Figura 18 - Sistema em operação sob irradiação UV.



Fonte: Autoria própria (2024).

O procedimento adotado para os testes de Foto-Fenton seguiu um protocolo semelhante ao utilizado nos testes de fotocatalise. Durante a realização do experimento, foram combinados 60 mL de solução de Azul de Metileno com 0,5 mL de peróxido de hidrogênio (já otimizado). O procedimento foi conduzido de maneira idêntica, iniciando com 30 minutos sem irradiação de luz, seguidos por uma hora sob irradiação. Em ambas as etapas, alíquotas foram coletadas a cada 10 minutos para análise. No total, nos testes de Foto-Fenton e Fotocatalise, foram coletadas 90 alíquotas para cada material analisado, as quais evidenciaram a degradação do corante Azul de Metileno ao longo do tempo, por meio da espectrofotometria UV -Vis.

4.4.3 Segurança no Laboratório e Tratamento de Resíduos

Durante todo o desenvolvimento do trabalho, todos os Equipamentos de Proteção Individual (EPIs) necessários para garantir a segurança no laboratório foram utilizados. Isso inclui o uso de calças, sapatos fechados, jaleco e luvas, e todas as instruções foram rigorosamente seguidas para prevenir acidentes. Além disso, foram realizadas precauções especiais ao manusear a lâmpada de mercúrio, incluindo a utilização de protetor solar e óculos de proteção. Os reagentes, como ácido clorídrico e o hidróxido de amônio, foram manuseados em uma capela, e compostos à base de cianeto serão manipulados com cautela devido à sua alta toxicidade, a fim de evitar qualquer tipo de contaminação. Os resíduos gerados foram devidamente descartados e tratados de acordo com as normas condicionais pela empresa responsável pelo serviço de tratamento de resíduos da UFSC.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

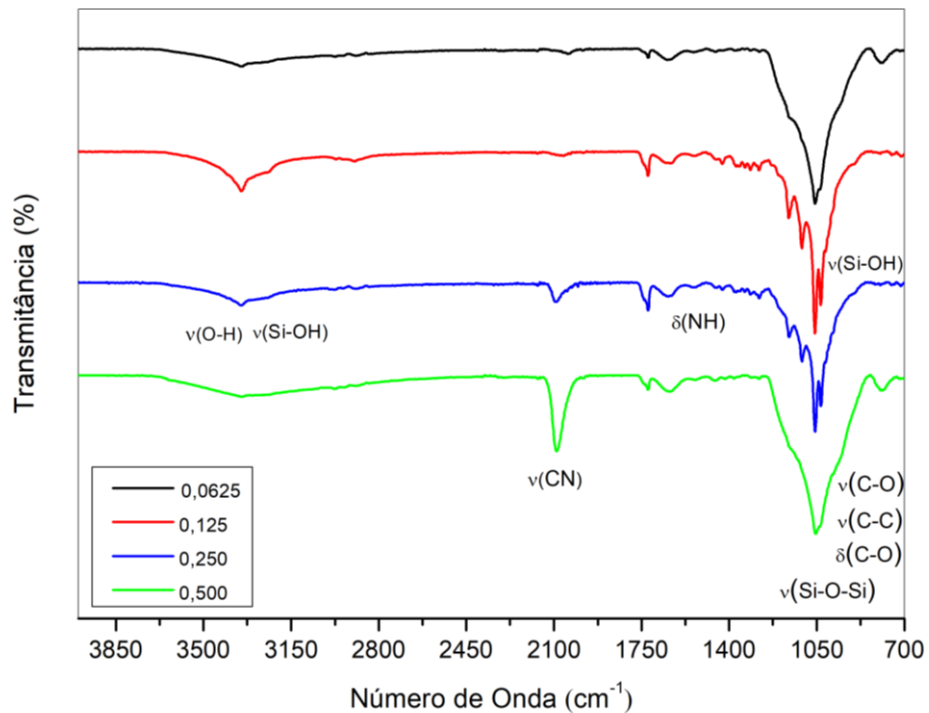
5.1 ESPECTROSCOPIA VIBRACIONAL DE ABSORÇÃO NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO (ATR)

Os espectros vibracionais dos aerogéis BC/OrgSiO₂ são ilustrados na Figura 19. As principais bandas são: 3350 cm⁻¹ devido ao estiramento OH e as ligações de hidrogênio, 1656 cm⁻¹ banda de deformação angular -OH da água, 1109 cm⁻¹ e 1035 cm⁻¹ caracterizadas pelas vibrações da cadeia polimérica que envolvem o estiramento C-O, 1100 cm⁻¹ ao estiramento C-O e 1160 cm⁻¹ ao estiramento antissimétrico das ligações C-O-C. Outras pequenas bandas, localizadas entre 1400 cm⁻¹ e 1370 cm⁻¹, incluem à deformação angular das ligações CH e NH, atribuídas, respectivamente, à estrutura alquila e à ligação NH da etilenodiamina. Além disso, observe-se uma banda em 962 cm⁻¹, associada ao estiramento das ligações Si-OH dos grupos silanóis presentes na superfície de materiais à base de sílica, e outra banda entre 3200 cm⁻¹ e 3700 cm⁻¹, relacionada às hidroxilas formadas pela hidrólise do TEOS.[60,61].

A banda correspondente ao modo vibracional da sílica é em torno de 1156 cm⁻¹, que é atribuída ao estiramento assimétrico das ligações Si-O-Si [62,63]. A banda mais importante nos espectros de ATR das amostras modificadas com PB é a banda estreita em torno de 2086 cm⁻¹, cuja intensidade aumenta conforme a concentração de PB na amostra. Essa banda é atribuída à ligação C≡N dos ligantes cianetos presentes na estrutura do PB. Para a geometria octaédrica, estão previstos três modos vibracionais para o estiramento dos ligantes CN; entretanto, nos espectros de ATR, observa-se apenas um modo vibracional, enquanto os outros dois são ativos no Raman [64].

Na formação da ligação em ponte Fe(II)-CN-Fe(II) do Azul da Prússia, é comum ocorrer um deslocamento da frequência de absorção da banda de estiramento da ligação C≡N para comprimentos de onda maiores. Isso é evidenciado em materiais modificados com PB, que foram coletados no espectro em 2086 cm⁻¹, indicando uma localização em relação à frequência de absorção de íons ferrocianetos isolados (2040 cm⁻¹), comprovando a presença do PB e confirmando a hipótese de sua incorporação nos materiais [51,64,65].

Figura 19- Espectros de Infravermelho para diferentes amostras de Azul da Prússia.

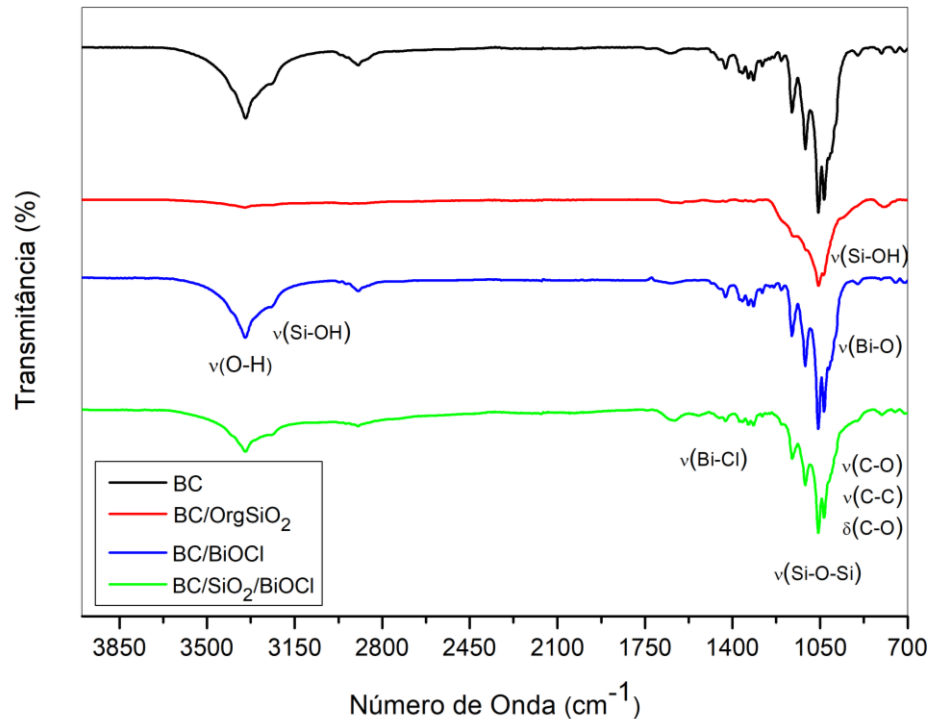


Fonte: Autoria própria (2024).

