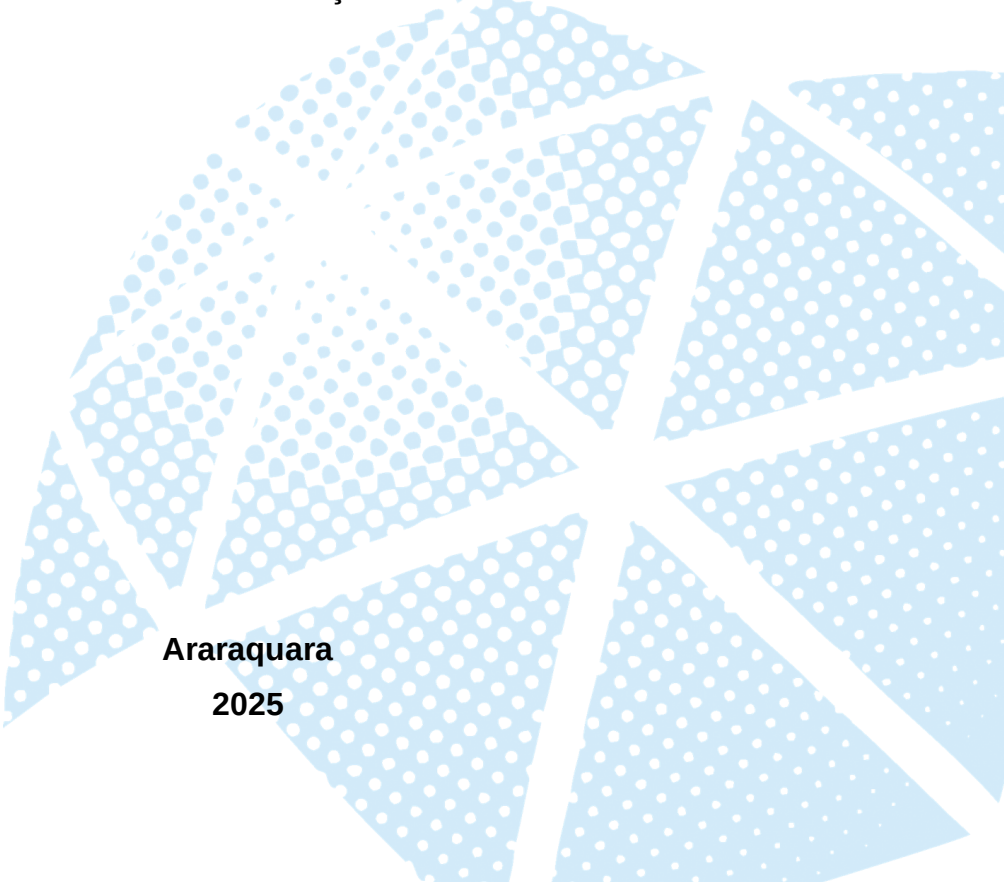


UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA – UNESP
Instituto de Química - Câmpus de Araraquara

VINÍCIUS AUGUSTO DA SILVA

**INTEGRAÇÃO DE COMPOSTOS DE BISMUTO EM AEROGÉIS DE CELULOSE
BACTERIANA PARA FOTODEGRADAÇÃO DE CONTAMINANTES**

Araraquara
2025



VINÍCIUS AUGUSTO DA SILVA

**INTEGRAÇÃO DE COMPOSTOS DE BISMUTO EM AEROGÉIS DE CELULOSE
BACTERIANA PARA FOTODEGRADAÇÃO DE CONTAMINANTES**

Dissertação apresentada à Universidade Estadual Paulista (UNESP), Instituto de Química, para obtenção do título de Mestre em Química.

Área de concentração: Química Inorgânica.

Orientador: Prof. Dr. Sidney José Lima
Ribeiro

Coorientador: Prof. Dr. Elias Paiva
Ferreira Neto

ARARAQUARA

2025

S586i Silva, Vinícius Augusto da
Integração de compostos de bismuto em aerogéis de
celulose bacteriana para fotodegradação de contaminantes /
Vinícius Augusto da Silva. -- Araraquara, 2025
85 f. : il.

Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual Paulista
(UNESP), Instituto de Química, Araraquara
Orientador: Sidney José Lima Ribeiro
Coorientador: Elias Paiva Ferreira Neto

1. Fotocatálise. 2. Bismuto. 3. Celulose. 4. Materiais
nanoestruturados. 5. Materiais compostos. I. Título.

IMPACTO POTENCIAL DESTA PESQUISA

Esta pesquisa promove o avanço científico e técnico no tratamento de águas residuais ao desenvolver materiais à base de bismuto e celulose bacteriana, capazes de utilizar luz solar para a fotodegradação de contaminantes. O impacto esperado inclui a melhoria da qualidade da água, contribuição para a remediação ambiental e alinhamento aos ODS, especialmente nas áreas de saúde, saneamento e inovação tecnológica.

POTENTIAL IMPACT OF THIS RESEARCH

This research promotes scientific and technical progress in wastewater treatment by developing materials based on bismuth and bacterial cellulose, capable of using sunlight for the photodegradation of contaminants. The expected impact includes improving water quality, contributing to environmental remediation and aligning with SDGs, especially in the areas of health, sanitation and technological innovation.

CERTIFICADO DE APROVAÇÃO

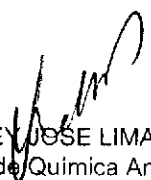
TÍTULO DA DISSERTAÇÃO: "Integração de Compostos de Bismuto em Aerogéis de Celulose Bacteriana para Fotodegradação de Contaminantes"

AUTOR: VINICIUS AUGUSTO DA SILVA

ORIENTADOR: SIDNEY JOSE LIMA RIBEIRO

COORIENTADOR: ELIAS PAIVA FERREIRA NETO

Aprovado como parte das exigências para obtenção do Título de Mestre em Química, pela Comissão Examinadora:


Prof. Dr. SIDNEY JOSE LIMA RIBEIRO (Participação Virtual)
Departamento de Química Analítica, Físico-Química e Inorgânica / Instituto de Química - UNESP- Araraquara


Prof.^a Dr.^a RAQUEL FERNANDES PUPO NOGUEIRA (Participação Virtual)
Departamento de Química Analítica, Físico-Química e Inorgânica / Instituto de Química - UNESP - Araraquara

Prof. Dr. SAJJAD ULLAH (Participação Virtual)
University of Peshawar / UOP - Paquistão

Araraquara, 29 de janeiro de 2025

DADOS CURRICULARES

IDENTIFICAÇÃO	
	VINÍCIUS AUGUSTO DA SILVA data de nascimento 31/03/1994
Nacionalidade	Brasileiro
Nome em citações bibliográficas:	Silva, Vinícius Silva, V. A.
Endereço profissional	Universidade Estadual Paulista (UNESP), Instituto de Química, Campus de Araraquara Departamento de Química Analítica, Físico-química e Inorgânica Rua Francisco Degni, 55 Quitandinha, Araraquara – SP CEP 14800-900 Telefone: (16) 3301-9636
Currículo Lattes	https://lattes.cnpq.br/5624025321311085
ORCID	https://orcid.org/0009-0009-5491-627X
outro identificador	https://br.linkedin.com/in/vinicius-augustosilva
FORMAÇÃO ACADÊMICA	
QM B09QT/2021	Bacharelado em Química Tecnológica (Bacharel em Química Tecnológica) Universidade Estadual Paulista (UNESP), Instituto de Química
PARTICIPAÇÃO EM EVENTOS CIENTÍFICOS	
46ª REUNIÃO ANUAL DA SOCIEDADE BRASILEIRA DE QUÍMICA (46ª RASBQ), 2023, (Águas de Lindóia – SP). Bismuth vanadate supported in bacterial cellulose for photodegradation of contaminants of emerging concern. 2023. (Apresentação de pôster).	
12º NANOANDES WORKSHOP, 2023, (Araraquara e Campinas – SP). Photonics and its applications in Energy, Health, Environment and Agriculture.	

Dedico este trabalho ao meu pai, que não
pôde ver o fim desse ciclo e de muitos
outros que queria ter acompanhado.

AGRADECIMENTOS

Agradeço aos meus pais, Sonia e Romildo, pelo apoio para que eu pudesse concluir meus estudos e por não terem medido esforços para que eu chegasse até aqui. Agradeço à toda minha família, mas principalmente aos meus primos mais velhos e à minha irmã, Gustavo, Natália, Gabriela e Patrícia, respectivamente, por sempre caminhar para que um dia eu pudesse correr, netos da dona Anna que vão sempre mais longe na vida.

Agradeço muito ao meu orientador, Prof. Dr. Sidney José Lima Ribeiro pela tranquilidade que me traz a sua orientação, seu apoio e incentivo, que me faz crescer muito academicamente. Todas as oportunidades que tive durante esses anos, desde a volta à Araraquara até o fim desse mestrado começaram com o seu apoio. Toda sua história me inspira a ser melhor e continuar a viver essa vida acadêmica.

Agradeço demais ao meu coorientador Prof. Dr. Elias Paiva Ferreira Neto, foi essencial o seu suporte quando eu mais precisei. Não terminaria esse programa de pós-graduação sem seus conselhos e motivação. Assim como vejo no Sidney, ver aonde você chegou na vida profissional me faz acreditar num futuro melhor.

Agradeço também aos meus colegas do grupo Fotônicos Araraquara, pela ajuda em todos os equipamentos que eu aprendi a operar, todos as risadas e fofocas, toda motivação. Todo esforço se tornou mais leve ao conviver com vocês. Estendo esse agradecimento aos Fotônicos da unidade laboratorial descentralizada da Unesp em Florianópolis, Laboratório de Bioinorgânica e Cristalografia da Universidade Federal de Santa Catarina – LABINC – UFSC. Fizeram da minha estadia em Santa Catarina uma experiência excepcional dentro e fora do laboratório.

Agradeço à minha amada Catarina, pelo apoio que tem me dado todos os dias. Você me faz ser melhor sempre e toda vitória minha será sempre nossa. Eu te amo muito.

Expresso toda minha gratidão ao Instituto de Química pela formação que me permitiu completar este programa de Mestrado em Química, bem como por todos os recursos e apoio fornecidos. Agradeço também ao CNPq e FAPESP pelo apoio financeiro durante todo o projeto de mestrado e pelo apoio contínuo aos laboratórios onde realizei minhas pesquisas.

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq), pela concessão de bolsa de pesquisa (processo 131584/2022-7)

O presente trabalho foi realizado com financiamento do Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq), processo CNPq 407414/2023-1.

“A ciência é mais do que um corpo de conhecimento; é uma maneira de pensar. É uma aventura da mente humana que depende de nossa disposição de questionar, explorar e descobrir, aceitando o que o universo realmente é, e não o que gostaríamos que fosse”.

Carl Sagan

RESUMO

O aumento na contaminação antropogênica dos recursos hídricos e na demanda por água potável em todo o mundo resulta na urgência da pesquisa para a remediação das águas residuais. Entre as tecnologias voltadas para a degradação e remoção de contaminantes, se destaca a fotocatalise heterogênea promovida por nanomateriais semicondutores, considerada um processo de baixo custo, podendo fazer uso da luz solar, para ocorrer. Diversos compostos de bismuto apresentam atividade fotocatalítica promissora sob luz visível, principalmente devido à sua baixa energia de band gap, baixa toxicidade e relativa estabilidade química. A síntese típica de fotocatalisadores envolve a produção de suas partículas de tamanho micro ou nanométrico, desejáveis para a eficácia em fotocatalise heterogênea, porém levanta desafios para sua aplicação extensiva. Neste trabalho relatamos a associação de compostos de bismuto e celulose bacteriana para fotocatalise heterogênea em sistema em fluxo. A modificação da superfície do biopolímero orgânico foi realizada por cristalização de BiVO_4 , Bi_2O_3 , BiOI e BiOCl em tratamento solvotérmico em diferentes sínteses, seguida de secagem supercrítica em CO_2 . A caracterização meticulosa dos materiais permitiu relacionar suas propriedades físico-químicas e estruturais com a atividade fotocatalítica, resultando em até 80% de degradação de corante azul de metileno em 120 minutos de irradiação solar simulada. Portanto, o trabalho marca um avanço significativo na síntese membranas para aplicações fotocatalíticas contínuas do fluxo sob a luz solar. Este trabalho desempenha um papel crucial no desenvolvimento de novos materiais para a remoção de poluentes orgânicos e purificação de água.

Palavras-chave: *Aerogéis. Fotocatálise em fluxo. Celulose bacteriana. Compostos de bismuto*

ABSTRACT

The increase in anthropogenic contamination of water resources and demand for drinking water worldwide results in the urgency of research for wastewater remediation. Among the technologies aimed at degradation and removal of contaminants, stands out the heterogeneous photocatalysis promoted by semiconductor nanomaterials, considered a low-cost process, which can make use of sunlight to occur. Many bismuth compounds show promising photocatalytic activity under visible light, mainly due to their low band gap energy, low toxicity and relative chemical stability. The typical synthesis of photocatalysts involves the production of their micro or nanometric size particles, desirable for the effectiveness in heterogeneous photocatalysis, but raises challenges for its extensive application. In this work we report the association of bismuth compounds and bacterial cellulose for heterogeneous photocatalysis in a flow system. The modification of the surface of the organic biopolymer was performed by crystallization of BiVO_4 , Bi_2O_3 , BiOI and BiOCl in solvothermal treatment in different syntheses, followed by supercritical drying in CO_2 . The meticulous characterization of the materials allowed us to relate their physical-chemical and structural properties with photocatalytic activity, resulting in up to 80% degradation of methylene blue dye in 120 minutes of simulated solar irradiation. Therefore, the work marks a significant advance in membrane synthesis for continuous photocatalytic applications of flux under sunlight. This work plays a crucial role in the development of new materials for the removal of organic pollutants and water purification.

Keywords: Aerogel, Flow photocatalysis. Bacterial cellulose. Bismuth compounds.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 – Esquema de formação dos radicais em reações de fotocatalise.....	19
Figura 2 – (a) estrutura cristalina do monoclínico BiVO_4 , (b) estrutura poliédrica correspondente (tetraedro VO_4 em azul e dodecaedro BiO_8 em roxo), (c) visão superior e (d) visão lateral.	21
Figura 3 – Estrutura cristalina do monoclínico α - Bi_2O_3 , as esferas cinzas representam átomos de bismuto enquanto as vermelhas representam oxigênio.....	22
Figura 4 – Representação esquemática da estrutura cristalina de oxihaleto de bismuto.....	23
Figura 5 – Membrana de BC com seu aspecto de gel na visão macroscópica (a) e imagem de microscopia eletrônica de varredura (MEV) de membrana de aerogel de BC (b).	25
Figura 6 – Modelo de LaMer e Dinegar	26
Figura 7 – Esquema do diagrama de fases do CO_2 e o caminho percorrido no processo de secagem supercrítica.	28
Figura 9 – Aerogéis obtidos de BC, BCBO1, BCBV4 e BCBOI, da esquerda para a direita.....	42
Figura 10 – Espectros FTIR dos a) aerogéis de BC pura e BCBV e b) da região selecionada ($1750 - 400 \text{ cm}^{-1}$) da BC pura e BCBV.	44
Figura 11 – Medidas de espectroscopia Raman de algumas amostras de BCBV em comparação com padrão de BiVO_4 monoclínico.	45
Figura 12 – Imagens de MEV de aerogéis de (a) BCBV1, (b) BCBV2, (c) BCBV3, (d) BCBV4, (e) BCBV5 e (f) BCBV6.	46
Figura 13 – Difrátogramas de DRX dos aerogéis de BCBV e padrão de BiVO_4	48
Figura 14 – (a) Curvas de degradação de MB sob irradiação solar simulada. (b) Percentual total de azul de metileno removido via adsorção e fotocatalise durante 150 minutos. (c) Percentual de adsorção no escuro durante 30 minutos.....	50
Figura 15 – Constantes cinéticas da fotodegradação de MB pelos aerogéis e BCBV.	52
Figura 16 – Espectros FTIR dos a) aerogéis de BC pura e BCBO e b) da região selecionada ($1750 - 400 \text{ cm}^{-1}$) da BC pura e BCBO.....	53
Figura 17 – Imagens de MEV de aerogéis de (a) BCBO1, (b) BCBO2, (c) BCBO3, e (d) BCBO4.....	54

Figura 18 – Difractogramas de DRX dos aerogéis de BC e BCBO.....	55
Figura 19 – (a) Curvas de degradação de MB sob irradiação solar simulada. (b) Percentual total de azul de metileno removido via adsorção e fotocatalise durante 150 minutos. (c) Percentual de adsorção no escuro durante 30 minutos.....	57
Figura 20 – Espectros FTIR dos aerogéis de BC pura, BCBOI e BCBOICl	58
Figura 21 – Imagens de MEV de aerogéis de (a- c) BCBOI, (d-f) BCBOICl.....	59
Figura 22 – Difractogramas de DRX dos aerogéis de BCBOI, BCBOICl e padrões de BiOI e BiOCl.	60
Figura 23 – Resultados da avaliação fotocatalítica de membranas híbridas de celulose bacteriana e oxihaleto de bismuto. (a) Curvas de degradação de MB sob irradiação solar simulada; (b) percentual total de azul de metileno removido via adsorção e fotocatalise durante 150 minutos; (c) percentual de adsorção no escuro durante 30 minutos.....	62
Figura 24 – Comparação em barras das constantes cinéticas da fotodegradação de MB pelos aerogéis de BC, BCBV4, BCBOI e BCBOICl.	63
Figura 25 – Isotermas de adsorção-dessorção de N ₂ para os aerogéis de BC, BCBV4, BCBOI e BCBOI.	64
Figura A1 – Band gap de amostras de BCBV a) 1, b) 2, c) 3, d) 4, e) 5 e f) 6.....	80
Figura A2 – Band gap de amostras de BCBO a) 1, b) 2, c) 3, d) 4, e) 5 e f) 6.	81
Figura A3 – Band gap de amostras de BC pura BCBOX a) BC, b) BCBOI e c) BCBOICl.....	82
Figura A4 – a) Gráfico de determinação da energia de band gap pelo método de Tauc e b).espectro de reflectância difusa no UV-vis de BC pura.	82
Figura A5 – Espectros de reflectância difusa no UV-vis de BCBV.	83
Figura A6 – Espectros de reflectância difusa no UV-vis de BCBO.....	83
Figura A7 – Espectros de reflectância difusa no UV-vis de BCBOI e BCBOICl.	84