Os espectros vibracionais dos materiais sintetizados BC/OrgSiO₂, BC/OrgSiO₂/BiOCl, BC/BiOCl e da celulose bacteriana, estão ilustrados na Figura 20. As principais bandas são: 3350 cm⁻¹ devido ao estiramento OH e as ligações de hidrogênio, 1656 cm⁻¹ banda de deformação angular -OH da água, 1109 cm⁻¹ e 1035 cm⁻¹ caracterizadas pelas vibrações da cadeia polimérica que envolvem o estiramento C-O, 1100 cm⁻¹ ao estiramento C-O e 1160 cm⁻¹ ao estiramento antissimétrico das ligações C-O-C. Também estão presentes bandas localizadas entre 1400 cm⁻¹ e 1370 cm⁻¹, à estrutura alquila e à ligação NH da etilenodiamina, como mencionado anteriormente, além de uma banda em 962 cm⁻¹ que é atribuída ao estiramento das ligações Si-OH e uma banda que corresponde ao modo vibracional da sílica em torno de 1156 cm⁻¹, que é atribuída ao estiramento assimétrico das ligações Si-O-Si [50]

Outras importantes bandas relacionadas ao BiOCl aparecem no espectro. Uma banda em torno de 510 cm⁻¹ e 555 cm⁻¹ estão associados ao modo de estiramento da ligação Bi-O e outras duas bandas em torno de 1370 cm⁻¹ e 1107 cm⁻¹ vibração de alongamento assimétrico e simétrico da vibração Bi-Cl, respectivamente [66,67].

Figura 20 - Espectros de Infravermelho para as amostras BC, BC/OrgSiO₂, BC/BiOCl e BC/OrgSiO₂/BiOCl.



Fonte: Autoria própria (2024).

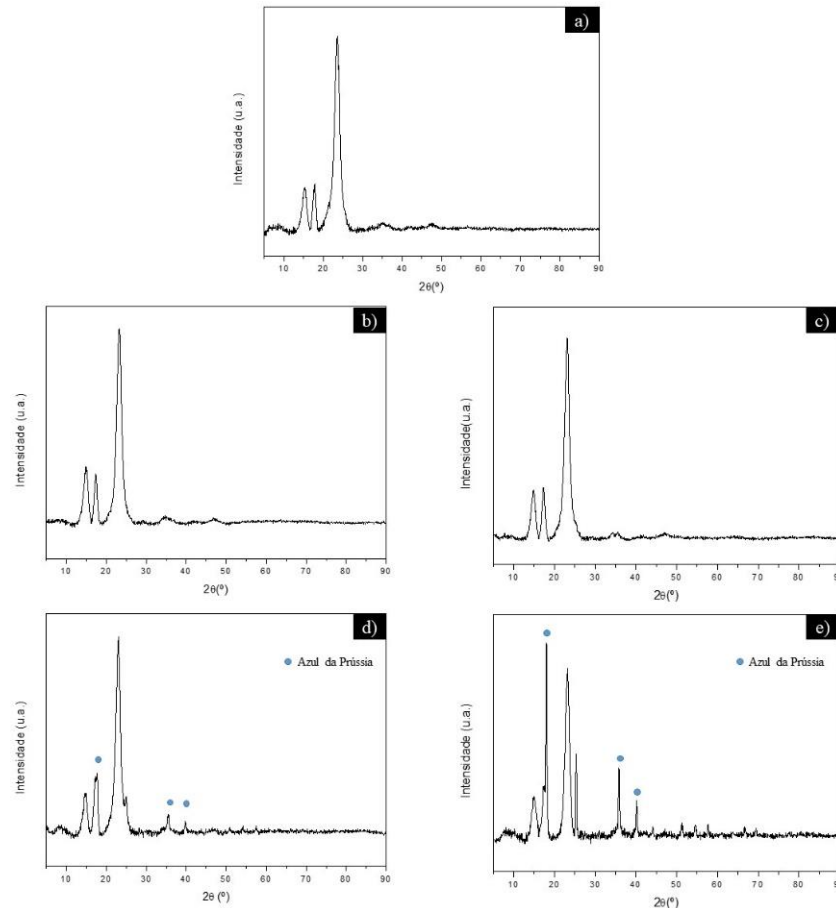
5.2 DIFRAÇÃO DE RAIOS-X (DRX)

Para analisar a estrutura cristalina das membranas híbridas de BC/OrgSiO₂ incorporadas com azul da Prússia, a técnica de DRX foi utilizada e seus difratogramas estão apresentados na Figura 21. Em todos os difratogramas é possível observar os picos característicos da BC evidenciados em valores de 2θ próximos a $15,2^\circ$, $17,8^\circ$ e $23,5^\circ$ que correspondem aos planos cristalográficos (100), (010) e (110) da celulose I, respectivamente. Em relação a camada de sílica crescida via sol-gel na BC, não é possível observar em nenhum dos difratogramas, picos indexados a esta camada devido ao caráter amorfo da organosílica.

Nos difratogramas das figuras 21b, 21c, 21d e 21e, respectivos as membranas híbridas de BC/OrgSiO₂ incorporadas com Azul da Prússia, nas menores concentrações (fig. 21b e 21c) não é possível observar picos característicos da estrutura do Azul da Prússia, onde este fato se deve a concentração utilizada deste complexo encontrar-se abaixo do limite de detecção desta técnica. Entretanto, nos difratogramas para as maiores concentrações de Azul da Prússia incorporados (fig.

21d e 21e), observa-se picos característicos a estrutura cristalina cúbica de face centrada do Azul da Prússia, correspondentes em valores de 2θ próximos a $18,0^\circ$, $35,7^\circ$ e $39,9^\circ$, atribuídos aos planos (200), (400) e (420) respectivamente [68].

Figura 21- Difratomogramas de DRX dos materiais BC/OrgSiO₂/PB.
a) BC b) 0,0625, c) 0,125 d) 0,250 e) 0,500.



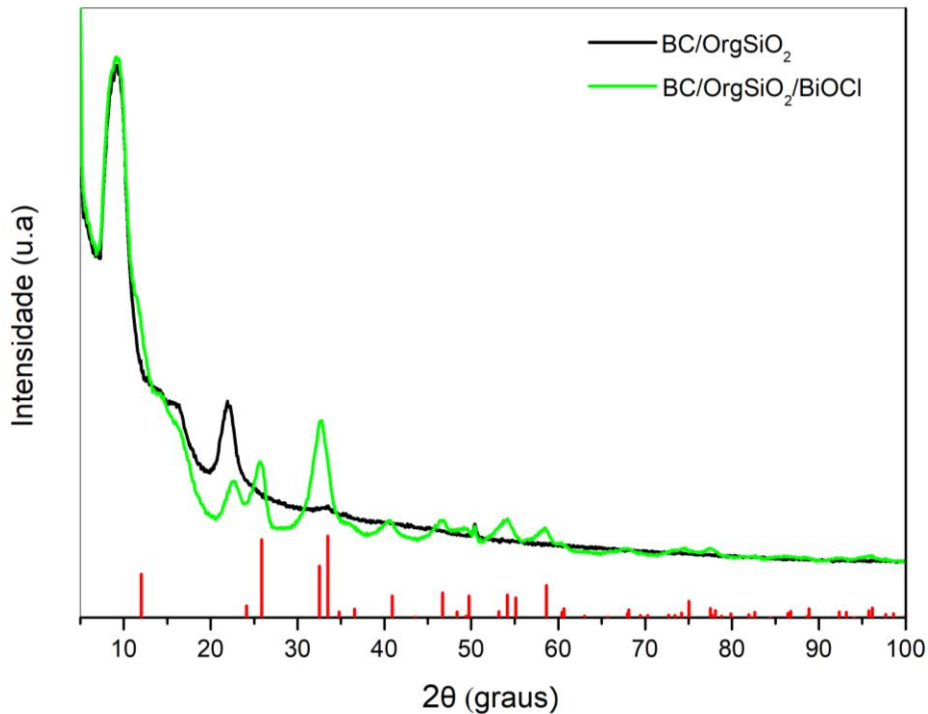
Fonte: Autoria própria (2024).

Para a análise da estrutura cristalina das membranas híbridas BC/OrgSiO₂ e BC/SiO₂/BiOCl, utilizou-se a técnica de difração de raios X (DRX). Os respectivos difratogramas encontram-se apresentados na Figura 22. Nos difratogramas preto e verde, não foram observados picos associados à camada de sílica formada via método sol-gel na BC, o que é atribuído ao caráter amorfo da organosílica.

No difratograma verde, correspondente à amostra BC/OrgSiO₂/BiOCl, foram identificados planos cristalográficos característicos da estrutura cristalina tetragonal do BiOCl. Esses planos estão localizados nos valores de 2θ aproximadamente em:

25,6° (0 0 1); 40,6° (1 1 -2); 46,6° (0 2 0), (2 0 0); 54,0° (1 -2 1), (1 2 1); 58,4° (2 1 2), (1 2 2); e 77,5° (1 3 0), (3 1 0). O padrão de difração de raios X (XRD) do BiOCl está representado no difratograma em vermelho [69].

Figura 22 - Difratogramas de DRX dos materiais BC/OrgSiO₂, BC/OrgSiO₂/BiOCl com o respectivo padrão do BiOCl.



Fonte: Autoria própria (2024).

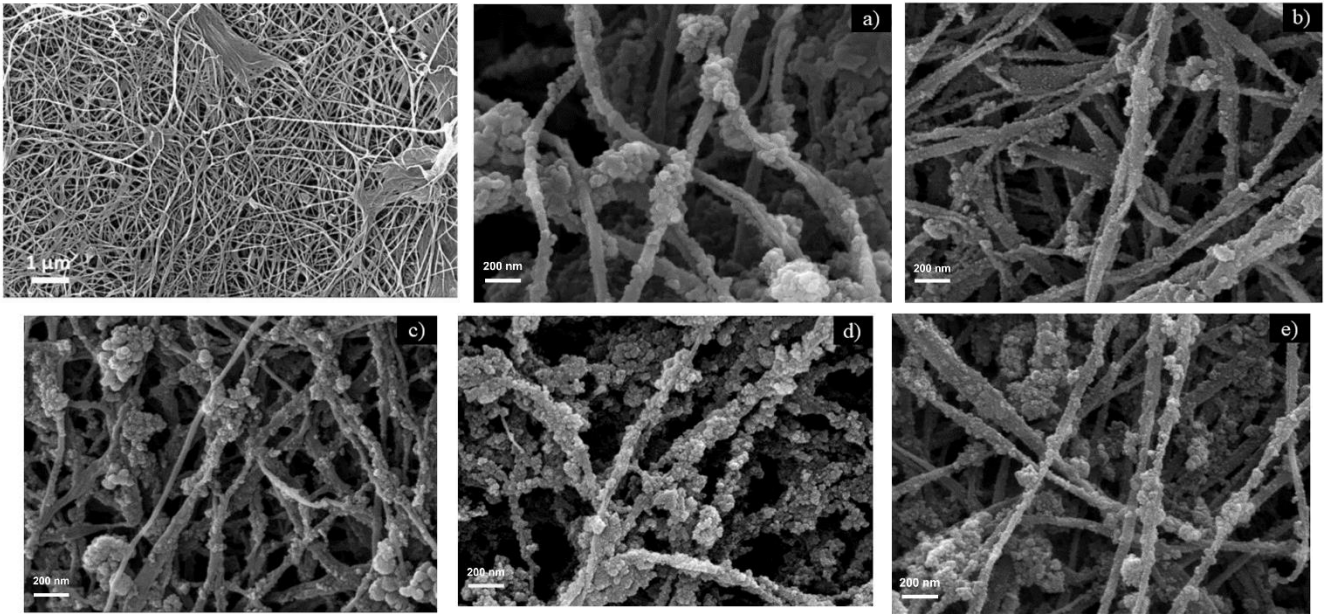
5.3 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)

A técnica de MEV foi utilizada para analisar a morfologia e a microestrutura dos materiais híbridos de BC/OrgSiO₂/PB e estão apresentadas na Figura 23. Em todas as micrografias é possível observar a formação de redes aglomeradas de nanopartículas, crescidas irregularmente na estrutura da BC, características da morfologia de aerogéis de organosílica. Dessa forma, é possível comprovar a efetividade do método utilizado de crescimento da sílica na BC, partindo da hidrólise do precursor de sílica e a condensação dos grupos silanóis resultantes e sua deposição na matriz da celulose bacteriana foi promissora. Entretanto, não é possível observar modificações na morfologia dessas membranas após a incorporação com o

Azul da Prússia, de maneira em que sua estrutura permanece sem alterações evidentes [70].

Figura 23 - Micrografias de MEV na mesma magnitude das membranas híbridas de:

a) BC/OrgSiO₂ b) 0,0625 c) 0,125 d) 0,250 e) 0,500.



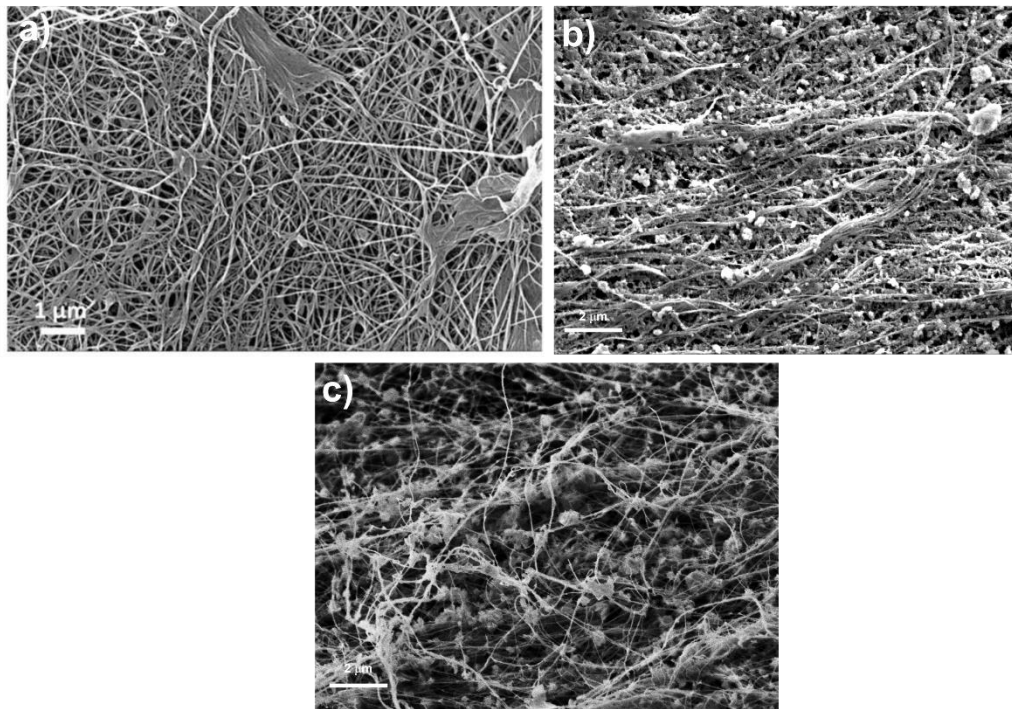
Fonte: Autoria própria (2024).

Na Figura 24, são apresentadas três micrografias que ilustram as características dos aerogéis híbridos modificados com BiOCl: (a) BC, (b) BC/OrgSiO₂ e (c) BC/OrgSiO₂/BiOCl. A micrografia (a) destaca a matriz de celulose bacteriana [68], enquanto a comparação com a micrografia (b) demonstra que o método sol-gel foi eficaz na incorporação de sílica à matriz.

Já na micrografia (c), a incorporação de BiOCl não é visível, indicando que essa modificação não foi significativa. Em todas as micrografias, observa-se a presença de redes de nanopartículas aglomeradas, crescidas de forma irregular sobre a estrutura da celulose bacteriana, característica dos aerogéis de organosílica.

Esses resultados confirmam a eficiência do método empregado para o crescimento de sílica na BC, envolvendo a hidrólise do precursor de sílica e a condensação dos grupos silanóis, com posterior deposição na matriz de celulose bacteriana. No entanto, não foram detectadas alterações morfológicas evidentes nas membranas após a incorporação de BiOCl, sugerindo que sua estrutura permaneceu essencialmente inalterada.

Figura 24 - Micrografias de MEV para os materiais híbridos, a) BC b) BC/OrgSiO₂ c) BC/OrgSiO₂/BiOCl.



Fonte: Autoria própria (2024).

5.4 POROSIMETRIA DE NITROGÊNIO (BET E BJH)

Como forma de avaliar as propriedades texturais, bem como a estrutura dos poros das membranas híbridas, a análise de porosimetria nitrogênio foi realizada, e os dados obtidos estão apresentados na Tabela 3.

Tabela 3 - Dados de Porosimetria para amostras BC/OrgSiO₂ e BC/OrgSiO₂/PB.