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Resumo de amostras BCBV e condições experimentais.....	35
Tabela 2 – Resumo de amostras BCBO e condições experimentais	37
Tabela 3 – Resumo de amostras BCBOI e BCBOICI e condições experimentais.....	38
Tabela 5 – Resumo de energia de band gap de BCBV.....	48
Tabela 4 – Constantes cinéticas, % de degradação do corante MB sob luz solar simulada durante 120 minutos empregando aerogéis de BCBV.	51
Tabela 6 – Resumo de energia de band gap de BCBO	56
Tabela 7 – Resumo de energia de band gap de BCBOI e BCBOICI	61
Tabela 8 – Constantes cinéticas, % de degradação do corante MB sob luz solar simulada durante 120 minutos empregando aerogéis.....	63
Tabela 9 – Propriedades texturais (área superficial específica, volume de poros e diâmetro médio de poro) dos aerogéis, empregando medidas de fisissorção de N ₂ e método BET.	65

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AOPs	Processos Oxidativos Avançados (<i>Advanced Oxidation Processes</i>)
BC	Celulose Bacteriana (<i>Bacterial Cellulose</i>)
E_g	Energia de band gap
e^-_{bc}	Elétrons na banda de condução
h^+_{bv}	Buracos na banda de valência
IR	Infravermelho (<i>Infrared</i>)
MNEs	Materiais nanoestruturados
MB	Azul de metileno (<i>methylene blue</i>)
UV	Ultravioleta

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO.....	17
1.1	VANADATO DE BISMUTO (BiVO_4).....	20
1.2	ÓXIDO DE BISMUTO (Bi_2O_3).....	21
1.3	OXIHALETOS DE BISMUTO (BiOX).....	23
1.4	LIMITAÇÕES DO USO DE FOTOCATALISADORES NANOESTRUTURADOS EM PÓ.....	24
1.5	FOTOCATALISADORES EM MATERIAL SUPORTE À BASE DE CELULOSE BACTERIANA.....	24
1.6	AEROGEL.....	27
2	OBJETIVOS	30
2.1	OBJETIVO GERAL	30
2.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	30
3	PARTE EXPERIMENTAL.....	31
3.1	REAGENTES.....	31
3.1.1	Meio de cultura para produção de celulose bacteriana.....	31
3.1.2	Compostos de Bismuto.....	31
3.2	TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO	31
3.2.1	Espectroscopia Vibracional de Absorção na Região do Infravermelho médio com Raman acoplado (FTIR)	31
3.2.2	Microscopia eletrônica de varredura de alta resolução (MEV)	32
3.2.3	Difratometria de Raio-X (DRX)	32
3.2.4	Isotermas de Fisissorção de Nitrogênio	32
3.2.5	Espectroscopia de Reflectância Difusa na Região do Ultravioleta e Visível (DRS UV-vis).....	33
3.3	METODOLOGIA	33
3.3.1	Preparação das Membranas de Celulose Bacteriana	33
3.3.2	Preparação de Membranas Híbridas de BC@BiVO_4 (BCBV).....	34
3.3.3	Preparação de Membranas Híbridas de $\text{BC@Bi}_2\text{O}_3$ (BCBO)	36
3.3.4	Preparação de Membranas Híbridas de BC e Oxihaleto de Bismuto (BCBOI e BCBOICI).....	37
3.3.5	Secagem de amostras em CO_2 supercrítico.....	38
3.3.6	Testes fotocatalíticos em fluxo.....	39

4	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	42
4.1	SÍNTESE DAS MEMBRANAS HÍBRIDAS	42
4.2	CARACTERIZAÇÃO DE BCBV	43
4.2.1	Espectroscopia vibracional de absorção na região do infravermelho médio (FTIR).....	43
4.2.2	Espectroscopia de espalhamento Raman	44
4.2.3	Análise da superfície de BCBV por MEV	45
4.2.4	Difração de Raio-X (DRX)	47
4.2.5	Determinação da E_g de BCBV	48
4.2.6	Avaliação da atividade fotocatalítica de BCBV	49
4.3	CARACTERIZAÇÃO DE BCBO	52
4.3.1	Espectroscopia vibracional de absorção na região do infravermelho médio (FTIR).....	52
4.3.2	Análise da superfície de BCBO por MEV	53
4.3.3	Difração de Raio-X (DRX)	54
4.3.4	Determinação do band gap de BCBO	55
4.3.5	Avaliação da atividade fotocatalítica de BCBO	56
4.4	CARACTERIZAÇÃO DE BCBOI E BCBOICL	58
4.4.1	Espectroscopia vibracional de absorção na região do infravermelho médio (FTIR).....	58
4.4.2	Análise da superfície de BCBOI e BCBOICl por MEV	58
4.4.3	Difração de Raio-X (DRX)	60
4.4.4	Determinação do bandgap de BCBOI e BCBOICl	61
4.4.5	Avaliação da atividade fotocatalítica de BCBOI e BCBOICl	61
4.5	ESTUDOS DAS PROPRIEDADES TEXTURAIS E ESTRUTURAIS DE POROS POR MEDIDAS DE FISISSORÇÃO DE NITROGÊNIO.	64
5	CONCLUSÃO.....	67
	REFERÊNCIAS.....	69
	APÊNDICE A – DADOS COMPLEMENTARES DE PROPRIEDADES ÓPTICAS	80

1 INTRODUÇÃO

É cada vez mais escasso o acesso à água potável no mundo. Tem sido um fator preocupante nos últimos anos e está ligado diretamente com dois impulsores: primeiro, o aumento da ocorrência de desastres climáticos e antrópicos (secas, enchentes, queimadas, derramamentos), seguido da contaminação de recursos hídricos¹. A água limpa é um elemento essencial para a sobrevivência de todas as formas de vida. No entanto, vários setores industriais, incluindo têxteis, tinturaria e impressão, liberam diariamente grandes quantidades de corantes orgânicos sintéticos como efluentes². Entre eles, a indústria têxtil é responsável por 15% do descarte de corantes não biodegradáveis como efluente³. A utilização excessiva de corantes e seu despejo indiscriminado representam uma séria ameaça à saúde humana e ao ecossistema como um todo. Esses poluentes podem ter efeitos teratogênicos, mutagênicos e até mesmo carcinogênicos, causando graves consequências para a saúde e o equilíbrio do meio ambiente⁴. Portanto, é de extrema importância eliminar esses poluentes das águas residuais para proteger o meio ambiente.

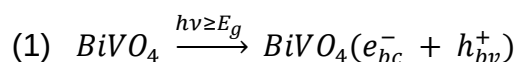
Estações de tratamento de efluente urbano convencionais estão entre as principais fontes antropogênicas de liberação ao meio ambiente de contaminantes de preocupação emergente, ou CPEs (corantes, compostos farmacologicamente ativos, pesticidas, hormônios sintéticos e naturais, plastificantes, entre outros), gerando efeitos danosos e tóxicos à biota aquática e consequentemente para a saúde humana. Isso se deve ao fato de que essas estações convencionais não são projetadas para a efetiva remoção ou degradação da maioria dos CPEs contidos em efluentes, resultando no seu descarte em fontes de água potável⁵. Contudo, o crescimento populacional e a referida poluição de recursos hídricos fazem com que seja cada vez mais inviável e custosa a obtenção de água potável para todo planeta e, portanto, o desenvolvimento de novos métodos de tratamento que possam converter poluentes orgânicos em compostos de baixa toxicidade é extremamente importante e necessário.

O tratamento de efluentes contendo corantes é habitualmente ineficaz devido à resistência desses corantes à degradação aeróbica, enquanto a decomposição incompleta desses corantes pode gerar aminas aromáticas carcinogênicas⁶. Além disso, métodos como floculação, osmose reversa e adsorção em carvão ativado

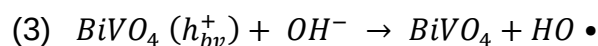
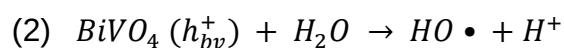
apenas transferem os poluentes para outras fases, resultando na necessidade de outros tratamentos. Os processos oxidativos avançados (*Advanced Oxidation Processes* - AOPs) existem como métodos promissores para a remoção e degradação de contaminantes em efluentes de águas residuais, baseadas na geração *in situ* de espécies oxidantes poderosas, como O_3 , $O_2^{\bullet-}$, $HO^{\bullet}$ e H_2O_2 , que reagem de maneira não seletiva para degradar e mineralizar compostos orgânicos recalcitrantes.

Entre os AOPs, a fotocatalise heterogênea tem tido grande notoriedade, entre outras vantagens, pela possibilidade do uso de materiais de custo reduzido e de energia renovável, por utilizar a luz solar como fonte de energia, o que reduz o custo operacional e torna a operação ambientalmente sustentável tornando essa tecnologia suficientemente atraente comparada a outras⁶. A fotocatalise foi inicialmente observada e relatada por Honda e Fujishima em 1972, ao notarem a formação de bolhas em um eletrodo de TiO_2 em solução aquosa, emergindo até a superfície, quando iluminado por uma fonte de luz específica. Foi notado também que a formação de bolhas cessava quando a fonte de luz era removida. Estudos posteriores revelaram que as bolhas formadas na superfície do TiO_2 eram oxigênio e hidrogênio gasosos, provenientes da quebra da molécula de água no fio de platina⁷. Como o processo depende da fotoativação de semicondutores, a eficiência do catalisador é qualificada de forma determinante pela capacidade de gerar pares elétron-buraco, além da produção de radicais^{8,9}.

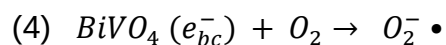
O princípio da fotocatalise se dá na geração de pares elétron-buraco ($e^- - h^+$) por absorção de radiação eletromagnética (do ultravioleta ao infravermelho) por um material semicondutor, gerando radicais hidroxila ($HO^{\bullet}$) e superóxido ($O_2^{\bullet-}$) e esses vão precipuamente mineralizar compostos orgânicos, como descrito nas equações 1-7. O semicondutor é exposto à radiação com energia igual ou maior a sua energia de bandgap (E_g):



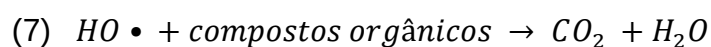
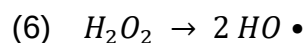
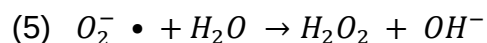
Então, ocorre a transferência eletrônica para o buraco das espécies H_2O e OH^- adsorvidas na superfície do semicondutor, formando radicais hidroxila ($OH^{\bullet}$):



Enquanto isso, na banda de condução ocorrem as reações envolvendo os elétrons:

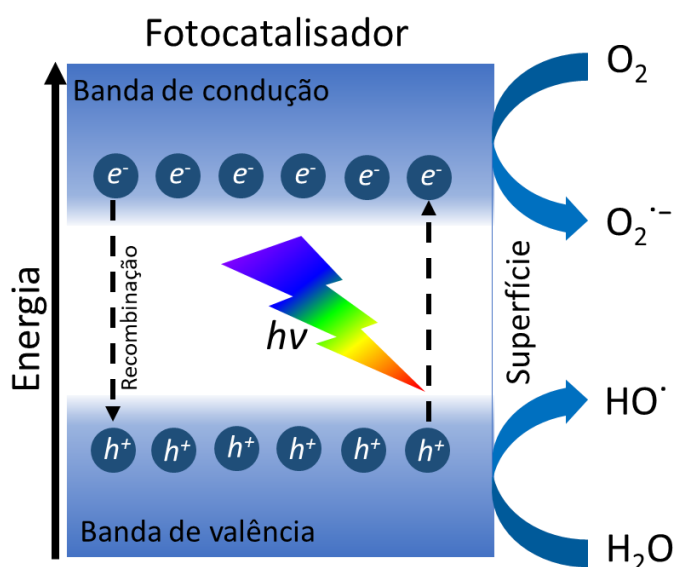


Posteriormente, a reação desses radicais $\text{O}_2^{\bullet -}$ com a água produz agentes oxidantes, ou seja, H_2O_2 e $\text{OH}^{\bullet}$, necessários para a decomposição de poluentes orgânicos:



Ocasionalmente, a degradação completa de compostos pela fotocatalise não ocorre, mas no contexto de tratamento de efluentes com CPEs, essa ainda é efetiva na sua decomposição parcial, formando produtos por vezes menos tóxicos e na extinção de cor ou atividade biológica. Na Figura 1 abaixo, é descrito por representação esquemática a formação de radicais pela absorção de luz por um semicondutor.

Figura 1 – Esquema de formação dos radicais em reações de fotocatalise.



Fonte: adaptado da referência¹⁰.

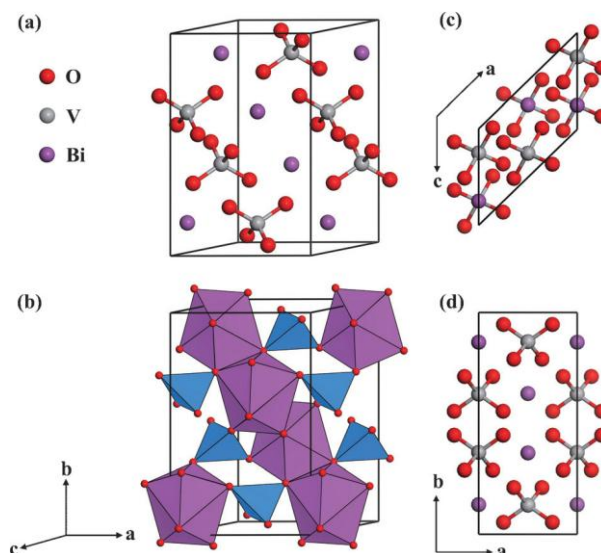
Uma vez que a fotocatalise é um processo que depende da ativação de semicondutores por luz, a capacidade de gerar pares elétron-buraco e produzir radicais podem ser considerados como fatores determinantes na eficiência. Além disso, as cargas geradas pela irradiação do fotocatalisador na solução iniciam reações químicas enquanto as mesmas se movem através da interface sólido-líquido. Essas cargas podem se recombinar tanto no interior do fotocatalisador, quanto em sua superfície. Diversos fatores podem influenciar o desempenho do fotocatalisador, incluindo a interação de espécies reativas ao fotocatalisador para a formação de radicais, a adsorção dos contaminantes nos sítios de reação e a regeneração dos pares elétron-buraco no fotocatalisador¹¹.

1.1 VANADATO DE BISMUTO (BiVO_4)

Um material em destaque como fotocatalisador, com um grande número de estudos, tem sido o semicondutor vanadato de bismuto (BiVO_4), que apresenta elevada atividade catalítica quando irradiado por uma fonte de luz de comprimento de onda no visível inferiores a 520 nm, sendo esse potencial explorado em diversas pesquisas na área^{12,13}. O BiVO_4 tem características de um semicondutor do tipo p, além dessas propriedades, o vanadato de bismuto não apresenta riscos de toxicidade¹⁴⁻¹⁶.

Em síntese, o BiVO_4 pode ser obtido em três fases principais: zircônia tetragonal, scheelita monoclinica e scheelita tetragonal³. Na fase tetragonal, os cátions Bi^{3+} estão localizados em sítios centrossimétricos de poliedros BiO_8 , enquanto na fase monoclinica, os cátions Bi^{3+} estão descentralizados. O BiVO_4 com fase de scheelita no sistema monoclinico, contém 4 átomos de bismuto, 4 átomos de vanádio e 16 átomos de oxigênio em cada célula unitária, pertencendo ao grupo pontual C_{2h} a geometria local do tetraedro VO_4 . A Figura 2 ilustra uma célula unitária do BiVO_4 monoclinico.

Figura 2 – (a) estrutura cristalina do monoclinico BiVO_4 , (b) estrutura poliédrica correspondente (tetraedro VO_4 em azul e dodecaedro BiO_8 em roxo), (c) visão superior e (d) visão lateral.



Fonte: adaptado da referência ¹⁷.