Amostra	Área superficial (m ² /g)	Volume do poro (cc/g)	Diâmetro do poro (nm)
(BC/OrgSiO ₂)	132	0,308	6,527
0,0625	185	0,484	3,814
0,125	207	0,548	4,268
0,250	221	0,553	3,395
0,500	187	0,488	3,425

Fonte: Autoria própria (2024).

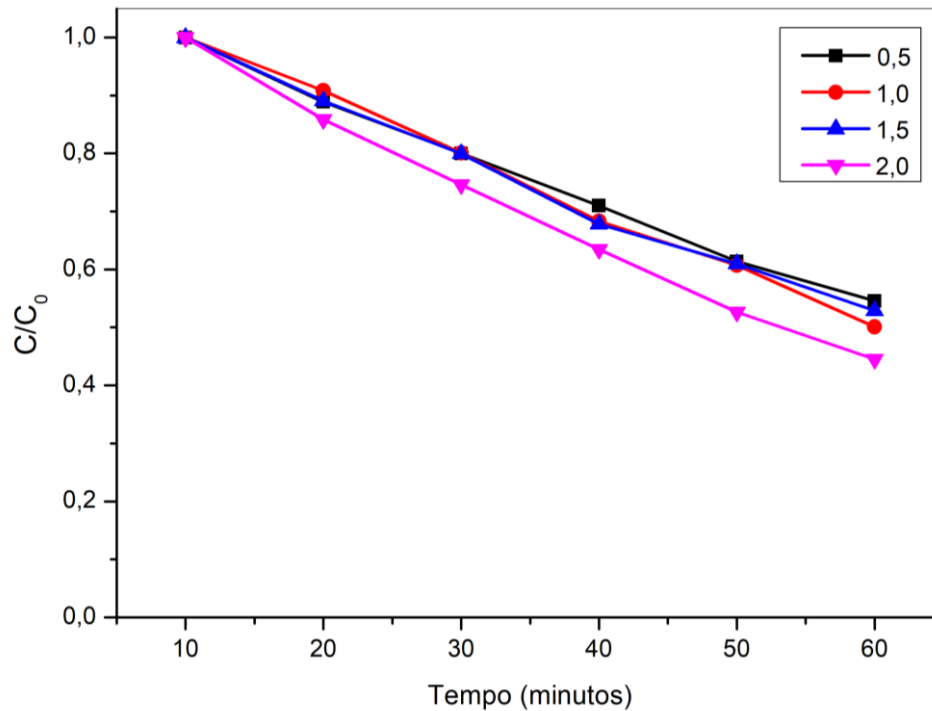
Em relação a área superficial desses materiais, nota-se que a incorporação de Azul da Prússia afetou positivamente, gerando valores de áreas superficiais superiores ao da BC/OrgSiO₂. Entretanto, observa-se que existe um teor ótimo de incorporação do azul da Prússia nessas membranas, onde para valores presentes na BC/OrgSiO₂/PB com concentração de 0,500, a área superficial sofre um decaimento.

Apesar desse resultado positivo na área superficial desses materiais, pode-se observar também que conforme o aumento da concentração de Azul da Prússia os valores de volume e diâmetro de poros se alteram, obtendo uma diminuição desse diâmetro e um aumento em seu volume, provavelmente ocasionado pela obstrução dos poros em concentrações superiores de Azul da Prússia.

5.5 ESPECTROFOTOMETRIA DE ABSORÇÃO MOLECULAR NO ULTRAVIOLETA VISÍVEL (UV-VIS)

O teste de otimização da quantidade de peróxido de hidrogênio para o Foto-Fenton foi realizado. Assim foi possível monitorar a degradação das soluções de azul de metileno ao longo do tempo, o que gerou perfis correlacionados com a mudança da concentração dessas soluções para cada teste na faixa do espectro UV-Vis utilizado, e podem ser vistos na Figura 25. A partir desses gráficos apresentados na Figura 25, podemos concluir que o teste com 0,5 mL de H₂O₂ exibe resultado mais satisfatório em termos de degradação do azul de metileno, no qual a interferência de degradação do azul metileno apenas pelo processo de fotólise é minimizada, e podendo assim avaliar apenas a atividade fotocatalítica dos materiais sintetizados nos testes fotocatalíticos posteriores.

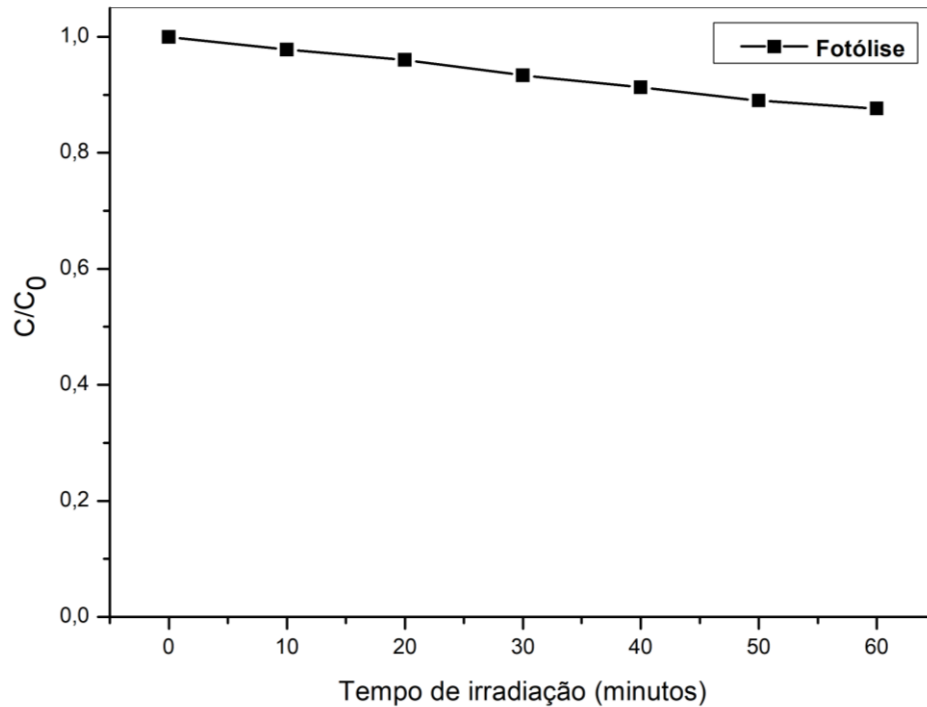
Figura 25 - Perfis de otimização de concentração de peróxido de hidrogênio na degradação do Azul de Metileno.



Fonte: Autoria própria (2024).

O teste de fotólise foi realizado para os materiais modificados com BiOCl, conforme ilustrado na Figura 26. A partir da curva de fotólise, pode-se concluir que o processo apresenta resultados mínimos de degradação do azul de metileno, indicando uma interferência desprezível da fotólise isolada. Isso permite avaliar de forma mais precisa a atividade fotocatalítica da membrana híbrida nos testes fotocatalíticos subsequentes.

Figura 26 – Curva de degradação (fotólise) do azul de metileno em função do tempo de irradiação para fotocatalise.



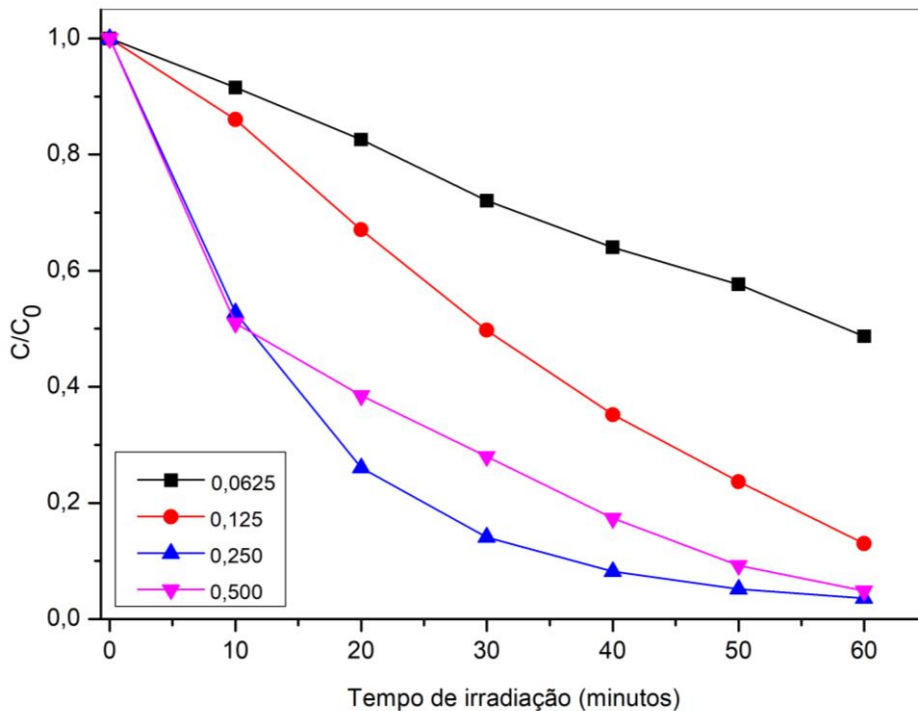
Fonte: Autoria própria (2024).