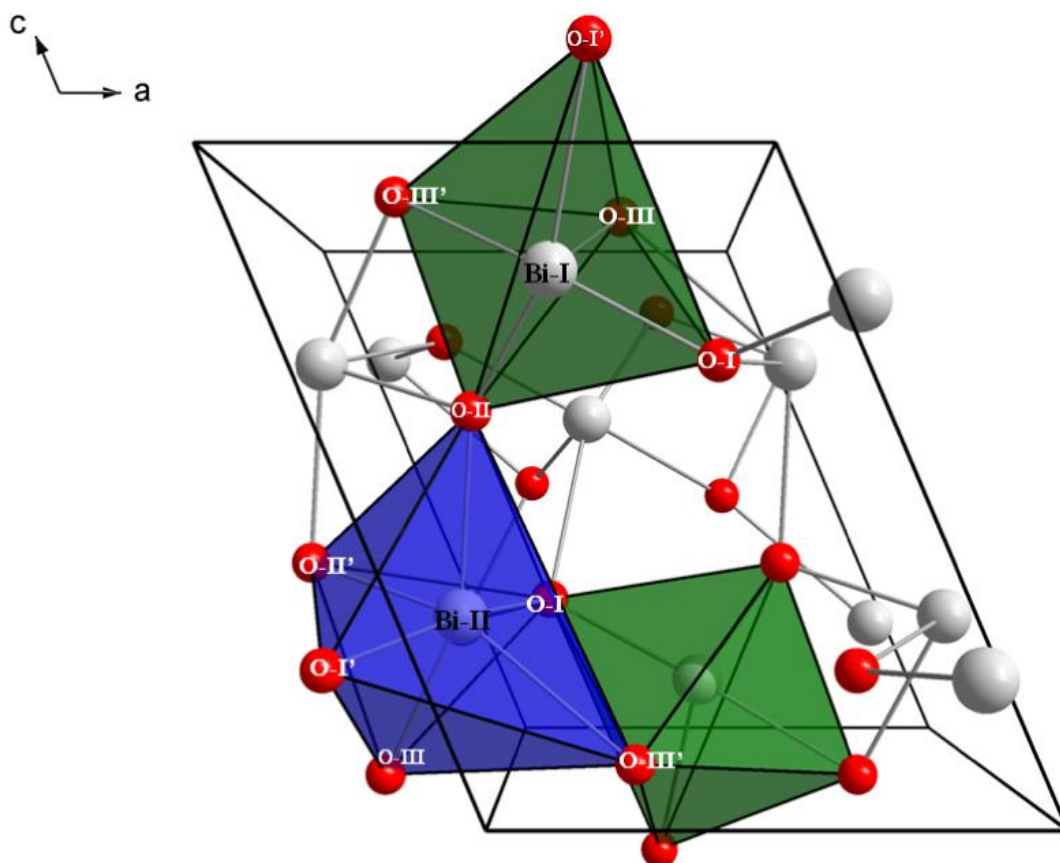
Para aplicação em fotocatalise é de grande importância a sua estrutura de sistema monoclinico, pois esta apresenta elevada atividade fotocatalítica, devido seu valor de E_g de 2,4 eV, bem menor quando comparado aos 3,2 eV do sistema tetragonal, impossibilitando o uso da luz visível como fonte de excitação^{12,18}. O BiVO_4 monoclinico é definido como um semiconductor do tipo p, onde os buracos são os principais portadores de carga¹⁹. O máximo da banda de valência (VB) é obtida através do acoplamento dos orbitais 6s do Bi com 2p do O, formando uma banda bem dispersa, resultando em uma estreita abertura de banda, enquanto o mínimo da banda de condução é obtido pelo acoplamento dos orbitais 3d vazios do V com 2p do O e 6p do Bi, o que favorece as transições diretas de baixa energia^{20,21}.

1.2 ÓXIDO DE BISMUTO (Bi_2O_3)

Outro composto notável para aplicação em fotocatalise é o óxido de bismuto (Bi_2O_3)²², um semiconductor do tipo p, que apresenta 6 fases polimórficas reportadas, monoclinico α , tetragonal β , cúbico de corpo centrado γ , cúbico de face centrada δ , tetragonal ϵ e triclínico ω ²³. Porém, $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$ é a fase mais estável em temperatura ambiente, com E_g de 2,8 eV, reportando com essa a atividade fotocatalítica em diversos sistemas combinados^{22,24–29}.

A forma mais comum de Bi_2O_3 em condições normais é o mineral bismita ($\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$), que tem uma estrutura monoclinica, pertencendo ao grupo espacial $P2_1/c$ ³⁰. Nesta fase, como ilustrado na Figura 3, a célula unitária contém dois átomos de bismuto (Bi-I e Bi-II) e três átomos de oxigênio (O-I, O-II e O-III). Bi-I de coordenação cinco, é cercado por cinco átomos de oxigênio (dois O-I, dois O-III e um O-II) formando o poliedro verde, enquanto Bi-II de coordenação seis, é cercado por seis (dois O-I, dois O-II e dois O-III), formando o poliedro azul.

Figura 3 – Estrutura cristalina do monoclinico $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$, as esferas cinzas representam átomos de bismuto enquanto as vermelhas representam oxigênio.



Fonte: adaptado da referência ³¹.

A aplicação do óxido de bismuto em fotocatalise é amplamente reportada, com resultados promissores em vários métodos. HASHIMOTO, T *et al.*³² avaliam a atividade fotocatalítica de diferentes fases de Bi_2O_3 poroso pela evolução de hidrogênio em solução aquosa de ácido oxálico, gerando até $24.2 \text{ mol H}_2 \text{ g-cat.}^{-1} \text{ h}^{-1}$. QIN, F *et al.* sintetizam nanoesferas de Bi_2O_3 e avaliam a atividade do fotocatalisador pela redução de Cr (VI), removendo quase 100% dentre 20 e 120 minutos sob luz visível entre algumas amostras, além de reportar a inibição de atividade bacteriana

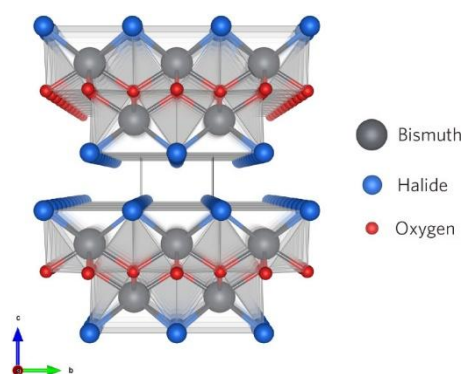
em culturas de *E. coli* e *S. aureus* sob luz visível²². Além desses exemplos, diversos trabalhos reportam Bi_2O_3 na degradação de corantes em pelo menos 80% durante algumas horas sob luz visível^{32–34}.

1.3 OXIHAIETOS DE BISMUTO (BiOX)

Outros compostos de bismuto promissores para integração com BC para aplicação em fotocatalise heterogênea em fluxo são os oxihaietos de bismuto (BiOX ; $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$)^{35–38}. São semicondutores do tipo p, que têm E_g 's reportadas de aproximadamente 1,8 eV para BiOI , 2,6 eV para BiOBr e 3,2 eV para BiOCl , sendo ideal para seu uso com absorção de luz visível e UV próximo. São reportadas diversas sínteses diferentes para aproveitar com mais eficiência suas propriedades de oxihaietos de bismuto, incluindo síntese de pontos quânticos de BiOI ³⁹, introdução de defeitos para evitar recombinação de cargas⁴⁰, dopagem com Er^{3+} e Yb^{3+} para aproveitar radiação próxima do infravermelho (NIR) por conversão ascendente^{41,42}, além de esquemas de heterojunções^{43–46}, incluindo compósitos de BiOI encapsulado em aerogel de grafeno para remoção de alaranjado de metila⁴⁷ e BiOBr modificado com pontos quânticos de platina para geração de hidrogênio a partir de fotocatalise em luz visível⁴⁸.

Os oxihaietos de bismuto têm uma estrutura em camadas que consiste em placas de $[\text{Bi}_2\text{O}_2]^{2+}$ separadas por duas placas de átomos de halogênio, como mostrado na Figura 4.

Figura 4 – Representação esquemática da estrutura cristalina de oxihaietos de bismuto.



Fonte: adaptado da referência ⁴⁹.

A distância entre as camadas é grande o suficiente para aumentar a polarização dos átomos e orbitais presentes na estrutura. O dipolo induzido pode então influenciar na eficiência da separação dos pares elétron-buraco. Além disso, as suas estruturas cristalinas abertas e em camadas finas justificam os excelentes desempenhos fotocatalíticos dos oxihaleto de bismuto⁴⁹⁻⁵⁴.

1.4 LIMITAÇÕES DO USO DE FOTOCATALISADORES NANOESTRUTURADOS EM PÓ

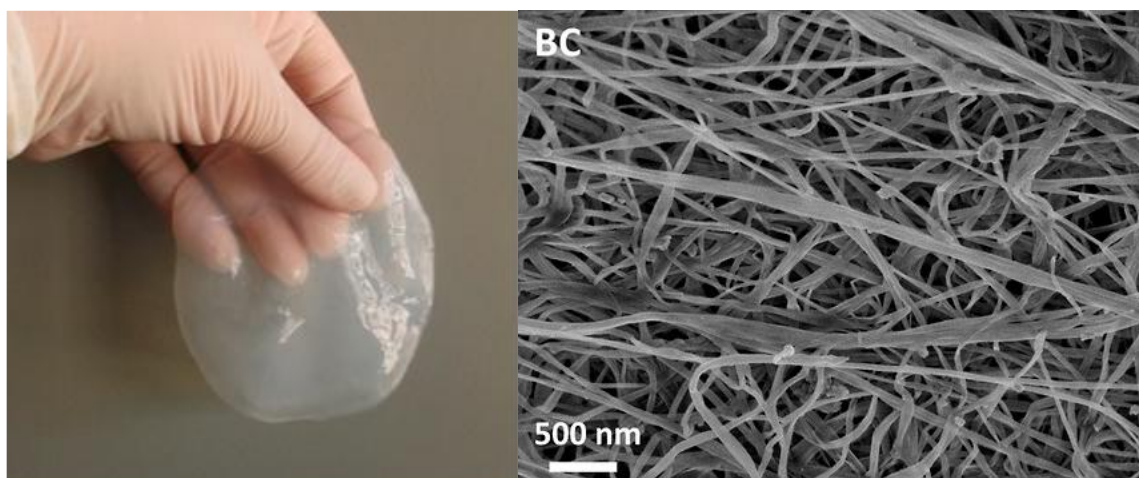
A utilização de fotocatalisadores nanoestruturados em pó, no entanto, não é ideal para o reaproveitamento do material de maneira eficaz, pela necessidade de separar a solução tratada do fotocatalisador suspenso, o que aumenta o tempo do processo e dificulta a reutilização do material, sendo preferível a aplicação de um material suporte que ajude na sua separação e que permite, apesar de limitado, o uso por sistemas em fluxo⁵⁵. Os materiais nanoestruturados (MNEs) em pó podem sofrer aglomeração devido às forças de van der Waals ou outras interações, o que pode levar a uma grande diminuição ou mesmo perda de sua alta capacidade e seletividade⁵⁶⁻⁵⁹. Além disso, MNEs não podem ser utilizados em leitos fixos ou em outros sistemas de fluxo contínuo devido às elevadas quedas de pressão (ou à dificuldade de separação de sistemas aquosos) e à baixa resistência mecânica, diminuindo sua eficiência na reutilização. Para melhorar a aplicabilidade dos MNEs no tratamento de águas efluentes, estes foram impregnados em suportes porosos de grande tamanho para obtenção de adsorventes compostos.

1.5 FOTOCATALISADORES EM MATERIAL SUPORTE À BASE DE CELULOSE BACTERIANA

A celulose bacteriana (BC) é utilizada como suporte para o fotocatalisador nesse trabalho. A vantagem da BC em comparação à celulose obtida de plantas é que, embora tenha a mesma estrutura química, essa não apresenta os componentes secundários agregados à celulose de origem vegetal, como hemicelulose, lignina ou pectina, nem grupos funcionais conectados aos seus monômeros, como sulfatos, acetatos, carbonilas e carboxilas⁶⁰⁻⁶². Além disso, a membrana de celulose formada na cultura forma uma estrutura tridimensional que consiste numa rede ultrafina de

nanofibras de celulose, trazendo diversas propriedades que são diminutas na celulose vegetal, como fibras aproximadamente 100 vezes mais finas^{63–65}. A Figura 5 abaixo mostra uma membrana de BC bem como micrografia eletrônica de sua microtextura na forma de aerogel.

Figura 5 – Membrana de BC com seu aspecto de gel na visão macroscópica (a) e imagem de microscopia eletrônica de varredura (MEV) de membrana de aerogel de BC (b).



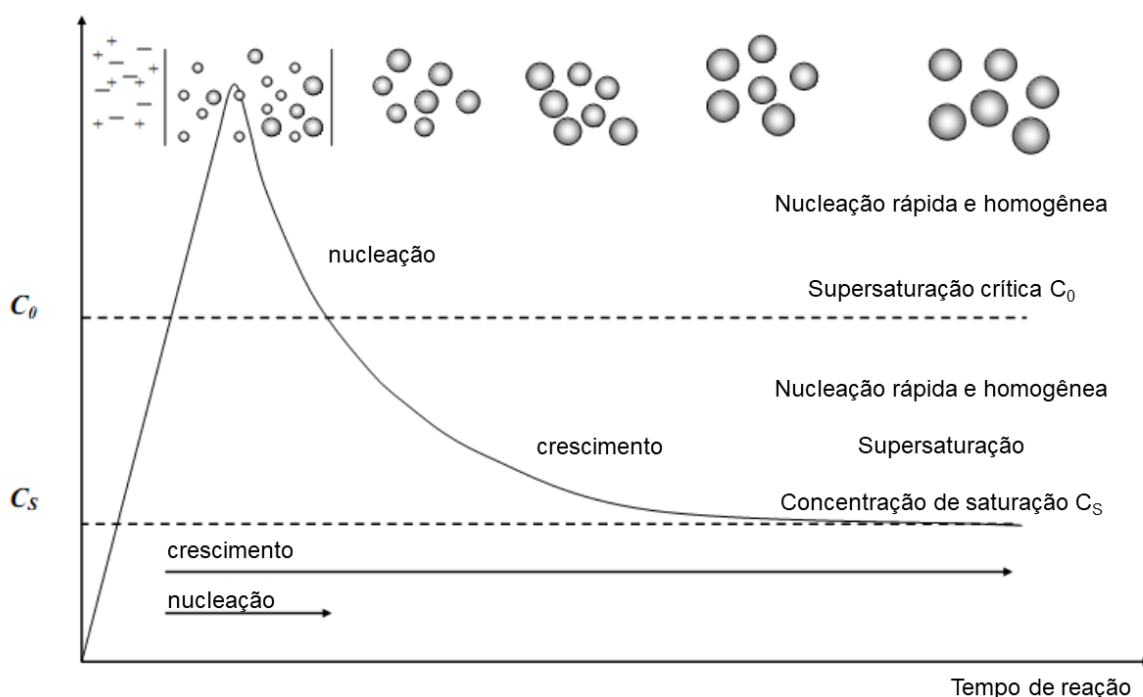
Fonte: adaptado das referências (a⁶¹ e b⁶⁶).

A BC pode ser obtida por biossíntese por bactérias de alguns gêneros, como *Gluconacetobacter xylinus* e *Komagataeibacter xylinus*, convertendo glicose e outros substratos em celulose, numa produção de baixo custo que também não é agressiva ao meio ambiente, podendo ser produzida em larga escala, além de apresentar melhores propriedades^{62,67}. Além disso, sendo a celulose um polímero de glicose como monômero, esse possui uma alta densidade de grupos hidroxila nas suas nanofibras, capazes de ancorar pontos de nucleação de nanopartículas na sua superfície⁶⁸. A aplicação de BC também é vantajosa pelas suas propriedades, sendo esse material de grande área superficial ($98 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$)⁶⁹, grande capacidade de sorção, estabilidades física e química adequadas para a aplicação⁷⁰, atóxico ao meio ambiente, biodegradável, além de possibilitar diversas modificações superficiais e estruturais e ser sintetizado com alta pureza e alta cristalinidade (acima de 60%)^{69,71,72}. Por essas propriedades, materiais baseados em celulose bacteriana são reportados de forma ostensiva na aplicação proposta, entre outras^{65,73,74}.

Em fotocatalise heterogênea, a utilização de nanopartículas é ideal para manter uma área específica alta para sua eficiência. Para sua síntese, de um modo geral, são comumente utilizados os métodos de decomposição térmica²⁶, coprecipitação¹⁴, síntese solvo ou hidrotérmica^{72,75}, sol-gel⁷⁶ ou síntese assistida por micro-ondas⁴⁰.

Entre esses métodos, a solvo ou hidrotérmica é mais propícia para BC, devido ao fato de ser aplicada dentro da faixa de estabilidade física e química da celulose e obter um resultado melhor em relação ao tamanho e a morfologia das nanopartículas. A síntese envolve a precipitação de compostos a partir da solução que permeia a membrana e o alcance de partículas monodispersas é descrito pelo modelo de precipitação de LaMer e Dinegar⁷⁹., observado na Figura 6 abaixo.

Figura 6 – Modelo de LaMer e Dinegar



Fonte: adaptado da referência⁸⁰.

O método de síntese hidrotérmica é uma rota realizada em meio líquido (aquoso ou não) onde reatores permitem atingir altas pressões e temperaturas, inclusive maior do que a temperatura do ponto de ebulição do solvente, sem que ocorra a decomposição da celulose. Essa técnica tem se mostrado eficiente em sintetizar cristais de diferentes materiais nanoestruturados de diversas morfologias

^{21,22,81} s. Nessas sínteses, é possível controlar o tamanho e morfologia a partir da temperatura e tempo de reação, já o pH e a natureza e condições dos precursores influenciam na pureza das nanopartículas. Isso fornece um domínio sobre tamanho, morfologia, cristalinidade do produto final⁸².