Após a realização dos testes de otimização, o sistema em fluxo foi empregado para avaliar a eficiência fotocatalítica das membranas híbridas na degradação do azul de metileno. Os espectros de UV-Vis obtidos para os ensaios de Foto-Fenton e fotocatalise, indicaram que o sistema proposto contribui significativamente para a degradação do corante, tanto nos materiais modificados com Azul da Prússia quanto naqueles modificados com BiOCl. A partir dos valores de absorbância máxima obtidos na banda centrada em 664 nm, é possível estabelecer uma relação entre a concentração em um dado tempo e a concentração inicial, conforme descrito na Equação 1. Essa relação foi aplicada aos materiais híbridos utilizados nos testes fotocatalíticos, onde A representa a absorbância no tempo avaliado, A₀ a absorbância no tempo inicial, C a concentração do azul de metileno no tempo avaliado e C₀ a concentração inicial do azul de metileno.

$$\frac{A}{A_0} = \frac{C}{C_0} \quad (1)$$

Partindo dos valores de concentração calculados, as curvas de fotodegradação do azul de metileno utilizando materiais BC/OrgSiO₂/PB estão apresentados na Figura 27. Com base nos resultados obtidos, observa-se que o aumento gradual da concentração de Azul da Prússia nas membranas híbridas contribui com uma maior taxa de degradação do azul de metileno, uma vez que a inclinação da curva é mais acentuada na sequência 0,250 > 0,125 > 0,0625. Assim, reforçando a hipótese de que a incorporação do azul da Prússia nas membranas híbridas altera de forma positiva a eficiência fotocatalítica desses materiais.

Figura 27 - Curvas de fotodegradação do azul de metileno em função do tempo de irradiação para os materiais BC/OrgSiO₂/PB.

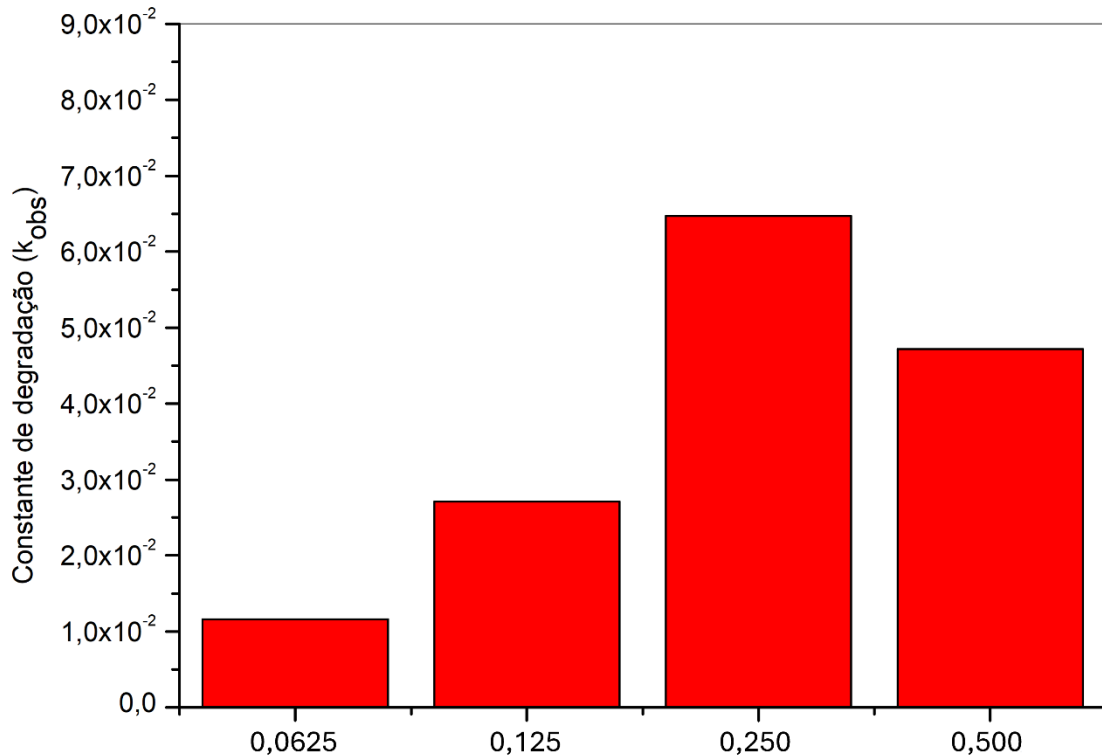


Fonte: Autoria própria (2024).

Em contrapartida, para a membrana 0,500 que detém a maior concentração do Azul da Prússia, os resultados apresentados na Figura 28 indicam uma diminuição na taxa de degradação do azul de metileno, que permite até o momento, estabelecer que existe uma concentração otimizada de incorporação do Azul da Prússia nas membranas híbridas para garantir uma ótima eficiência, considerando a sinergia entre área superficial, estrutura e atividade fotocatalítica.

Para uma melhor avaliação da atividade fotocatalítica dessas membranas híbridas, um gráfico contendo a taxa de degradação do azul de metileno para cada membrana está apresentado na Figura 28. É possível observar neste gráfico, que a taxa de degradação sofre um crescimento conforme a seguinte ordem das membranas: 0,250 > 0,125 > 0,500 > 0,0625, seguindo uma lei de velocidade de pseudo-primeira ordem, $C/C_0 = e^{-k_{obs}t}$. Esses resultados são correlacionados com os valores de área superficial destas membranas, e uma sinergia de teor ótimo utilizado do fotocatalisador Azul da Prússia nas membranas de BC/OrgSiO₂.

Figura 28 - Gráficos em barras representando a porcentagem de fotodegradação do azul de metileno dos materiais BC/OrgSiO₂/PB.



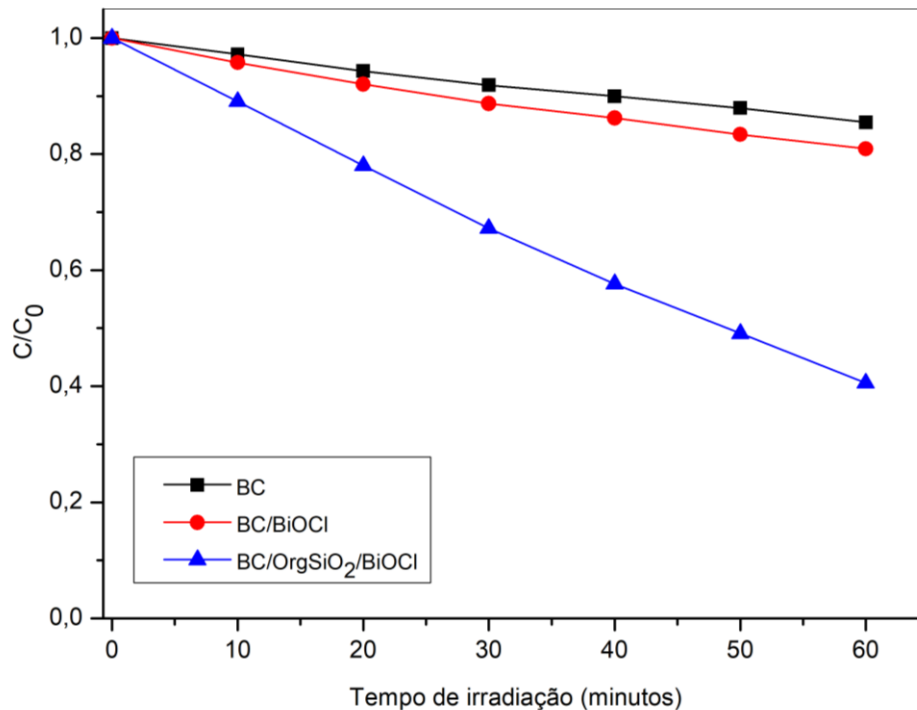
Fonte: Autoria própria (2024).