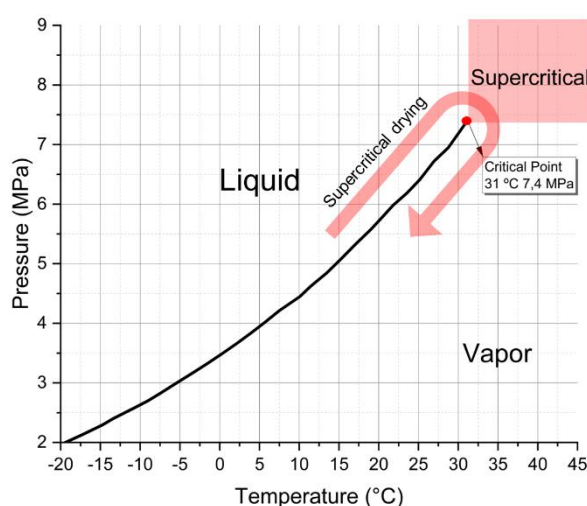
1.6 AEROGEL

É possível produzir aerogéis, a partir da secagem de BC. Aerogéis podem ser descritos como materiais sólidos, que possuem um alto grau de porosidade devido à sua estrutura porosa finamente dividida. No entanto, não há um consenso sobre as características específicas e processos de síntese que devem definir um aerogel ^{83,84}. É importante destacar que traçar certos limiares de propriedades, como porosidade ou secagem supercrítica, podem excluir materiais que deveriam ser considerados aerogéis, desafiando definições tradicionais de materiais. Tipicamente, os aerogéis são caracterizados pela baixa densidade aparente, área de superfície alta e baixa condutividade térmica. Entretanto, os materiais atualmente referidos como aerogéis incluem uma vasta gama de substâncias, morfologias e funcionalidades, produzidas por diversos métodos de síntese, comumente têm uma fase sólida nanoestruturada e uma rede porosa contínua e nanométrica. Em vez de aderir a uma única definição, o campo abraça a natureza ampla e evolutiva dos aerogéis, permitindo exploração e inovação contínuas.

Gerar um aerogel de BC mantém as propriedades de porosidade, resistência mecânica e área de superfície, provendo assim uma grande quantidade de sítios ativos para interação para que as reações de fotocatalise heterogênea ocorram⁸⁵. Ainda, gerar um material híbrido que a estrutura do fotocatalisador cresce na rede de nanofibras de celulose pode evitar a lixiviação do material em solução durante a aplicação em fotocatalise⁷³. A síntese de membranas de aerogéis híbridos de BC e semicondutores já são trabalhos reportados detalhadamente no grupo, como BC/MoS₂⁸⁶ e BC/SiO₂/TiO₂⁶⁶. São feitos da mesma maneira que outros bio-aerogéis feitos em outros polissacarídeos, via sol-gel, exceto pela etapa de gelificação, que normalmente não se aplica, já que a celulose permite que a estrutura tridimensional se mantenha intacta durante a etapa de troca de solvente para seguir então para secagem com dióxido de carbono (CO₂) supercrítico.

O primeiro aerogel sintetizado por via sol-gel é reportado por Kistler em 1931, onde o solvente foi removido por secagem em condições supercríticas⁸⁷. Kistler relata que, ao fazer a transição do solvente líquido para o supercrítico em autoclave, aumentando a temperatura e mantendo a pressão sempre acima da pressão de vapor, impede que ocorra evaporação do solvente. Por consequência, não há colapso da estrutura do gel por forças de capilaridade na sua superfície, mantendo intacto seu volume e porosidade, porque ao diminuir a pressão após a transição para o supercrítico, só resta gás no interior dos poros, sem exercer forças de capilaridade na estrutura⁷³. O CO₂ é o fluido supercrítico mais comumente utilizado, por apresentar uma transição para o estado supercrítico em condições brandas e facilmente alcançáveis em equipamentos convencionais, com temperatura e pressão crítica igual a 31 °C e 7,4 Mpa, respectivamente, além de ser mais seguro de se utilizar por não ser inflamável e menos tóxico em comparação ao etanol⁸³. A Figura 7 abaixo demonstra o caminho percorrido no processo de secagem supercrítica na transição entre a estado líquido, supercrítico e gasoso do CO₂.

Figura 7 – Esquema do diagrama de fases do CO₂ e o caminho percorrido no processo de secagem supercrítica.



Fonte: adaptado da referência⁸³.

Embora já existam no grupo pesquisas consolidadas envolvendo a integração de semicondutores em celulose bacteriana para a mesma aplicação proposta, todos envolvem materiais com um Eg maior, como titânia (TiO₂)^{69,86,88}. Conhecido por ter uma atividade definida no UV (band gap de 3,2 eV), TiO₂ apresenta baixo

desempenho no uso de luz solar natural, necessitando assim da utilização de uma fonte de luz sintética, envolvendo maior gasto energético, além de um sistema que envolva transparência e estabilidade no UV. Portanto, o desenvolvimento de fotocatalisadores ativos na luz visível para remoção de poluentes de águas residuais é uma pesquisa promissora, por poder ser realizada de forma fácil e econômica com a luz solar⁸⁹.

Entretanto, é importante destacar que um bandgap estreito também infere que a probabilidade de recombinação de pares elétron-buraco é maior, dificultando a geração de radicais e, com isso, diminuindo a eficiência do sistema fotocatalítico³. Porém, a banda de valência bem dispersa favorece a separação e migração de portadores, reduzindo assim a recombinação de pares elétron-buraco gerados e permitindo que mais elétrons e buracos participem de reações redox, o que melhora o desempenho fotocatalítico²¹. Contudo, a baixa toxicidade, resistência à corrosão, seus bandgaps estreitos e absorção da radiação do espectro no visível, fazem dos semicondutores propostos promissores fotocatalisadores e que podem ter suas propriedades aprimoradas com outros materiais e sínteses⁹⁰.

Contudo, a funcionalidade desse sistema depende dos materiais que o compõe, sendo investigado então, a contribuição da estabilidade mecânica dos géis de celulose com as propriedades fotocatalíticas no espectro visível de compostos de bismuto. Desta associação, temos a intenção de tratar, após os estágios utilizados comumente em uma estação de tratamento de água convencional, a água residual de indústrias, diminuindo a quantidade de poluentes presentes e atenuar os danos de fontes antropogênicas.

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

O presente trabalho tem como objetivo desenvolver e investigar a síntese de membranas de aerogéis híbridos orgânico-inorgânicos pela deposição de compostos de bismuto (BiVO_4 , Bi_2O_3 , BiOI) em celulose bacteriana com alta área superficial específica e avaliar sua atividade fotocatalítica, verificando as propriedades de estabilidade, composição, estrutura e atividade fotocatalítica, testando a sua eficiência decompondo e removendo corantes como o azul de metileno.

O trabalho visa contribuir para o desenvolvimento de novos materiais capazes de degradar substâncias classificadas como contaminantes emergentes por fotocatalise heterogênea em fluxo, de maneira rápida, eficiente, por vários ciclos, gerando produtos de transformação menos tóxicos, pela absorção de luz solar natural. Em resumo, o trabalho tem como meta avançar a pesquisa na área das tecnologias e materiais de remediação ambiental da água.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Dentre os objetivos específicos desta pesquisa, são incluídos:

- Aprimorar as sínteses das membranas por tratamento hidrotérmico e secagem supercrítica controlados de forma a manter uma deposição estável e eficiente de fotocatalisadores nas estruturas da celulose bacteriana, assim como a alta área de superfície e volume de poro para otimizar a atividade fotocatalítica heterogênea;
- Investigar a eficiência fotocatalítica de diferentes compostos de bismuto suportados em celulose bacteriana ao analisar os resultados da remoção de azul de metileno em solução aquosa em fluxo;
- Comparar com outros estudos anteriores envolvendo os materiais utilizados nesse projeto;

3 PARTE EXPERIMENTAL

3.1 REAGENTES

3.1.1 Meio de cultura para produção de celulose bacteriana

Os reagentes utilizados na produção de celulose bacteriana (BC) foram: D-Glicose P.A., Synth ($180,16 \text{ g.mol}^{-1}$); Extrato de levedura, Kasvi; Peptona Bacteriológica, Kasvi; Ágar, Merck; Fosfato de hidrogênio dissódico P.A., Synth ($141,96 \text{ g.mol}^{-1}$); Ácido cítrico P.A., Synth ($192,13 \text{ g.mol}^{-1}$), Hidróxido de sódio P.A. Sigma-Aldrich ($40,00 \text{ g.mol}^{-1}$).

3.1.2 Compostos de Bismuto

Os reagentes utilizados na produção dos materiais híbridos a base de bismuto foram: Nitrato de bismuto III pentahidratado P.A., Neon ($485,07 \text{ g.mol}^{-1}$); Etilenodiamino tetra-acético dissódico (EDTA-Na_2) P.A., Sigma-Aldrich ($372,24 \text{ g.mol}^{-1}$); Brometo de cetiltrimetil amônio (CTAB) P.A., Sigma-Aldrich ($364,45 \text{ g.mol}^{-1}$); Metavanadato de amônio, Merck ($116,98 \text{ g.mol}^{-1}$); Ácido nítrico 65% P.A., Synth ($63,01 \text{ g.mol}^{-1}$); Ortovanadato de sódio, Sigma-Aldrich ($183,91 \text{ g.mol}^{-1}$); Cloreto de potássio P.A., Sigma-Aldrich ($74,55 \text{ g.mol}^{-1}$); Iodeto de potássio P.A., Sigma-Aldrich ($166,00 \text{ g.mol}^{-1}$); Etilenoglicol P.A., Synth ($62,07 \text{ g.mol}^{-1}$); Polivinilpirrolidona (PVP), Sigma-Aldrich (peso molecular médio de $10.000 \text{ g.mol}^{-1}$); Hidróxido de sódio, Sigma-Aldrich ($40,00 \text{ g.mol}^{-1}$).

3.2 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO

3.2.1 Espectroscopia Vibracional de Absorção na Região do Infravermelho médio com Raman acoplado (FTIR)

Para as análises de FTIR foi utilizado um Espectrofotômetro com microscópio de Infravermelho, modelo Hyperion 2000 da BRUKER, presente no Laboratório Multiusuário de Análises Químicas do IQ/UNESP. Todos os espectros foram obtidos com 64 varreduras acumuladas com resolução de 4 cm^{-1} entre 4000 e 400 cm^{-1} .

Espectroscopia de espalhamento Raman foi conduzida com o espectrômetro Raman modelo Lab RAM HR (Horiba, Japão), equipado com laser de 632,8 nm, obtendo espectros de espalhamento Raman de 100 a 4000 cm^{-1} .

3.2.2 Microscopia eletrônica de varredura de alta resolução (MEV)

A microscopia eletrônica de varredura é realizada para visualizar a superfície das amostras em resolução nanométrica, utilizando o microscópio JEOL JSM-IT500HR (JEOL, EUA), que é um microscópio eletrônico de varredura de emissão por campo e com pressão variável (MEV-FEG), instalado no Laboratório de Microscopia Avançada (LMA) do IQ/UNESP. As amostras foram cortadas com tesoura em tamanho próximo de 2 mm, aderidas à superfície de um suporte de alumínio usando fita de carbono condutora e revestida por pulverização catódica, com o auxílio do BAL-TEC SCD 050 (*sputter coater*), com associações de bombas mecânica e turbo da marca Edwards modelo T-Station 75, com uma fina camada carbono para garantir a condutividade. As micrografias foram obtidas utilizando o modo detector de elétron secundário (SE), com uma voltagem de aceleração de 1,5 a 15 kV no modo de alto vácuo.

3.2.3 Difratometria de Raio-X (DRX)

A difração de raios-x das amostras é conduzida pelo difratômetro SmartLab SE X-ray (Rigaku, Japão), instalado no Laboratório Central de Análises Químicas e Estruturais (LACAQUE) do IQ/UNESP, operando a 20 mA e 40 kV com feixe monocromático de radiação $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1.54186 \text{ \AA}$). Os difratogramas foram coletados no intervalo 2θ de 5 a 100° usando etapas de $0,02^\circ$ e um tempo de contagem de 5° por minuto.

3.2.4 Isotermas de Fisissorção de Nitrogênio

Para a determinação da área superficial específica e porosidade dos aerogéis, foi feita adsorção e dessorção de nitrogênio à temperatura de ebulição do nitrogênio líquido, em um analisador de isotermas de adsorção de gases, ASAP 2010 (Micromeritics, EUA), que permite avaliar a textura de sólidos micro e mesoporosos, e fornece valores de área de superfície. Para isso, foi realizada uma desgaseificação da amostra sob vácuo a 150°C por 12 h.

3.2.5 Espectroscopia de Reflectância Difusa na Região do Ultravioleta e Visível (DRS UV-vis)

As medidas de UV-vis foram conduzidas usando a UV-vis-NIR *spectrophotometer* Cary 5000 Varian (Agilent, EUA), instalado no Laboratório Multiusuário II de Análises Químicas do IQ/UNESP. Nestas análises, os espectros de reflectância difusa foram registrados usando o software UV-vis no “modo Scan”, com o óxido de magnésio usado como referência para correção da linha de base das medidas de reflectância para determinar a energia de bandgap (E_g) dos materiais sintetizados⁹¹.

3.3 METODOLOGIA

3.3.1 Preparação das Membranas de Celulose Bacteriana

Foi utilizada a cepa de bactérias *Komagataeibacter xylinus* (ATCC23760) como produtoras do biopolímero natural, utilizando a metodologia já conhecida pelo grupo e descrita de forma mais extensa no artigo de Monteiro et. al.⁸¹. É possível sumarizar o processo, dividindo-o em quatro etapas, crescimento das bactérias, produção da celulose bacteriana, purificação da celulose e preparação das membranas. A primeira etapa, é onde é feita a reprodução da cepa de bactérias do estoque, para originar uma placa de Petri com novas bactérias, utilizada integralmente. Esse procedimento é realizado em capela de fluxo laminar horizontal, limpa e esterilizada. Foi então utilizado um bastão com alça de platina (também esterilizada) para remover uma pequena colônia da placa de Petri com a cepa armazenada, que é transferida para uma nova placa de Petri contendo um meio de cultura HS (Hestrin-Schramm), onde ocorre o crescimento das bactérias por 72 horas, dentro de uma incubadora BOD (do inglês, Demanda Bioquímica de Oxigênio) à 28 °C. O meio de crescimento HS, consiste em 12 g de glicose, 3 g de extrato de levedura, 3 g de peptona G, 1,62 g de fosfato de hidrogênio dissódico, 0,69 g de ácido cítrico, 15 g de ágar e 585 mL de água destilada.

Após o devido tempo de crescimento das bactérias, se dá início ao processo de produção de celulose de forma estática. Para tal, parte do meio de cultura, onde as bactérias cresceram, é transferido para uma bandeja de polipropileno, junto a um novo meio de cultura HS, mas sem ágar e com 40 g de glicose em sua preparação. O

meio de cultura e o novo meio HS são adicionados na proporção 1:9. Depois da mistura dos dois meios, a bandeja é coberta e levada novamente para incubadora em fluxo à 28 °C, onde ficará por 72 horas, quando uma manta de celulose terá sido criada em sua superfície.

Com a celulose produzida neste meio, ela ainda não será utilizada, isso porque, adsorvido a ela, estarão as bactérias, os reagentes utilizados que não foram completamente consumidos e os subprodutos desta produção, portanto, se faz necessária a lavagem e purificação dela. Para isso, inicialmente a celulose é mantida em água, que é trocada três vezes ao dia por três dias, até que ela não mais apresente a coloração castanho-avermelhada da solução inicial. Em seguida, será imersa em solução de hidróxido de sódio diluída (0,1 M NaOH) por 50 minutos à 80 °C. Passado este tempo, a celulose será lavada novamente com água diversas vezes, até que o pH da água de lavagem seja neutro.

Tendo a celulose purificada e em água, ela é dividida com bisturi em pedaços menores com 30 mm x 30 mm (essas membranas cortadas serão denominadas BC), quais serão armazenados em água destilada. Precedente de qualquer síntese, as membranas obtidas serão lavadas no mínimo uma vez por dia, durante três dias, para que esteja presente apenas o solvente desejado de forma pura, evitando contaminação. Em situações em que a celulose será armazenada por semanas antes do uso, recomenda-se armazená-las em etanol, garantindo que essa não seja contaminada.

3.3.2 Preparação de Membranas Híbridas de BC@BiVO₄ (BCBV)

A metodologia para preparação das membranas foi adaptada da metodologia proposta por Perini et al., onde fizeram a deposição de vanadato de bismuto (BiVO₄) em nanotubos de dióxido de titânio (TiO₂)⁹². Para fazer a deposição do BiVO₄ na amostra, antes é necessário preparar as soluções precursoras, uma solução de 0,1 M nitrato de bismuto (III) (Bi(NO₃)₃) e 0,1 M metavanadato de amônio (NH₄VO₃).

A solução estoque de Bi(NO₃)₃ é preparada partindo de 4,85 g de nitrato de bismuto e 3 mL de ácido nítrico concentrado, onde é adicionado água destilada lentamente, e sob agitação, até atingir a dissolução do sal; após completa dissolução, a solução é transferida para um balão volumétrico de 100 mL e completa com água destilada. Na preparação da solução estoque de NH₄VO₃, 1,16 g deste sal é

adicionado à 90 mL de água quente (não podendo passar dos 90 °C) e sob agitação, a solução tem inicialmente uma cor amarelo-terroso, que gradualmente passará ao amarelo-claro; momento este que se encerra a agitação, e a solução é adicionada para um balão de 100 mL, completando-o com água destilada quando a solução está na temperatura ambiente.

Após o preparo das soluções de estoque, utiliza-se membranas BC, em água destilada, como matriz. Para a sua preparação, duas membranas BC são imergidas em 20 mL da solução $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ e deixadas em agitação no shaker por 24 horas a 240 rpm, seguindo novamente da retirada e imersão das mesmas em 20 mL da solução NH_4VO_3 , onde também ficam por 4 horas em agitação no shaker. Subsequente ao banho com os respectivos precursores, o material é finalizado com tratamento hidrotérmico (hydrothermal treatment, HTT) à 150 °C por 24 horas, que é lavado três vezes com água destilada e três vezes com etanol, para poder ser seco no reator de secagem supercrítica e posterior caracterização.

Tabela 1 – Resumo de amostras BCBV e condições experimentais.

Amostras	Quantidade de precursores (mmol)			Condições de HTT		Surfactantes e complexantes	Ref.
	$\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$	NH_4VO_3	Na_3VO_4	Temp. (°C)	Tempo (horas)		
BCBV1	2	2	7	150	24	EDTA	92
BCBV2	2	1		150	24		92
BCBV3	2,5	2,5		180	12		93
BCBV4	7			160	3		94
BCBV5(*)	2,5	2,5		180	12		93
BCBV6	3	3		150	12	PVP	22

* foi ajustado o pH para 7 antes da HTT

Fonte: Autoria própria.

A variação não sistemática dos parâmetros é resultado da abordagem experimental de testar múltiplos métodos de síntese derivados de diferentes referências, com ajustes feitos em certas amostras dentro da mesma referência. Estes ajustes foram realizados para otimizar a estabilidade da estrutura da BC após

tratamento hidrotérmico e melhorar a deposição do vanadato de bismuto na superfície da membrana, visando maior controle e homogeneidade na deposição, além de minimizar a quantidade de BiVO_4 excedente no final do HTT.

O uso de surfactantes e agentes complexantes, como EDTA, PVP e CTAB na síntese de vanadato de bismuto destina-se principalmente ao controle do tamanho das partículas, morfologia e dispersão durante a reação. Os surfactantes como o CTAB e o PVP atuam como agentes estabilizantes, reduzindo a tensão superficial e impedindo a aglomeração de nanopartículas, o que promove uma deposição mais uniforme na membrana do BC^{22,94}. O EDTA é utilizado para coordenar-se com íons metálicos, modulando a sua reatividade e taxas de liberação durante a síntese, influenciando assim a nucleação e o crescimento dos cristais de vanadato de bismuto⁹³.

3.3.3 Preparação de Membranas Híbridas de $\text{BC@Bi}_2\text{O}_3$ (BCBO)

A metodologia para preparação das membranas foi adaptada da metodologia proposta por Qin et al., onde fizeram a síntese de nano esferas porosas de Bi_2O_3 ²². Para fazer a deposição do Bi_2O_3 na amostra, antes é necessário preparar a solução precursora, contendo 3 mmol de $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (1,455 g), 5 mL de solução de ácido nítrico 3 M (HNO_3), 20 mL de EG e 0,3 g de polivinilpirrolidona (PVP, peso molecular de 10.000 g/mol).

A solução é preparada partindo da adição solução de HNO_3 em $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, em no ultrassom até a dissolução do sal, seguido de EG sob agitação, para então adicionar PVP, sob aquecimento a 60 °C no banho do ultrassom, até atingir a dissolução do polímero.

Após o preparo da solução, são utilizadas membranas BC em EG, como matriz. Para a preparação destas, duas membranas BC foram imergidas na solução de $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ e deixadas em agitação no shaker por 24 horas a 240 rpm. Subsequente ao banho com os respectivos precursores, o material é transferido para uma autoclave de 90 mL para o tratamento solvotérmico (*solvothermal treatment*, STT) à 150 °C por 12 horas, seguido de resfriamento natural e depois lavado três vezes com etilenoglicol e três vezes com etanol, para poder ser seco no reator de secagem supercrítica e posterior caracterização.

Tabela 2 – Resumo de amostras BCBO e condições experimentais

Amostras	Quantidade de precursor (mmol)	Condições de STT	
	$\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$	T (°C)	t(h)
BCBO1	0,375	150	12
BCBO2	0,75	150	12
BCBO3	1,125	150	12
BCBO4	3	150	12

Fonte: Autoria própria.

3.3.4 Preparação de Membranas Híbridas de BC e Oxihaleto de Bismuto (BCBOI e BCBOICI)

A metodologia para preparação das membranas foi adaptada da metodologia proposta por Liu et al., onde fizeram a síntese de oxihaleto de bismuto (BiOI , BiOCl e BiOBr)³⁶. Para fazer a deposição do BiOI na amostra, antes é necessário preparar as soluções precursoras, uma solução contendo 3 mmol de nitrato de bismuto (III) pentahidratado ($\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, 1,455 g) em 10 mL de etilenoglicol (EG) e outra solução contendo 3 mmol de iodeto de potássio (KI, 0,498 g) em 10 mL de EG.

A solução de $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ é preparada partindo da adição de EG sob agitação, ultrassom e aquecimento a 60 °C no banho do ultrassom, até atingir a dissolução do sal. Na preparação da solução de KI, o preparo é feito sob agitação, até dissolução.

Após o preparo das soluções, são utilizadas membranas BC em EG, como matriz. Para a preparação destas, duas membranas BC foram imersas em 10 mL da solução de $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ e deixadas em agitação no shaker por 24 horas a 240 rpm, seguido da adição lenta de 10 mL da solução de KI, sob agitação manual e depois por 2 horas de agitação contínua no shaker. Subsequente ao banho com os respectivos precursores, o material é transferido para uma autoclave de 90 mL para o STT à 160 °C por 12 horas, seguido de resfriamento natural e depois lavado três vezes com água destilada e três vezes com etanol, para poder ser seco no reator de secagem supercrítica e posterior caracterização.

Tabela 3 – Resumo de amostras BCBOI e BCBOICI e condições experimentais

Amostras	Quantidade de precursores (mmol)			Condições de STT		Ref.
	Bi(NO ₃) ₃	KI	KCl	Temp. (°C)	Tempo (horas)	
BCBOI	3	3		160	12	36
BCBOICI	1,5	1,35	0,15	160	12	36

Fonte: Autoria própria.

A redução na concentração de precursores na segunda síntese para otimizar a deposição do vanadato de bismuto na superfície da membrana, visando maior controle e homogeneidade na deposição, além de minimizar a quantidade de BiOI e BiOCl excedente no final do HTT. A inclusão de cloreto de potássio (KCl) se justifica pelo sinergismo de cloreto e iodeto apresentado nos resultados da referência da qual a metodologia foi adaptada³⁶.

3.3.5 Secagem de amostras em CO₂ supercrítico

A secagem em CO₂ supercrítico foi realizada no equipamento E3000 *Critical Point Dryer* (Quorum Tech, Reino Unido), com controle de aquecimento realizado por um termocirculador acoplado à camisa de água. As amostras de BC lavadas em etanol são inseridas na câmara de pressurização à temperatura e pressão ambiente, sendo então selada e preenchida com CO₂ líquido, para então realizar a troca de solvente nas amostras, retirando o etanol das amostras e substituindo por CO₂ líquido à pressão de aproximadamente 850 psi.

Depois de extinguir a presença de etanol na câmara, esta é selada novamente e aquecida com o termocirculador até a temperatura de 45 °C, atingindo uma pressão de aproximadamente 1350 psi, estágio em que todo o CO₂ na câmara está no estado supercrítico, mantido por 1 hora nessas condições, para então despressurizar o sistema, transitando para o estado gasoso sem colapsar a estrutura da amostra, se tornando um aerogel.

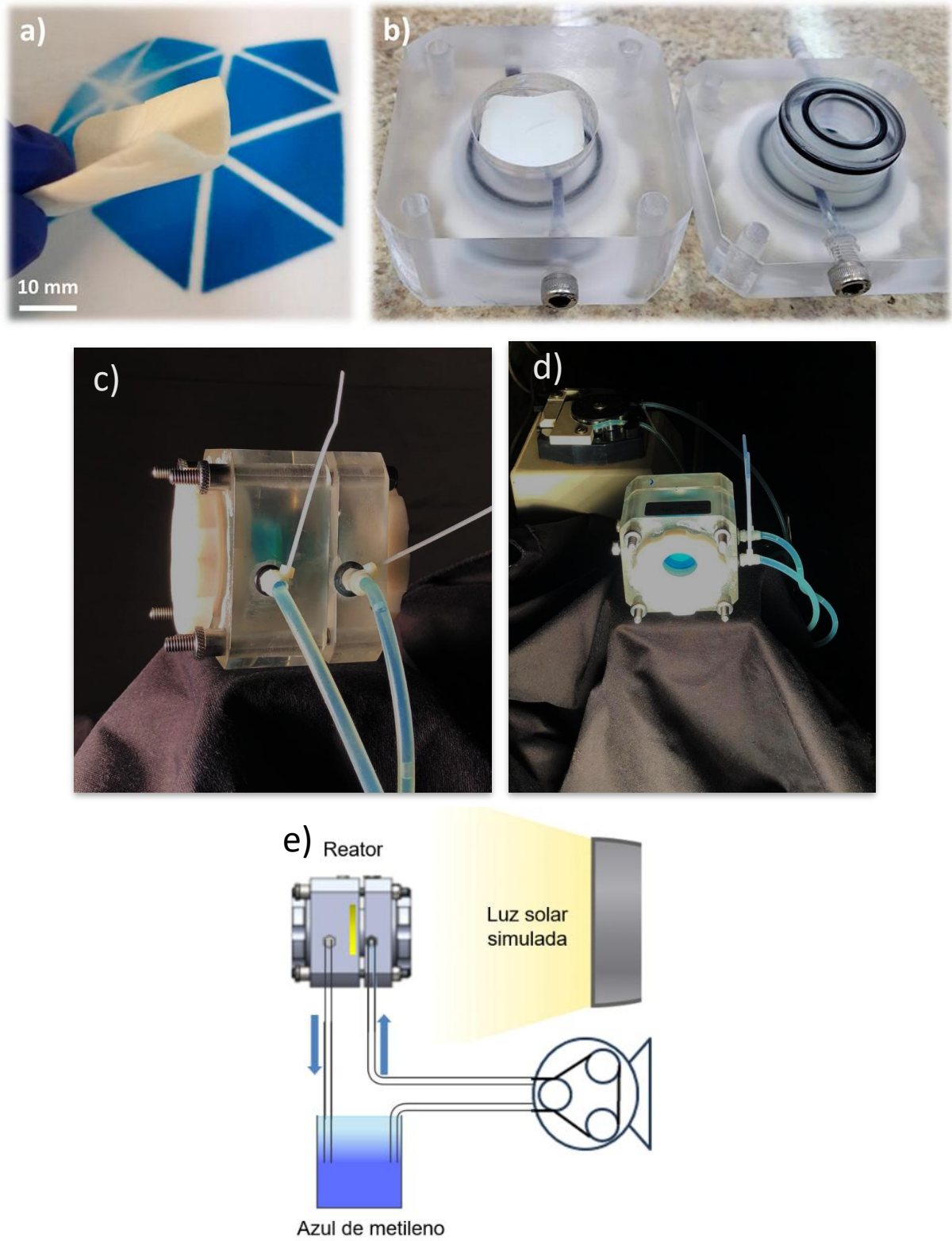
3.3.6 Testes fotocatalíticos em fluxo

Para avaliar a atividade fotocatalítica em fluxo das membranas híbridas preparadas, foram realizados testes de fotodegradação de corante azul de metileno (*Methylene blue* – MB), um corante catiônico. A absorbância do MB antes e depois da interação com a membrana híbrida foi monitorada utilizando espectroscopia UV-Vis (Evolution Array UV-Visible Spectrophotometer, Thermo Scientific, EUA). É importante salientar que a utilização de corantes para testar a atividade fotocatalítica de semicondutores pode levar a conclusões equivocadas sobre o desempenho real dos semicondutores. Os corantes, quando fotoexcitados, podem injetar elétrons na banda de condução de um semicondutor, isso pode obscurecer a verdadeira atividade fotocatalítica do semicondutor, tornando difícil distinguir entre um processo puramente fotocatalítico e um por corante sensibilizado⁹⁵. Uma escolha melhor seria experimentos com fenol e ácido salicílico, separadamente, porque forneceriam informações sobre o papel de radicais hidroxila e dos processos de transferência de elétrons pelo par elétron-buraco em vias fotocatalíticas. No entanto, o MB foi escolhido como molécula a ser degradada por atividade fotocatalítica porque permite uma comparação mais direta com outros estudos já publicados do grupo de pesquisa, utilizando o mesmo corante e condições experimentais similares, com exceção à fonte de luz.

Um fotorreator de membrana especificamente projetado (Microtube, Brasil) relatado em trabalhos anteriores foi utilizado para o procedimento^{66,86,96}. As membranas foram imersas em 60 mL de solução de azul de metileno (5 mg. L^{-1}) por 150 minutos para avaliar a capacidade adsortiva e fotocatalítica de todos os aerogéis (os 150 minutos adotados levaram em conta os 30 minutos iniciais sem irradiação mais os 120 minutos de atividade fotocatalítica). A vazão de 15 mL. min^{-1} em recirculação foi assistida por bomba peristáltica Minipuls 3 (Gilson Inc., França) na velocidade de 30 rpm, fazendo a solução permear pela membrana durante os testes. Após a avaliação adsortiva das membranas, foi avaliada a atividade fotocatalítica de cada uma, sendo assim, durante os 30 minutos iniciais não ocorreu a iluminação das amostras para garantir o equilíbrio de adsorção-dessorção do corante na membrana, alíquotas foram recolhidas e analisadas neste período, após os 30 min iniciais, o sistema foi iluminado com uma lâmpada XE-LUM Solar Luminaire (Sciencetech, EUA), colocada a 42 cm da janela de quartzo do reator. A lâmpada é própria para simular a

radiação solar incidente na superfície da Terra, principalmente em testes de eficiência de células solares e em estudos fotocatalíticos. A luminária, com irradiância de 1000 W m^{-2} , apresenta um filtro de massa de ar AM1.5G, simulando a intensidade da luz solar direta e difusa sobre a superfície terrestre, com a absorção da luz pela atmosfera, em um dia claro com o Sol inclinado a $48,2^\circ$ do zênite, padrão utilizado para os testes de células solares terrestres, por ser uma boa representação da irradiação média anual nas latitudes temperadas onde existem muitos grandes centros de população. Quando posicionado à 42 cm da superfície incidida a amostra apresenta a irradiância padrão⁹⁷. As concentrações de corante fotodegradado foram medidas pela coleta de alíquotas diretamente da saída do fotorreator em diferentes intervalos de tempo. Os espectros de absorção eletrônica (450 - 700 nm) foram registrados em função do tempo de irradiação para avaliar alterações temporais no pico de absorção de azul de metileno ($\lambda_{\text{máx}} = 662 \text{ nm}$) e, portanto, a fotoatividade das membranas. A Figura 8 abaixo apresenta o esquema desse teste fotocatalítico.

Figura 8 – Imagens (a-d) e esquemática (e) do fotorreator para avaliação da capacidade de purificação fotoassistida de água usando as membranas de aerogéis híbridos.



4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 SÍNTESE DAS MEMBRANAS HÍBRIDAS

Para melhor compreender como o método de síntese influencia a estrutura cristalina, morfologia/microestrutura, composição química, bem como propriedades texturais e ópticas, os aerogéis de foram analisados usando várias técnicas analíticas. Ademais, procuramos estabelecer correlações entre essas características estruturais e o desempenho fotocatalítico dos aerogéis. Finalmente, demonstramos a aplicação potencial destas membranas para descontaminar água corrente sob iluminação de luz UV-visível. A Figura 9 abaixo exemplifica o aspecto macroscópico das membranas de BC de 30x30 mm, com e sem adição de compostos de bismuto.

Figura 9 – Aerogéis obtidos de BC, BCBO1, BCBV4 e BCBOI, da esquerda para a direita.



Fonte: autoria própria.

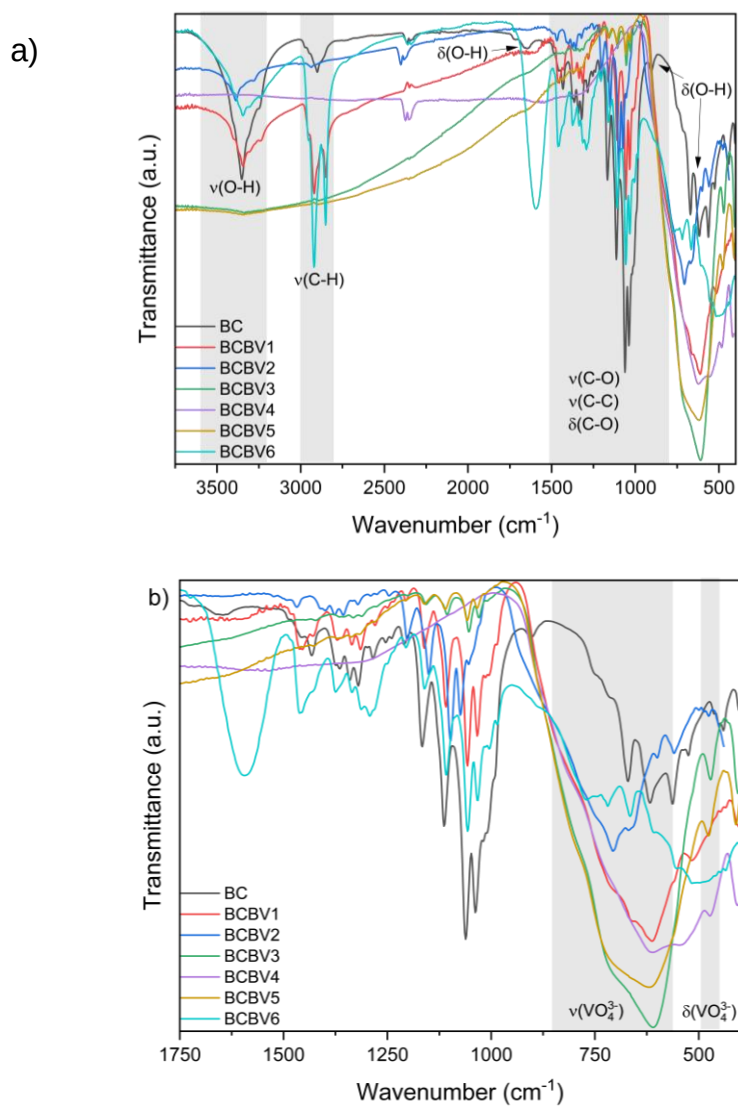
4.2 CARACTERIZAÇÃO DE BCBV

4.2.1 Espectroscopia vibracional de absorção na região do infravermelho médio (FTIR).

Os espectros vibracionais de FTIR-ATR de aerogéis de BC pura e de BCBV são exibidos na Figura 10. As bandas principais atribuídas a BC são: 3600 – 3200 cm^{-1} atribuída às vibrações de alongamento dos grupos hidroxila (-OH) e ligações de hidrogênio, 3000 – 2800 cm^{-1} correspondente aos estiramentos CH dos grupos alifáticos -CH₂ e -CH₃), 1650 cm^{-1} (deformação angular -OH da água absorvida), 1470 – 1420 cm^{-1} (deformação angular CH₂), 1369 cm^{-1} (deformação angular -CH), 1150 cm^{-1} (estiramento antissimétrico das ligações C-O-C de β -glicosídicas), 1100 cm^{-1} e 900 cm^{-1} (vibrações da cadeia polimérica envolvendo estiramento C-O), 671 cm^{-1} e 619 cm^{-1} (deformação fora de fase -OH)⁹⁸⁻¹⁰⁰.