Dessa forma, considerando os dados obtidos de todas as análises realizadas neste trabalho, pode-se concluir que a membrana híbrida 0,250 apresenta teor de incorporação do Azul da Prússia mais apropriada para aplicação desejada, combinando em um material com boa área de superfície, cristalinidade e estrutura que levaram a uma melhor eficiência fotocatalítica, como denotado pelo alto teor de fotodegradação perante a reação de fotodegradação do azul de metileno. Portanto, o

aerogel híbrido 0,250 desenvolvido apresenta potencial para aplicação em sistemas de purificação fotocatalítica do tipo Foto-Fenton em condição de fluxo, representando um importante avanço em relação aos materiais comumente empregados na forma de pó ou suspensões.

Para os materiais modificados com BiOCl, com base nos valores de concentração calculados, as curvas de fotodegradação do azul de metileno são apresentadas na Figura 29. Os resultados mostram que o perfil das curvas é mais acentuado na seguinte sequência: BC/OrgSiO₂/BiOCl > BC/BiOCl > BC, demonstrando que a incorporação de BiOCl na membrana BC/OrgSiO₂ proporcionou o melhor desempenho na degradação do corante.

Figura 29 - Curvas de fotodegradação do azul de metileno em função do tempo de irradiação para os materiais modificados com BiOCl.

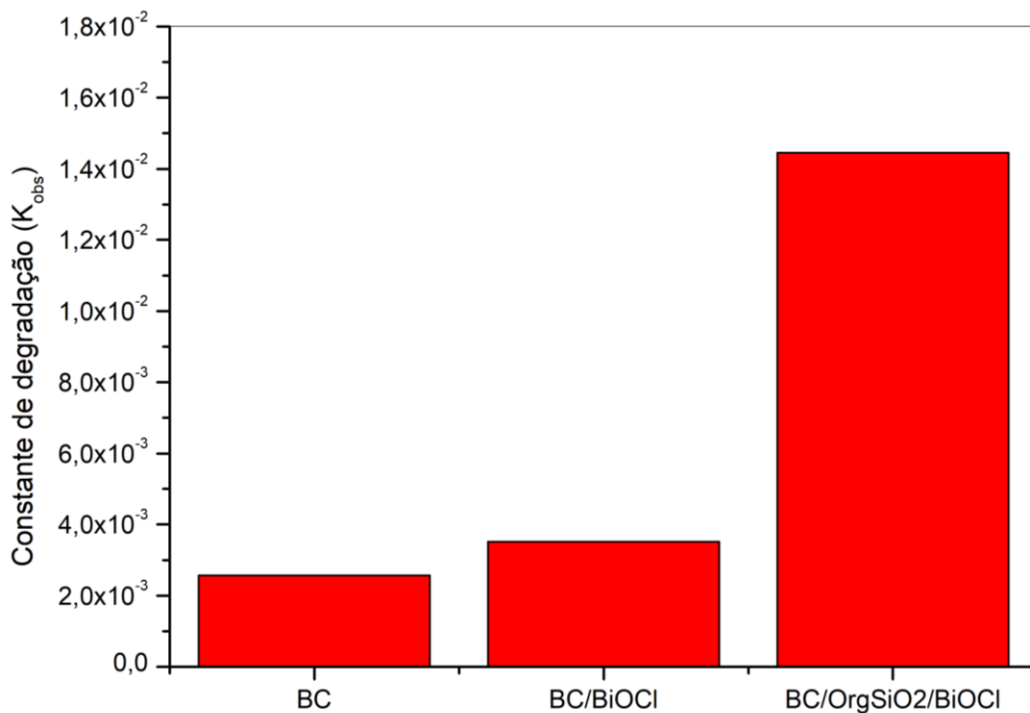


Fonte: Autoria própria (2024).

Para avaliar melhor a atividade fotocatalítica dos materiais modificados com BiOCl, foi elaborado um gráfico de barras contendo a taxa de manipulação do azul de metileno para cada membrana, apresentada na Figura 30. Observe-se, nesse gráfico, que a taxa de manipulação aumenta seguindo a ordem: BC/OrgSiO₂/BiOCl > BC/BiOCl > BC, obedecendo também a uma lei de velocidade de pseudo-primeira

ordem. Com base nesses resultados, verifica-se que a membrana BC/OrgSiO₂/BiOCl apresentou uma maior taxa de degradação do azul de metileno, corroborando com a hipótese de que a incorporação de BiOCl nas membranas híbridas à base de sílica melhora significativamente a eficiência fotocatalítica desses materiais. Esse resultado provavelmente se deve ao fato de que a incorporação de BiOCl seja mais eficiente quando os grupos de etilenodiamina complexam o fotocatalisador, fixando-o no material. Outra possibilidade está relacionada à presença de OrgSiO₂, que se liga aos grupos hidroxila da BC, favorecendo uma interação mais forte com o fotocatalisador.

Figura 30 - Gráficos em barras representando a porcentagem de fotodegradação do azul de metileno dos materiais BC, BC/BiOCl e BC/OrgSiO₂/BiOCl.



Fonte: Autoria própria (2024).

6 CONCLUSÃO

Este trabalho teve como objetivo avaliar a eficiência fotocatalítica de materiais híbridos na degradação de compostos orgânicos. Para isso, foram sintetizadas aerogéis híbridos de organosílica e BiOCl por meio do método sol-gel. Embora a análise estrutural detalhada dessas membranas, utilizando porosimetria de nitrogênio, não tenha sido possível devido à indisponibilidade dos recursos necessários, as análises de FTIR e DRX forneceram informações importantes sobre a composição das

membranas, com a identificação de bandas e picos característicos das fases de sílica e BiOCl. Além disso, as micrografias confirmaram a incorporação de sílica nas fibras de celulose bacteriana. No entanto, numa primeira análise, não foi possível observar ou inferir com clareza a incorporação bem-sucedida de BiOCl e PB. Para comprovar a presença dos fotocatalisadores e quantificar suas respectivas proporções, serão necessárias análises elementares adicionais, como a técnica de EDS.

Com base nos testes fotocatalíticos realizados, conclui-se que a membrana híbrida BC/OrgSiO₂/BiOCl demonstrou a maior eficiência catalítica na fotodegradação do azul de metileno, evidenciando que a incorporação de sílica e BiOCl promove uma sinergia ideal entre cristalinidade e estrutura, o que potencializa a fotodegradação do corante. Esses resultados indicam que a membrana híbrida BC/OrgSiO₂/BiOCl pode ser utilizada com eficácia como fotocatalisador em sistemas de fotocatalítico em condição de fluxo.

Além disso, foram sintetizadas aerogéis híbridos com diferentes concentrações de Azul da Prússia, também por meio do método sol-gel, e analisadas por técnicas de MEV e porosimetria de nitrogênio, que mostraram que a incorporação de Azul da Prússia não alterou a estrutura da membrana, mas resultou em áreas de superfície superiores devido sua estrutura cúbica aberta com íons metálicos unidos por pontes cianeto (Fe-C≡N-Fe), criando poros em escala nanométrica que aumentam a área superficial quando incorporados em uma matriz de sílica e celulose. A sílica, conhecida por sua alta porosidade, e a celulose bacteriana, com sua estrutura fibrilar, ajudam a distribuir uniformemente o PB, formando uma rede interconectada que amplia ainda mais a área disponível. Essa combinação cria um efeito sinérgico, onde o PB adiciona porosidade funcional e a matriz de aerogel mantém a estabilidade estrutural, otimizando o aproveitamento da área superficial. A presença das fases de Azul da Prússia, sílica e celulose bacteriana (BC) foi confirmada nos espectros de FTIR e nos difratogramas das membranas.

Nos testes de Foto-Fenton, a membrana híbrida com quantidade de 0,250 mmol de Azul da Prússia apresentou a melhor eficiência na fotodegradação do azul de metileno, evidenciando que a quantidade de azul da Prússia incorporado desempenha um papel crucial no desempenho fotocatalítico. A combinação ideal de área de superfície, cristalinidade e estrutura das membranas com azul da Prússia potencializa a fotodegradação do corante, tornando-as promissoras para aplicação como fotocatalisadores em sistemas de refluxo fotocatalítico.

Em resumo, este estudo contribui para o avanço no desenvolvimento de materiais fotocatalíticos híbridos, com boas perspectivas de aplicação no tratamento de efluentes e na degradação de compostos orgânicos, abrindo caminho para futuras investigações e otimizações desses sistemas.

7 PERSPECTIVAS

Os resultados obtidos neste trabalho demonstraram o potencial dos materiais estudados, evidenciando características promissoras, como a sinergia entre área superficial e tamanho de poros, além de uma estrutura cristalina bem definida. Contudo, ainda há a necessidade de explorar condições adicionais para otimizar sua eficiência. No caso dos materiais à base de BiOCl, futuros estudos podem investigar suas propriedades utilizando rotas sintéticas alternativas, como metodologias com etapas solvotérmicas. Já os materiais à base de Azul da Prússia apresentam potencial para uma boa incorporação do composto, sendo relevante avaliar seu desempenho em diferentes concentrações e tempos de reação.