Nas regiões que compreendem os modos vibracionais devido ao grupo -OH (centrado em torno de 3600 e 3200 cm^{-1}) e os modos vibracionais centrados em torno de 1500 cm^{-1} até 900 cm^{-1} se tornam mais fracos ou quase desaparecem após revestimento por BiVO₄ para todos os métodos de síntese adotados, indicando uma cobertura da superfície da celulose pelo fotocatalisador, o que resulta na inacessibilidade da sonda de FTIR-ATR à superfície da celulose. Nas amostras de BCBV estão presentes as bandas de FTIR atribuídas aos modos vibracionais de BiVO₄. São bandas entre 850 e 550 cm^{-1} (atribuídas a estiramentos simétrico e assimétrico de VO₄³⁻) e uma banda diminuta em torno de 475 cm^{-1} (atribuída à deformação do VO₄³⁻)^{101,102}.

Figura 10 – Espectros FTIR dos a) aerogéis de BC pura e BCBV e b) da região selecionada (1750 - 400 cm^{-1}) da BC pura e BCBV.



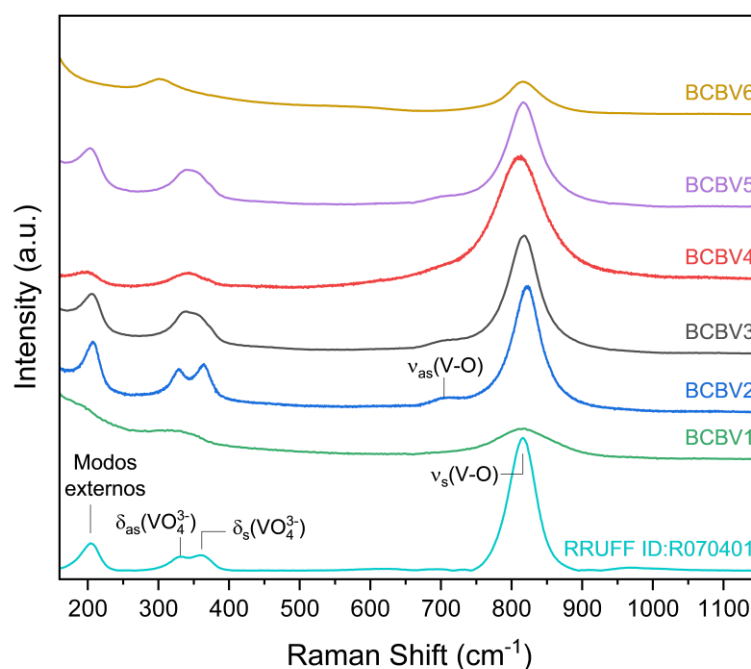
Fonte: Autoria própria.

4.2.2 Espectroscopia de espalhamento Raman

O espectro Raman apresentado na Figura 11 abaixo compara as amostras BCBV ao padrão de BiVO_4 de fase monoclínica, *clinobisvanite* (RUFF ID:R070401)¹⁰³. O pico em 820 cm^{-1} é atribuído ao modo de estiramento simétrico do VO_4^{3-} enquanto em 710 cm^{-1} é atribuído ao modo de estiramento assimétrico do VO_4^{3-} . Além disso, na

região de 330 e 360 cm^{-1} , são atribuídos ao modo de dobramento das unidades do VO_4^{3-} , e em 208 cm^{-1} à vibração da rede cristalina (rotação do tetraedro VO_4^{3-})^{102,104}.

Figura 11 – Medidas de espectroscopia Raman de algumas amostras de BCBV em comparação com padrão de BiVO_4 monoclinico.

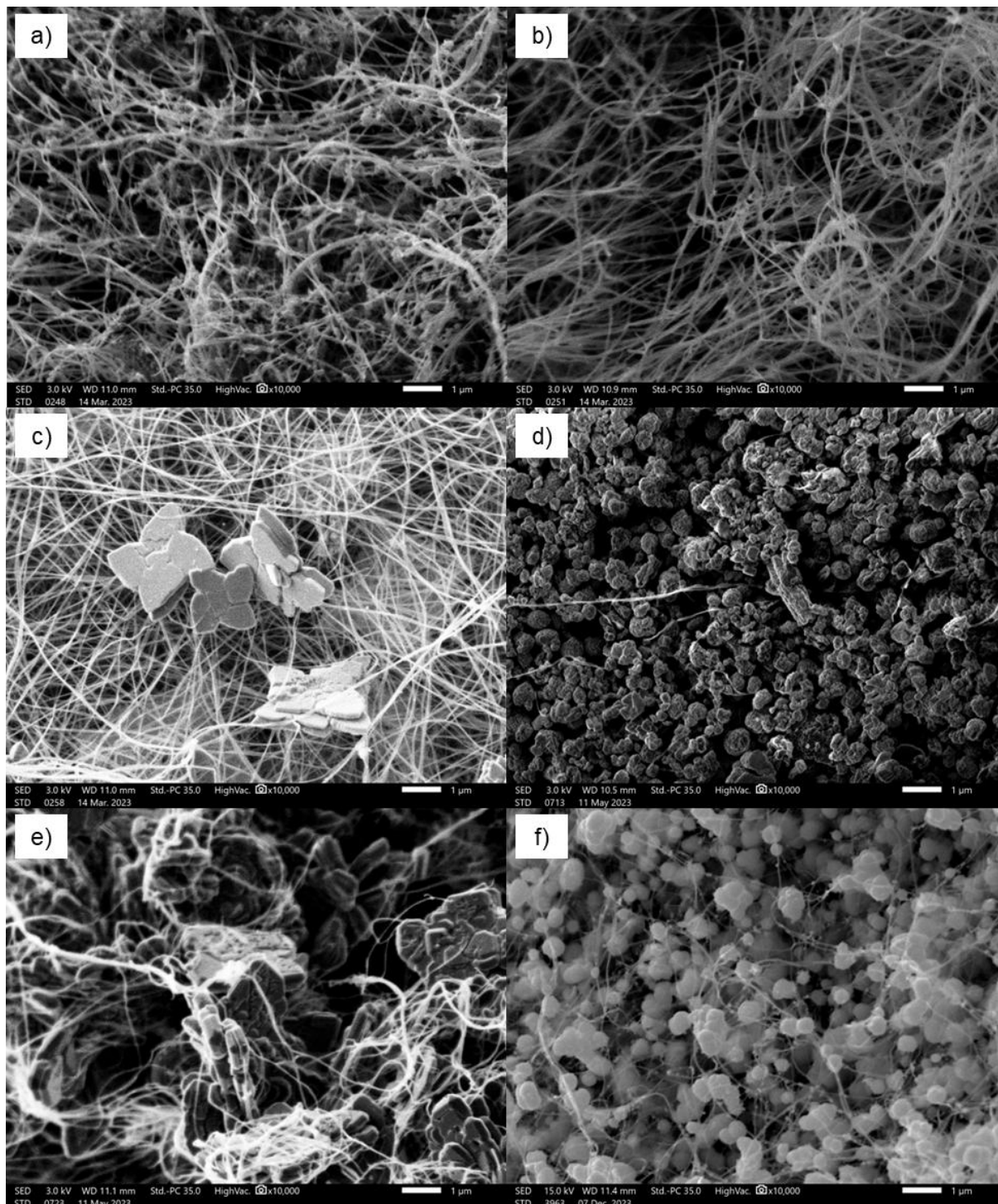


Fonte: Autoria própria.

4.2.3 Análise da superfície de BCBV por MEV

Microscopia eletrônica de varredura (MEV) foi empregada para investigar a morfologia e microestrutura dos aerogéis. É apresentada uma comparação de imagens de MEV de aerogéis de híbridos de celulose bactéria e vanadato de bismuto (BCBV) na Figura 12, fornecendo informações detalhadas sobre suas diferenças estruturais.

Figura 12 – Imagens de MEV de aerogéis de (a) BCBV1, (b) BCBV2, (c) BCBV3, (d) BCBV4, (e) BCBV5 e (f) BCBV6.



Fonte: Autoria própria.

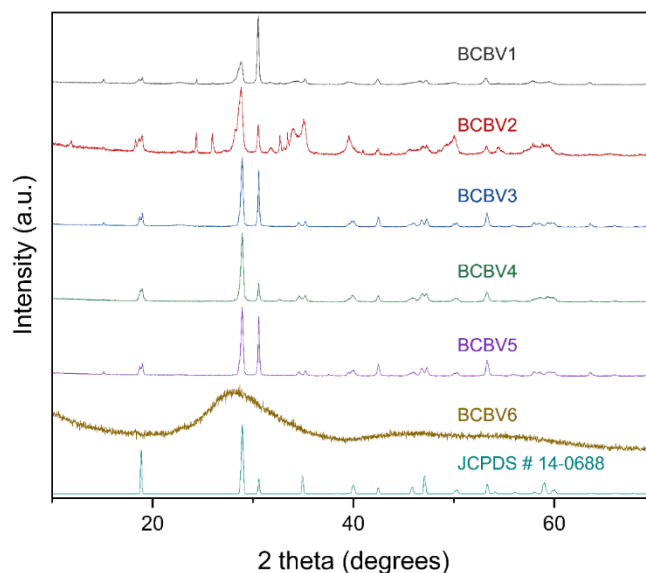
Na amostra BCBV1 é possível observar a formação de nanopartículas de BiVO_4 dispersas irregularmente ao longo das nanofibrilas da BC. O aerogel BCBV2 obtido é bastante semelhante à do aerogel de BC não modificado⁶⁶, sendo

caracterizados por uma estrutura de nanofibrilas entrelaçadas, similares a uma teia, enquanto na amostra de BCBV3 é possível observar partículas microestruturadas em forma similar a flores de quatro pétalas, morfologia presente na formação de BiVO_4 monoclinico. Na microestrutura dos aerogéis obtidos pelas sínteses BCBV4 e BCBV5, é possível observar nos primeiros a formação de redes aglomeradas de partículas de vanadato de bismuto crescidas irregularmente e apresentaram um fechamento dos poros aparentes da superfície da BC. A amostra BCBV6 exibe uma distribuição abundante de partículas esferoidais entre as nanofibrilas da BC. Esses resultados revelam o papel dos surfactantes presentes nas sínteses que apresentaram uma maior dispersão de partículas menores sobre as nanofibrilas de celulose.

4.2.4 Difração de Raio-X (DRX)

Os picos de difração padrão da Figura 13 são indexados à *clinobisvanite*, cristal monoclinico de BiVO_4 com a ficha cristalográfica padrão JCPDS núm. 14-0688¹⁰⁵. É evidenciado uma alta cristalinidade das amostras BCBV3, 4, e 5, evidenciada pelos picos estreitos e bem definidos demonstrando que os materiais apresentam um alto grau de ordenamento estrutural a longo alcance. No entanto, a semelhança ao padrão monoclinico se restringe à essas amostras, sugerindo que nas outras (BCBV1 e 2) há formação de uma ou mais fases secundárias não identificadas, além de um produto de caráter amorfo, como é observado no difratograma de BCBV6, revelando que os parâmetros de síntese da BCBV4 foram os mais favoráveis para a formação de BiVO_4 monoclinico.

Figura 13 – Difratomogramas de DRX dos aerogéis de BCBV e padrão de BiVO_4 .



Fonte: Autoria própria.

4.2.5 Determinação da E_g de BCBV

A partir dos valores de reflectância difusa vs comprimento de onda na região do UV e visível, foi possível pelo método de Tauc, ao traçar o gráfico $(\alpha h\nu)^{1/2}$ vs $h\nu$ e extrapolar a seção linear até $(\alpha h\nu)^{1/2} = 0$, determinar a energia de band gap (E_g) das amostras^{91,106}. A Tabela 5 abaixo descreve os resultados encontrados e os gráficos de reflectância total e $(\alpha h\nu)^{1/2}$ vs $h\nu$ das amostras estão no Apêndice A.

Tabela 5 – Resumo de energia de band gap de BCBV

Amostra	E_g (eV)
BCBV1	2,39
BCBV2	2,43
BCBV3	2,36
BCBV4	2,38
BCBV5	2,29
BCBV6	3,54

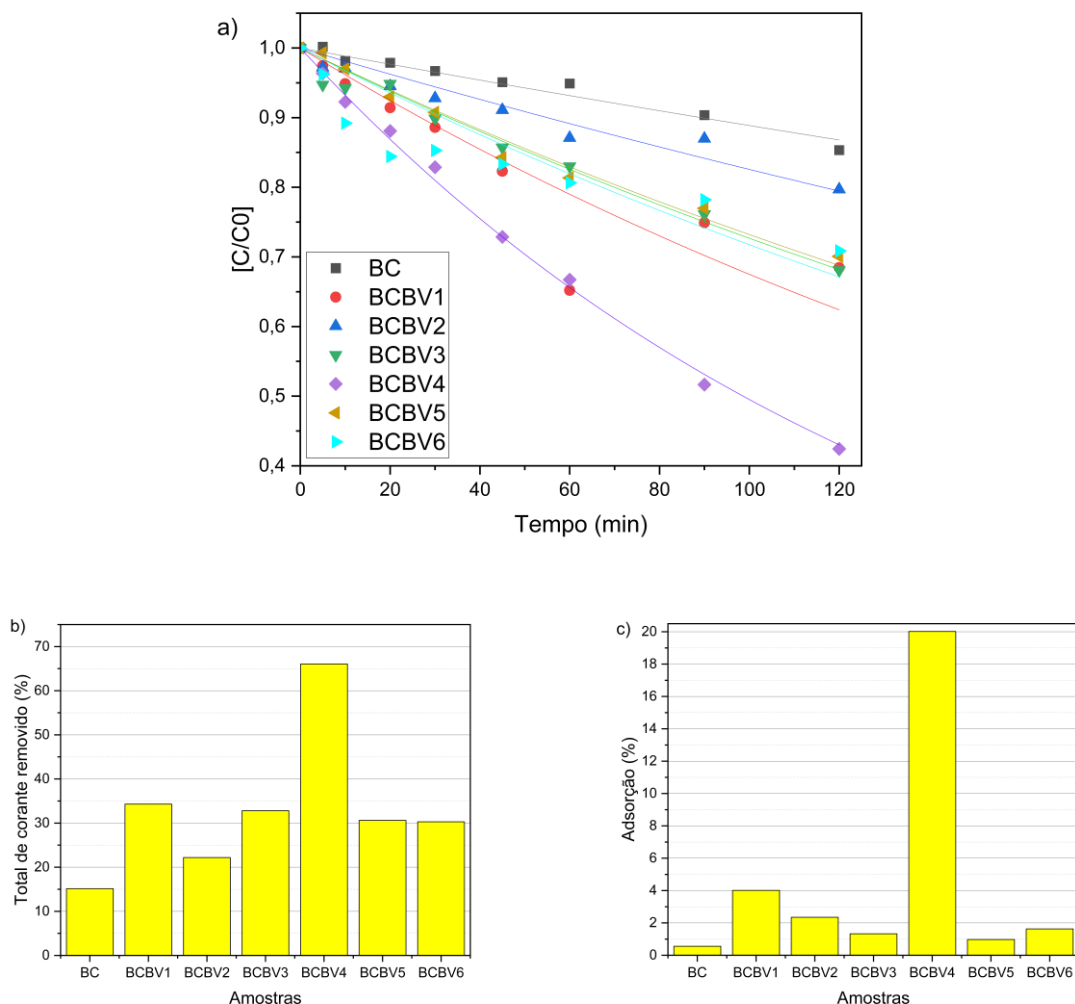
Fonte: Autoria própria.

Os resultados obtidos se aproximam dos valores encontrados em outros trabalhos^{107,108}, com exceção da BCBV6 que, ao correlacionar resultados de caracterização e propriedades ópticas, podemos observar que o material é amorfo, não apresentando características esperadas que indicam a formação de $\alpha\text{-BiVO}_4$ na superfície da celulose.

4.2.6 Avaliação da atividade fotocatalítica de BCBV

A atividade fotocatalítica dos aerogéis foi testada em condições de fluxo, avaliando a fotodegradação do corante azul de metileno. A reação foi monitorada através de alterações nos espectros UV-Vis, especificamente a redução na absorbância, para rastrear como a concentração de MB variou ao longo do tempo sob radiação do simulador solar. Para explorar o papel da estrutura suporte utilizada na fixação das partículas, foram comparados os testes de BCBV com a amostra de BC pura. Primeiramente, o experimento foi realizado no escuro por 30 minutos para avaliar a capacidade de adsorção, uma vez que a celulose é bem reconhecida por sua capacidade de adsorver poluentes orgânicos e metais pesados¹⁰⁹. As amostras foram expostas à radiação solar simulada por 120 minutos em recirculação para observar os efeitos da fotólise direta do corante na BC em comparação com as amostras com fotocatalisador. Os resultados são ilustrados na Figura 14.

Figura 14 – (a) Curvas de degradação de MB sob irradiação solar simulada. (b) Percentual total de azul de metileno removido via adsorção e fotocatalise durante 150 minutos. (c) Percentual de adsorção no escuro durante 30 minutos.



Fonte: Autoria própria

É possível observar pelos resultados obtidos a contribuição discreta, porém considerável do efeito de adsorção e da fotólise de MB na amostra de BC pura, que já era esperado e reportado em outros estudos com parâmetros comparáveis^{66,110}. Em relação às amostras BCBV, é possível observar um resultado proeminente no teste fotocatalítico de BCBV4 em comparação aos outros, removendo 66% de MB durante 150 minutos e 20% durante a adsorção no escuro. O resultado corrobora os dados de DRX, que indicam no BCBV4 a maior presença de BiVO_4 monoclínico, a fase cristalina com desempenho fotocatalítico amplamente reportado.

Para facilitar uma comparação relativa da atividade fotocatalítica entre diferentes aerogéis, os perfis cinéticos dos testes de degradação fotocatalítica foram ajustados usando uma função de decaimento exponencial de primeira ordem para determinar a constante cinética observável (k_{obs}) como demonstrado na equação abaixo.

$$\frac{C}{C_0} = e^{-k_{obs} \cdot t}$$

Os perfis cinéticos são representados na Figura 14a e os valores k_{obs} são dispostos na Tabela 4 abaixo, assim como as porcentagens de degradação do corante sob irradiação solar simulada.

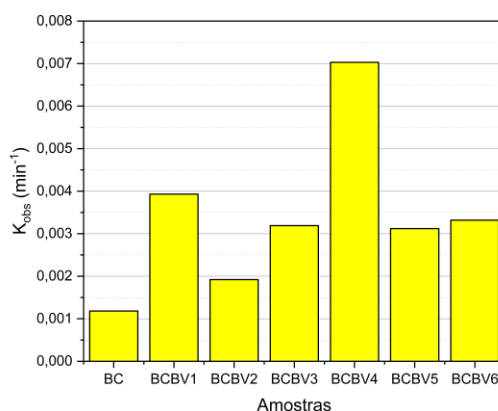
Tabela 4 – Constantes cinéticas, % de degradação do corante MB sob luz solar simulada durante 120 minutos empregando aerogéis de BCBV.

Amostra	k_{obs} (min ⁻¹)	% de fotodegradação
BC	0,00118	14,7%
BCBV1	0,00393	31,5%
BCBV2	0,00192	20,3%
BCBV3	0,00319	31,9%
BCBV4	0,00703	57,6%
BCBV5	0,00312	29,9%
BCBV6	0,00332	29,1%

Fonte: Autoria própria.

Para efeitos visuais, os valores de k_{obs} dos aerogéis estão representados em um gráfico de barras na Figura 15.

Figura 15 – Constantes cinéticas da fotodegradação de MB pelos aerogéis e BCBV.



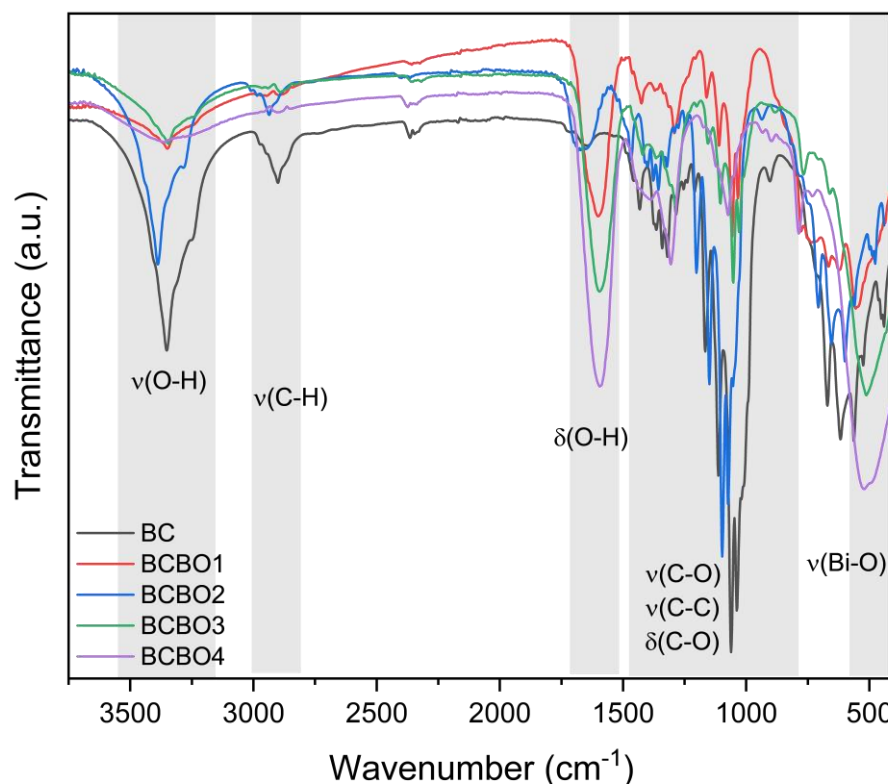
Fonte: Autoria própria

4.3 CARACTERIZAÇÃO DE BCBO

4.3.1 Espectroscopia vibracional de absorção na região do infravermelho médio (FTIR).

Os espectros vibracionais de FTIR-ATR de aerogéis de BC pura e de BCBO são exibidos na Figura 16. Nas regiões que compreendem os modos vibracionais da BC, o grupo -OH (centrado em torno de 3600 e 3200 cm^{-1}), as vibrações de estiramento de C-H alifático (2899 cm^{-1}) e os modos vibracionais centrados em torno de 1500 até 900 cm^{-1} se tornam mais fracos após revestimento por Bi_2O_3 . Além disso, é possível observar nas amostras BCBO o crescimento da banda entre 1700 e 1550 cm^{-1} (deformação angular -OH da água), que indica uma quantidade de água adsorvida na superfície do material, . Contudo, é possível observar na BCBO3 e BCBO4 uma banda em 525 cm^{-1} que pode ser atribuída ao estiramento assimétrico de Bi-O^{111–113}.

Figura 16 – Espectros FTIR dos a) aerogéis de BC pura e BCBO e b) da região selecionada ($1750 - 400 \text{ cm}^{-1}$) da BC pura e BCBO.

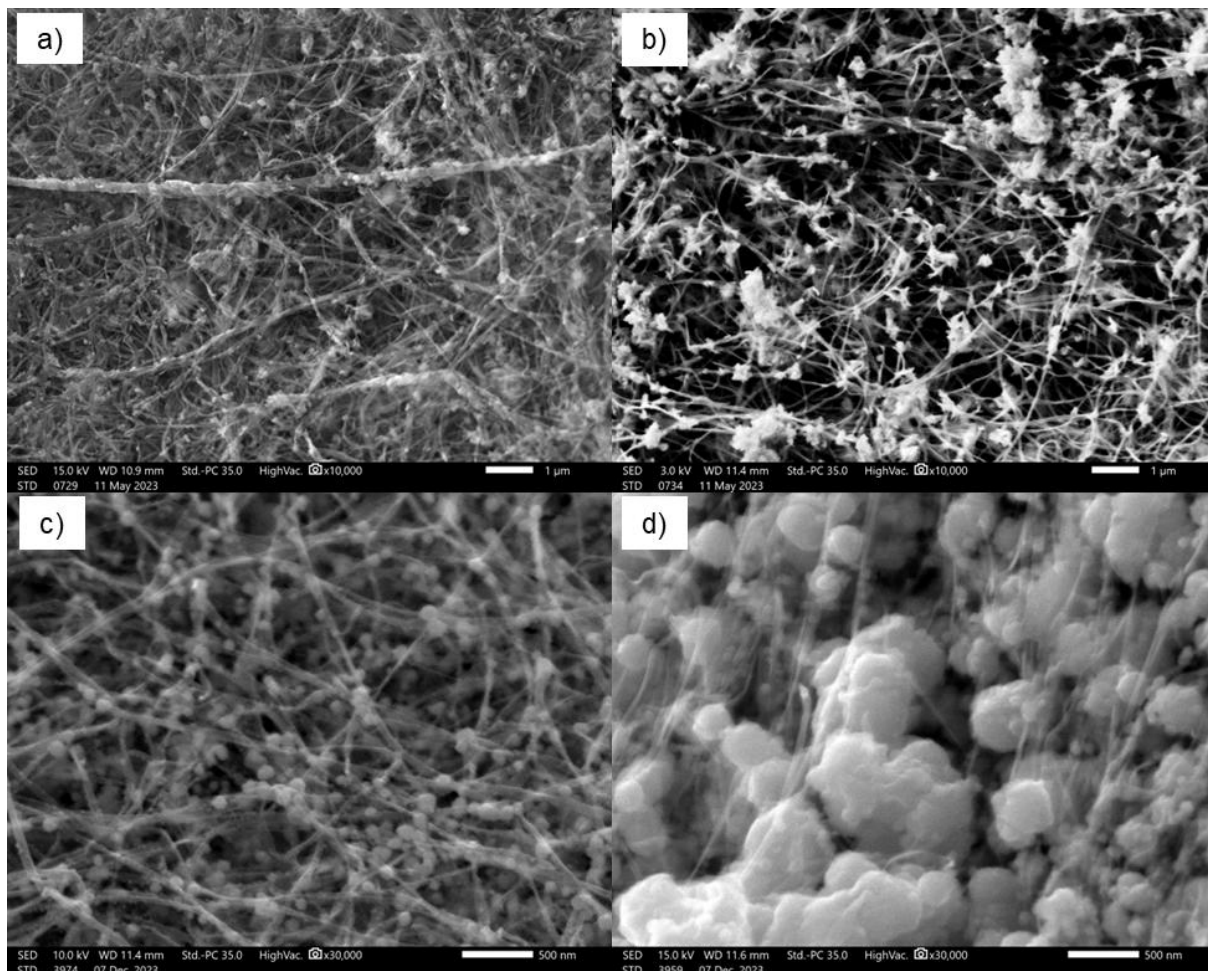


Fonte: Autoria própria

4.3.2 Análise da superfície de BCBO por MEV

Abaixo, é apresentada uma comparação de imagens de MEV de aerogéis de BCBO na Figura 17, fornecendo informações detalhadas sobre suas diferenças estruturais. Nas sínteses de BCBO é observado uma formação de nanopartículas de óxido de bismuto nas nanofibrilas da BC, sendo que na amostra BCBO3, estas nanopartículas apresentam um formato mais próximo de esferas, similar a estrutura da referência utilizada para a síntese de BCBO ²².

Figura 17 – Imagens de MEV de aerogéis de (a) BCBO1, (b) BCBO2, (c) BCBO3, e (d) BCBO4.



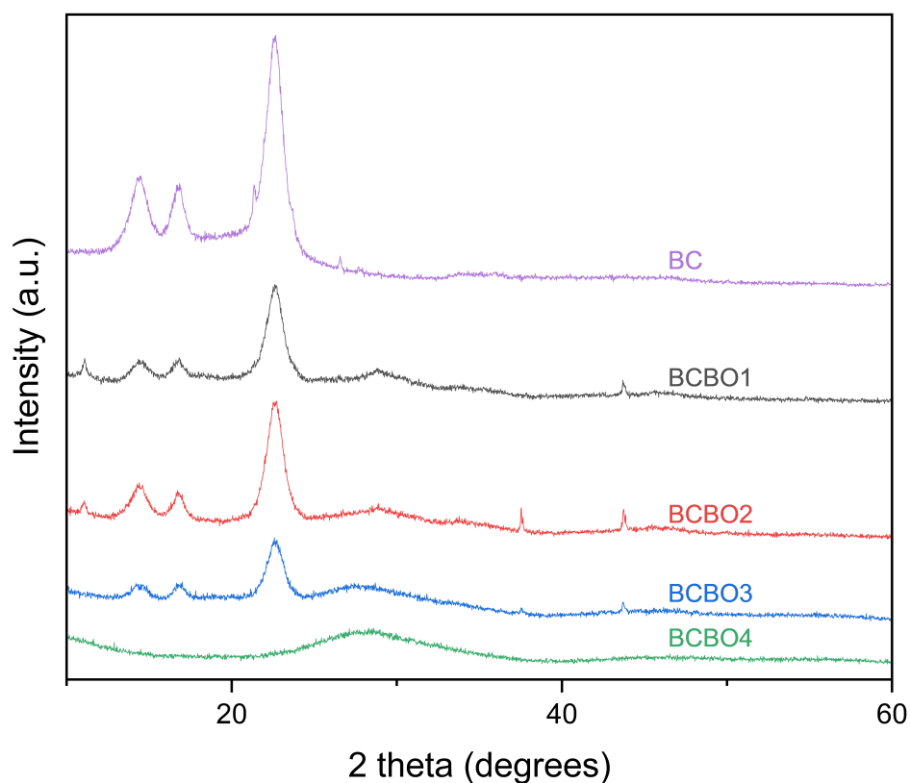
Fonte: Autoria própria.

4.3.3 Difração de Raio-X (DRX)

Os difratogramas da Figura 18 são das amostras de BCBO, que apresentam três picos de difração característicos da BC, nos valores de 2θ de $14,4^\circ$, $16,7^\circ$, $22,6^\circ$, correspondentes aos planos cristalográficos (100), (010) e (110) da celulose I, respectivamente⁶⁰. Esses picos presentes nas amostras de BC e BCBO demonstram que a cristalinidade da matriz de celulose é alta, conferindo então as propriedades de resistência física e química do biopolímero, mesmo após tratamento hidrotérmico e a secagem supercrítica⁷⁰. Os difratogramas de BCBO não resultaram em uma mudança significativa nos picos observados, a ponto de não serem identificadas fases definidas de óxido de bismuto, aumentando o caráter amorfo do óxido de bismuto de forma

proporcional à quantidade de precursor, tendo então um resultado semelhante entre BCBV6 e BCBO4.

Figura 18 – Difratomogramas de DRX dos aerogéis de BC e BCBO.



Fonte: Autoria própria.

4.3.4 Determinação do band gap de BCBO

A partir dos espectros de reflectância difusa do UV-vis, foi possível determinar a energia de band gap (E_g) das amostras. A Tabela 5 abaixo descreve os resultados encontrados e os gráficos de reflectância total e $(\alpha h\nu)^{1/2}$ vs $h\nu$ das amostras estão no Apêndice A.

Tabela 6 – Resumo de energia de band gap de BCBO

Amostra	E_g (eV)
BCBO1	3,74
BCBO2	3,73
BCBO3	3,71
BCBO4	3,57

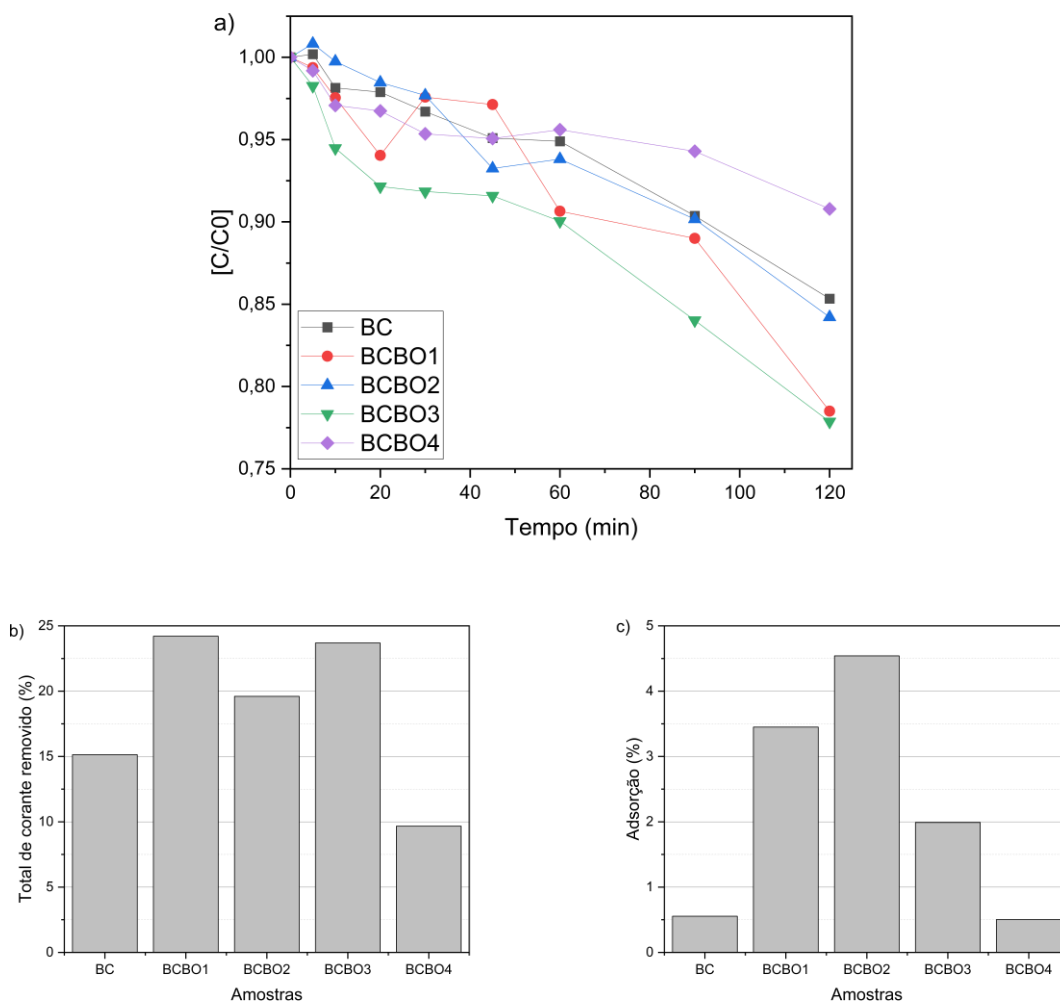
Fonte: Autoria própria.