Como perspectiva, sugere-se a investigação do desempenho dos materiais em diferentes condições de pH, na presença de outros contaminantes e sua aplicação em sistemas de fluxo contínuo em escala piloto, com foco no tratamento de águas residuais industriais. Embora os experimentos tenham sido realizados em escala laboratorial, estudos em escala piloto são essenciais para avaliar a viabilidade prática dos sistemas desenvolvidos. Acredita-se também que a combinação de metodologias, como fotocatalise e adsorção, possa abrir novos caminhos para o tratamento eficiente de efluentes industriais.

Este trabalho contribuiu significativamente para a compreensão do comportamento fotocatalítico de materiais de organosílica híbridos modificados com BiOCl e Azul da Prússia na degradação de compostos orgânicos. Futuras investigações podem explorar modificações adicionais nas membranas, utilizando outros materiais que ampliem sua eficiência e durabilidade.

REFERÊNCIAS

- [1] PRADO, D. **Poluentes Orgânicos Persistentes: a Dúzia Suja da Convenção de Estocolmo e a Realidade Brasileira**. São Paulo: Dialética, 2021. v. 1
- [2] YE, S. et al. Simultaneous removal of organic pollutants and heavy metals in wastewater by photoelectrocatalysis: A review. **Chemosphere**, v. 273, p. 128503, jun. 2021.
- [3] CARSON, R. **Primavera Silenciosa**. 2. ed. São Paulo: Portico, 1962. v. 1
- [4] RUZZIN, J. Public health concern behind the exposure to persistent organic pollutants and the risk of metabolic diseases. **BMC Public Health**, v. 12, n. 1, p. 298, dez. 2012.
- [5] THAKUR, M.; PATHANIA, D. Environmental fate of organic pollutants and effect on human health. Em: **Abatement of Environmental Pollutants**. [s.l.] Elsevier, 2020. p. 245–262.
- [6] GENOV, T. et al. Linking organochlorine contaminants with demographic parameters in free-ranging common bottlenose dolphins from the northern Adriatic Sea. **Science of The Total Environment**, v. 657, p. 200–212, mar. 2019.
- [7] **Inventário nacional de bifenilas policloradas (PCB): convenção de Estocolmo**. [s.l.] Ministério do Meio Ambiente, 2024.
- [8] **Plano de ação para a gestão dos novos poluentes orgânicos persistentes (POPs) de uso industrial**. [s.l.] Ministério do Meio Ambiente, 2024.
- [9] **Plano nacional de implementação Brasil: convenção de Estocolmo**. [s.l.] Ministério do Meio Ambiente, 2024.
- [10] CHEN, S. et al. Mapping the Potential Global Distribution of Red Imported Fire Ant (*Solenopsis invicta* Buren) Based on a Machine Learning Method. **Sustainability**, v. 12, n. 23, p. 10182, 6 dez. 2020.
- [11] ZITKO, V. Chlorinated Pesticides: Aldrin, DDT, Endrin, Dieldrin, Mirex. Em: FIEDLER, H. (Ed.). **Persistent Organic Pollutants**. The Handbook of Environmental Chemistry. Berlin/Heidelberg: Springer-Verlag, 2003. v. 3Op. 47–90.
- [12] PI, Y. et al. Adsorptive and photocatalytic removal of Persistent Organic Pollutants (POPs) in water by metal-organic frameworks (MOFs). **Chemical Engineering Journal**, v. 337, p. 351–371, abr. 2018.
- [13] AMETA, S. C.; AMETA, R. (EDS.). **Advanced oxidation processes for wastewater treatment: emerging green chemical technology**. London: Academic Press, 2018.

- [14] AMORIM, C. C. D.; LEÃO, M. M. D.; MOREIRA, R. D. F. P. M. Comparação entre diferentes processos oxidativos avançados para degradação de corante azo. **Engenharia Sanitaria e Ambiental**, v. 14, n. 4, p. 543–550, dez. 2009.
- [15] OLLER, I.; MALATO, S. Photo-Fenton applied to the removal of pharmaceutical and other pollutants of emerging concern. **Current Opinion in Green and Sustainable Chemistry**, v. 29, p. 100458, jun. 2021.
- [16] WANG, N. et al. Prussian Blue Microcrystals with Morphology Evolution as a High-Performance Photo-Fenton Catalyst for Degradation of Organic Pollutants. **ACS Applied Materials & Interfaces**, v. 11, n. 1, p. 1174–1184, 9 jan. 2019.
- [17] HENRY, C. Size Effects on Structure and Morphology of Free or Supported Nanoparticles. Em: BRÉCHIGNAC, C.; HOUDY, P.; LAHMANI, M. (Eds.). **Nanomaterials and Nanochemistry**. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2007. p. 3–34.
- [18] WU, J. et al. Quasi-solid state dye-sensitized solar cells-based gel polymer electrolytes with poly(acrylamide)–poly(ethylene glycol) composite. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 181, n. 2–3, p. 333–337, jul. 2006.
- [19] MEYERS, M. A.; MISHRA, A.; BENSON, D. J. Mechanical properties of nanocrystalline materials. **Progress in Materials Science**, v. 51, n. 4, p. 427–556, maio 2006.
- [20] PATEL, J. K.; PATHAK, Y. V. (EDS.). **Emerging Technologies for Nanoparticle Manufacturing**. Cham: Springer International Publishing, 2021.
- [21] SULTANA, K. A. et al. Sustainable synthesis of zinc oxide nanoparticles for photocatalytic degradation of organic pollutant and generation of hydroxyl radical. **Journal of Molecular Liquids**, v. 307, p. 112931, jun. 2020.
- [22] HOFFMANN, M. R. et al. Environmental Applications of Semiconductor Photocatalysis. **Chemical Reviews**, v. 95, n. 1, p. 69–96, jan. 1995.
- [23] THAKUR, S. et al. Advances in powder nano-photocatalysts as pollutant removal and as emerging contaminants in water: Analysis of pros and cons on health and environment. **Advanced Powder Materials**, v. 3, n. 6, p. 100233, dez. 2024.
- [24] ZHAO, Y.; LI, Y.; SUN, L. Recent advances in photocatalytic decomposition of water and pollutants for sustainable application. **Chemosphere**, v. 276, p. 130201, ago. 2021.
- [25] TINOCO NAVARRO, L. K.; JAROSLAV, C. Enhancing Photocatalytic Properties of TiO₂ Photocatalyst and Heterojunctions: A Comprehensive Review of the Impact of Biphasic Systems in Aerogels and Xerogels Synthesis, Methods, and Mechanisms for Environmental Applications. **Gels**, v. 9, n. 12, p. 976, 13 dez. 2023.

- [26] LIU, S.-Q. et al. Degradation of dye rhodamine B under visible irradiation with Prussian blue as a photo-Fenton reagent. **Environmental Chemistry Letters**, v. 9, n. 1, p. 31–35, mar. 2011.
- [27] WANG, Q. et al. Preparation of Fe₃O₄@Prussian blue core/shell composites for enhanced photo-Fenton degradation of rhodamine B. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 606, p. 125416, dez. 2020.
- [28] LIU, S.-Q. et al. Effect of alkali cations on heterogeneous photo-Fenton process mediated by Prussian blue colloids. **Journal of Hazardous Materials**, v. 182, n. 1–3, p. 665–671, out. 2010.
- [29] KHAN, M. M. Introduction of photocatalysis and photocatalysts. Em: **Theoretical Concepts of Photocatalysis**. [s.l.] Elsevier, 2023. p. 1–13.
- [30] OWOLABI, T. O. et al. Bismuth oxychloride photocatalytic wide band gap adjustment through oxygen vacancy regulation using a hybrid intelligent computational method. **Materials Chemistry and Physics**, v. 290, p. 126524, out. 2022.
- [31] AMETA, R.; AMETA, S. C. **Photocatalysis**. 0. ed. [s.l.] CRC Press, 2016.
- [32] WANG, Q. et al. The preparation of BiOCl photocatalyst and its performance of photodegradation on dyes. **Materials Science in Semiconductor Processing**, v. 17, p. 87–93, jan. 2014.
- [33] ZHANG, X. et al. Generalized One-Pot Synthesis, Characterization, and Photocatalytic Activity of Hierarchical BiOX (X = Cl, Br, I) Nanoplate Microspheres. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 112, n. 3, p. 747–753, 1 jan. 2008.
- [34] TIAN, J. et al. Enhanced photocatalytic activity of BiOCl with regulated morphology and band structure through controlling the adding amount of HCl. **Materials Letters**, v. 272, p. 127860, ago. 2020.
- [35] ZHANG, K. et al. Study of the electronic structure and photocatalytic activity of the BiOCl photocatalyst. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 68, n. 3–4, p. 125–129, 7 nov. 2006.
- [36] LEI, Y. et al. Synthesis, characterization and assembly of BiOCl nanostructure and their photocatalytic properties. **CrystEngComm**, v. 11, n. 9, p. 1857, 2009.
- [37] LUDI, A. Prussian blue, an inorganic evergreen. **Journal of Chemical Education**, v. 58, n. 12, p. 1013, dez. 1981.
- [38] WARE, M. Prussian Blue: Artists' Pigment and Chemists' Sponge. **Journal of Chemical Education**, v. 85, n. 5, p. 612, maio 2008.
- [39] Buser, HJ, Schwarzenbach, D., Petter, W., & Ludi, A. (1977). A estrutura cristalina do Azul da Prússia- Fe₄[Fe(CN)₆]₃.xH₂O. **Química Inorgânica**, 16(11), 2704–2710. , [s.d.].

- [40] DUNBAR, K. R.; HEINTZ, R. A. Chemistry of Transition Metal Cyanide Compounds: Modern Perspectives. Ed: KARLIN, K. D. (Ed.). **Progress in Inorganic Chemistry**. 1. ed. [s.l.] Wiley, 1996. v. 45p. 283–391.
- [41] ROBIN, M. B. The Color and Electronic Configurations of Prussian Blue. **Inorganic Chemistry**, v. 1, n. 2, p. 337–342, maio 1962.
- [42] CAI, Y. et al. Synthesis of BiOCl nanosheets with oxygen vacancies for the improved photocatalytic properties. **Applied Surface Science**, v. 439, p. 697–704, maio 2018.
- [43] CUI, D. et al. Photocatalytic reduction on Bi-based p-block semiconductors. [s.d.].
- [44] MENG, X.; ZHANG, Z. Bismuth-based photocatalytic semiconductors: Introduction, challenges and possible approaches. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 423, p. 533–549, nov. 2016.
- [45] HUANG, H. et al. Rational design on 3D hierarchical bismuth oxyiodides via in situ self-template phase transformation and phase-junction construction for optimizing photocatalysis against diverse contaminants. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 203, p. 879–888, abr. 2017.
- [46] DONG, F. et al. Room temperature synthesis and highly enhanced visible light photocatalytic activity of porous BiOI/BiOCl composites nanoplates microflowers. **Journal of Hazardous Materials**, v. 219–220, p. 26–34, jun. 2012.
- [47] LÓPEZ-CUÉLLAR, E. et al. Thin Films of Bismuth Oxyhalides (BiOX, X = Cl, Br, I) Deposited by Thermal Evaporation for the Decontamination of Water and Air by Photocatalysis. **Catalysts**, v. 14, n. 10, p. 716, 14 out. 2024.
- [48] RANA, A. et al. An overview on cellulose-supported semiconductor photocatalysts for water purification. **Nanotechnology for Environmental Engineering**, v. 6, n. 2, p. 40, ago. 2021.
- [49] YANG, J. et al. Recent Progress of Cellulose-Based Hydrogel Photocatalysts and Their Applications. **Gels**, v. 8, n. 5, p. 270, 26 abr. 2022.
- [50] ALMEIDA DA SILVA, T. C. et al. Designing Highly Photoactive Hybrid Aerogels for In-Flow Photocatalytic Contaminant Removal Using Silica-Coated Bacterial Nanocellulose Supports. **ACS Applied Materials & Interfaces**, v. 15, n. 19, p. 23146–23159, 17 maio 2023.
- [51] FERREIRA-NETO, E. P. et al. Bacterial Nanocellulose/MoS₂ Hybrid Aerogels as Bifunctional Adsorbent/Photocatalyst Membranes for *in-Flow* Water Decontamination. **ACS Applied Materials & Interfaces**, v. 12, n. 37, p. 41627–41643, 16 set. 2020.
- [52] AEGERTER, M. A. et al. (EDS.). **Springer Handbook of Aerogels**. Cham: Springer International Publishing, 2023.

- [53] TIRYAKI, E. et al. Plasmon-Sensitized Silica-Titanium Aerogels as Potential Photocatalysts for Organic Pollutants and Bacterial Strains. **ACS Omega**, v. 8, n. 37, p. 33857–33869, 19 set. 2023.
- [54] WICKLEIN, B. et al. Nanostructured carbon–metal hybrid aerogels from bacterial cellulose. **RSC Advances**, v. 7, n. 67, p. 42203–42210, 2017.
- [55] FERREIRA-NETO, E. P. et al. Prussian blue as a co-catalyst for enhanced Cr(VI) photocatalytic reduction promoted by titania-based nanoparticles and aerogels. **New Journal of Chemistry**, v. 45, n. 23, p. 10217–10231, 2021.
- [56] CHEN, Y. et al. Facile Synthesis of BiOCl Nanoflakes with Highly Efficient Photocatalytic Activity. **ChemistrySelect**, v. 6, n. 4, p. 852–857, 27 jan. 2021.
- [57] DE ALMEIDA, L. N. B. et al. Process Comparison for Caffeine Degradation: Fenton, Photo-Fenton, UV/H₂O₂ and UV/Fe³⁺. **Water, Air, & Soil Pollution**, v. 232, n. 4, p. 147, abr. 2021.
- [58] RAMOS, R. O. et al. Degradation of indigo carmine by photo-Fenton, Fenton, H₂O₂/UV-C and direct UV-C: Comparison of pathways, products and kinetics. **Journal of Water Process Engineering**, v. 37, p. 101535, out. 2020.
- [59] THAKUR, V. K. (ED.). **Nanocellulose Polymer Nanocomposites: Fundamentals and Applications**. 1. ed. [s.l.] Wiley, 2014.
- [60] LUSTRI, W. R. et al. Microbial Cellulose — Biosynthesis Mechanisms and Medical Applications. Em: POLETTI, M.; ORNAGHI, H. L. (Eds.). **Cellulose - Fundamental Aspects and Current Trends**. [s.l.] InTech, 2015.
- [61] KOTTISOV, S. YU. et al. Aerogel-Based Single-Ion Magnets: A Case Study of a Cobalt(II) Complex Immobilized in Silica. **Molecules**, v. 28, n. 1, p. 418, 3 jan. 2023.
- [62] LIEBNER, F.; ROSENAU, T. (EDS.). Title, Copyright, Foreword. Em: **ACS Symposium Series**. Washington, DC: American Chemical Society, 2012. v. 1107p. i–v.
- [63] LEITCH, M. E. et al. Bacterial Nanocellulose Aerogel Membranes: Novel High-Porosity Materials for Membrane Distillation. **Environmental Science & Technology Letters**, v. 3, n. 3, p. 85–91, 8 mar. 2016.
- [64] DREW, D. M. Simultaneous determination of ferrocyanide and ferricyanide in aqueous solutions using infrared spectrometry. **Analytical Chemistry**, v. 45, n. 14, p. 2423–2424, 1 dez. 1973.
- [65] RAHMAN, K. U. et al. Flexible bacterial cellulose-based BC-SiO₂-TiO₂-Ag membranes with self-cleaning, photocatalytic, antibacterial and UV-shielding properties as a potential multifunctional material for combating infections and environmental applications. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 9, n. 1, p. 104708, fev. 2021.

- [66] INTAPHONG, P. et al. Effect of pH on Phase, Morphology and Photocatalytic Properties of BiOBr Synthesized by Hydrothermal Method. **Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials**, v. 30, n. 3, p. 714–721, mar. 2020.
- [67] ZHAO, C. et al. 3D BiOBr/BiOCl heterostructure microspheres with enhanced photocatalytic activity. **Journal of Materials Science: Materials in Electronics**, v. 31, n. 3, p. 1868–1878, fev. 2020.
- [68] QIAO, S. et al. Structure defects engineering in Prussian blue cathode materials for high-performance sodium-ion batteries. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 950, p. 169903, jul. 2023.
- [69] HALAPPA, P.; RAJASHEKAR, H. M.; SHIVAKUMARA, C. Synthesis and structural characterization of orange red light emitting Sm³⁺ activated BiOCl phosphor for WLEDs applications. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 785, p. 169–177, maio 2019.
- [70] MARCHIORI, L. et al. Effect of drying methods on the structure and properties of bacterial nanocellulose/MoS₂ hybrid gel membranes and sphere-like particles for enhanced adsorption and photocatalytic applications. **Journal of Sol-Gel Science and Technology**, v. 110, n. 3, p. 635–653, jun. 2024.