Os resultados obtidos se aproximam dos valores encontrados no trabalho no qual essa síntese é baseada, um valor alto até em comparação à anatase (TiO_2) que é adequada para a absorção de luz ultravioleta, o que pode justificar a baixa eficiência no sistema de irradiação de luz solar simulada²². Ao correlacionar resultados de caracterização e propriedades ópticas, é possível observar que as amostras de BCBO não apresentam características esperadas que indicam a formação de cristalitos de Bi_2O_3 na superfície da celulose, tendo um caráter amorfo, mesmo que bem distribuído nas nanofibrilas e com um desempenho maior na adsorção em relação à BC pura.

4.3.5 Avaliação da atividade fotocatalítica de BCBO

O experimento foi realizado seguindo os mesmos parâmetros do ensaio anterior, realizando o processo de adsorção no escuro seguido pelo ensaio sob luz solar simulada. Os resultados são ilustrados na Figura 19.

Figura 19 – (a) Curvas de degradação de MB sob irradiação solar simulada. (b) Percentual total de azul de metileno removido via adsorção e fotocatalise durante 150 minutos. (c) Percentual de adsorção no escuro durante 30 minutos.



Fonte: Autoria própria

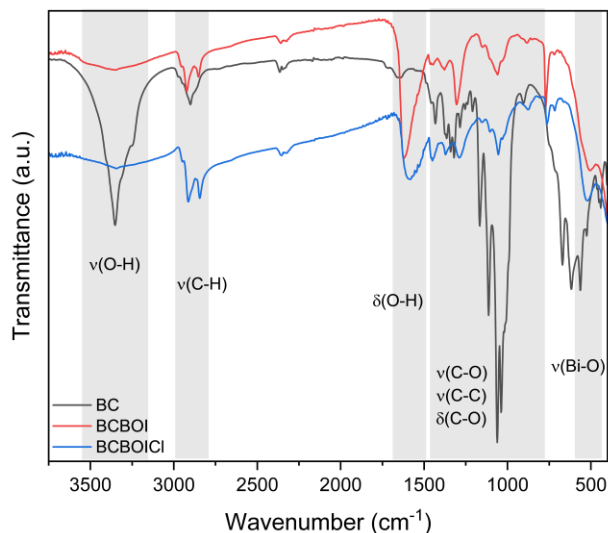
Os resultados obtidos de BCBO não se encaixam no mesmo perfil cinético, como também não foram suficientemente eficientes na fotodegradação de MB, em comparação com os outros ensaios desse trabalho ou com outros trabalhos que utilizam óxido de bismuto para a mesma aplicação^{22,34,114}.

4.4 CARACTERIZAÇÃO DE BCBOI E BCBOICl

4.4.1 Espectroscopia vibracional de absorção na região do infravermelho médio (FTIR).

Os espectros vibracionais de FTIR-ATR de aerogéis de BC pura, BCBOI e BCBOICl são exibidos na Figura 20. Nas regiões que compreendem os modos vibracionais da BC, o grupo -OH (centrado em torno de 3600 e 3200 cm^{-1}) e os modos vibracionais centrados em torno de 1500 até 900 cm^{-1} se tornam menos evidentes após revestimento por oxihaleto de bismuto. Além disso, é possível observar nas amostras o crescimento da banda entre 1700 e 1550 cm^{-1} (deformação angular -OH da água), que indica uma quantidade de água adsorvida na superfície do material. Contudo, é possível observar uma banda em 505 cm^{-1} que pode ser atribuída ao estiramento assimétrico de Bi-O.

Figura 20 – Espectros FTIR dos aerogéis de BC pura, BCBOI e BCBOICl



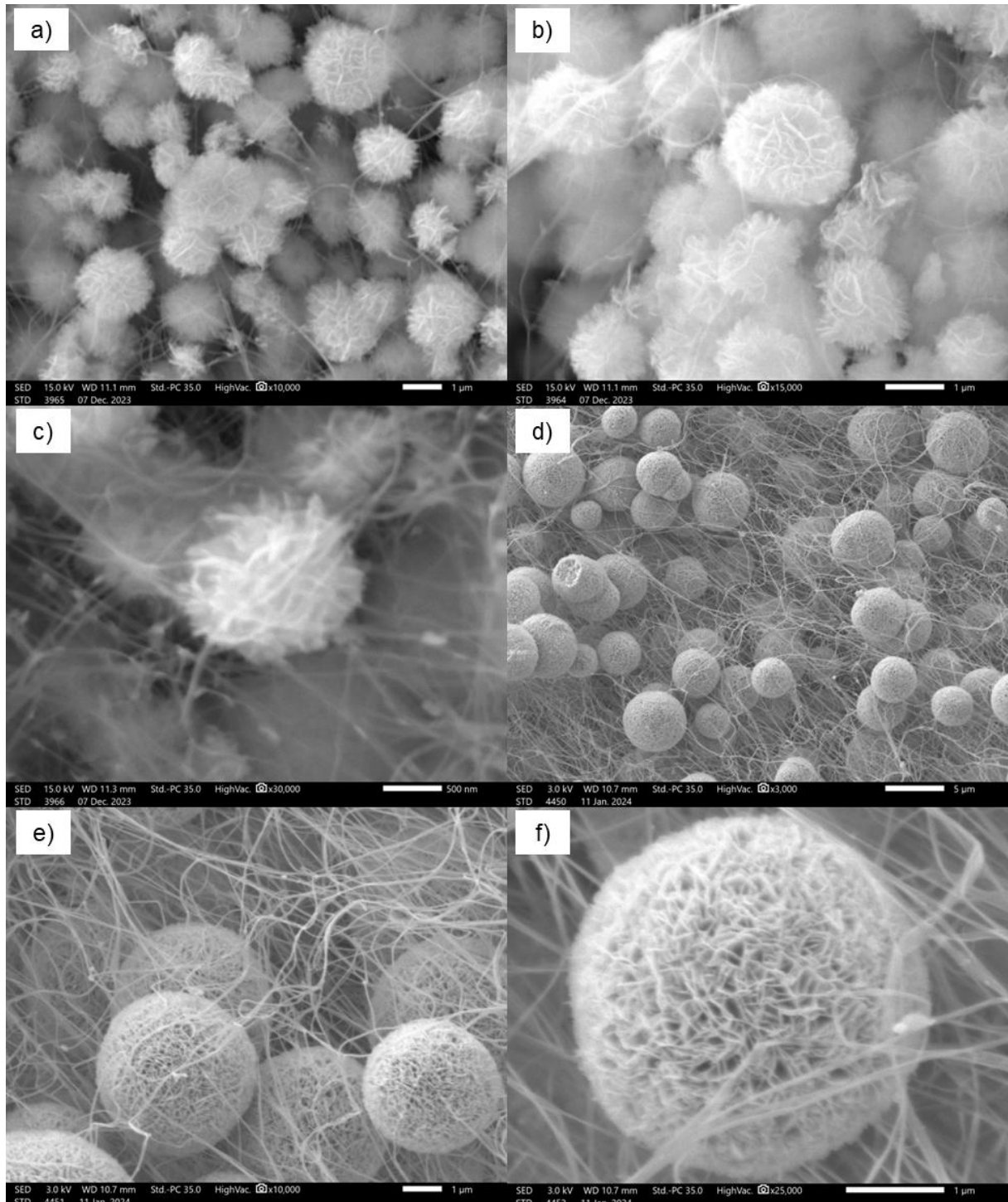
Fonte: Autoria própria.

4.4.2 Análise da superfície de BCBOI e BCBOICl por MEV

Abaixo, é apresentada uma comparação de imagens de MEV de aerogéis de BCBOI e BCBOICl na Figura 21, fornecendo informações detalhadas sobre suas diferenças estruturais. No caso do crescimento dos oxihaleto de bismuto entre as

nanofibrilas de BC, os resultados obtidos são nanoestruturas tridimensionais e porosas, semelhante a flores esféricas, entrelaçadas à estrutura da BC, tendo a morfologia ainda mais bem definida na amostra BCBOICI, com diâmetro de aproximadamente 4 μm , comparável ao resultado obtido no trabalho de LIU et al.³⁶.

Figura 21 – Imagens de MEV de aerogéis de (a- c) BCBOI, (d-f) BCBOICI.

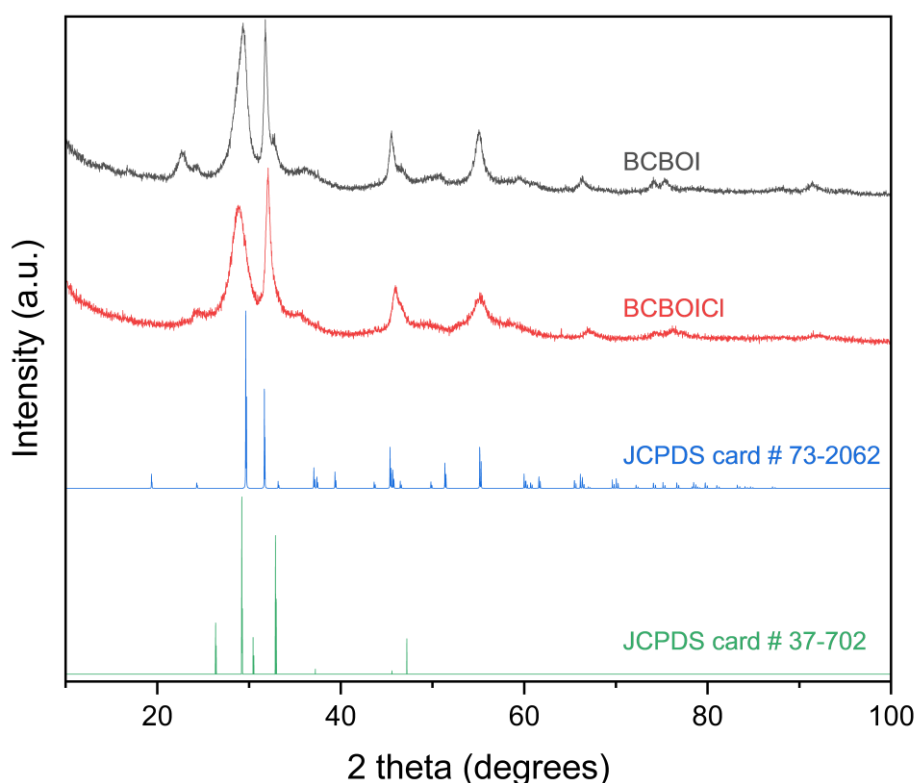


Fonte: Autoria própria.

4.4.3 Difração de Raio-X (DRX)

Os picos de difração padrões da Figura 22 são categorizados às fases tetragonais de BiOI (JCPDS núm. 73-2062)¹¹⁵ e de BiOCl (JCPDS núm. 37-702)¹¹⁶ sem impurezas. Os híbridos BCBOI e BCBOICl exibem os picos característicos de BiOI puro, enquanto não foram descobertos picos óbvios para BiOCl, possivelmente devido à baixa quantidade de KCl na síntese. Comparando os perfis de BCBOI e BCBOICl, pode-se ver que todos, os picos de difração dos aerogéis obtidos são mais amplos que os picos correspondentes de BiOI puro, indicando que os tamanhos de cristalito de BiOI/BiOCl tornam-se menores durante o crescimento heterogêneo, assim como foi o observado nas referências^{36,54}.

Figura 22 – Difractogramas de DRX dos aerogéis de BCBOI, BCBOICl e padrões de BiOI e BiOCl.



Fonte: Autoria própria.

4.4.4 Determinação do bandgap de BCBOI e BCBOICI

A partir dos espectros de reflectância difusa do UV-vis, foi possível determinar a energia de band gap (E_g) das amostras. A Tabela 7 abaixo descreve os resultados encontrados e os gráficos de reflectância total e $(\alpha h\nu)^{1/2}$ vs $h\nu$ das amostras estão no Apêndice A.

Tabela 7 – Resumo de energia de band gap de BCBOI e BCBOICI

Amostra	E_g (eV)
BCBOI	2,25
BCBOICI	2,23

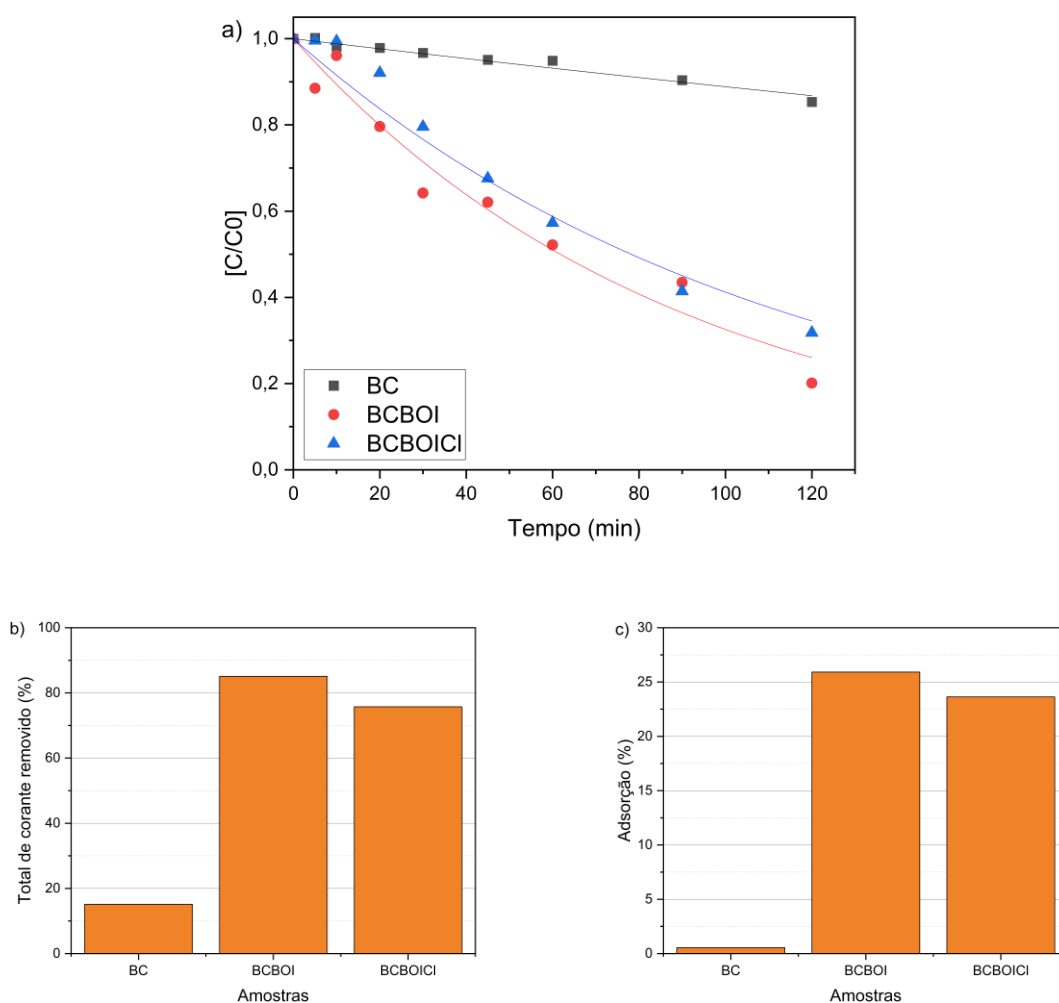
Fonte: Autoria própria.

Os resultados obtidos se aproximam dos valores encontrados no trabalho no qual essa síntese é baseada³⁶. Com os resultados de UV-vis é possível observar a neutralidade da celulose nos valores de E_g de todas as amostras, além do sinergismo entre a celulose e os fotocatalisadores.

4.4.5 Avaliação da atividade fotocatalítica de BCBOI e BCBOICI

O experimento foi realizado seguindo os mesmos parâmetros do ensaio anterior, realizando o processo de adsorção no escuro seguido pelo ensaio sob luz solar simulada. Os resultados são ilustrados na Figura 23 abaixo.

Figura 23 – Resultados da avaliação fotocatalítica de membranas híbridas de celulose bacteriana e oxihaleto de bismuto. (a) Curvas de degradação de MB sob irradiação solar simulada; (b) percentual total de azul de metileno removido via adsorção e fotocatalise durante 150 minutos; (c) percentual de adsorção no escuro durante 30 minutos.



Fonte: Autoria própria.

Para facilitar uma comparação relativa da atividade fotocatalítica entre diferentes aerogéis, os perfis cinéticos dos testes de degradação fotocatalítica foram ajustados usando uma função de decaimento exponencial de primeira ordem para determinar a constante cinética observável (k_{obs}). Os perfis cinéticos são representados na Figura 23a e os valores k_{obs} são dispostos na Tabela 8 abaixo, assim como as porcentagens de degradação do corante sob irradiação solar simulada.

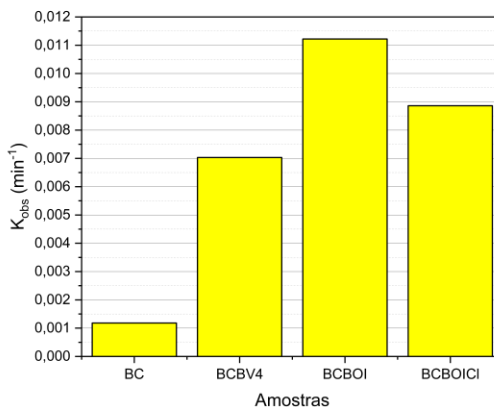
Tabela 8 – Constantes cinéticas, % de degradação do corante MB sob luz solar simulada durante 120 minutos empregando aerogéis.

Amostra	k_{obs} (min^{-1})	% de fotodegradação
BC	0,00118	14,7%
BCBV4	0,00703	57,6%
BCBOI	0,01122	79,9%
BCBOICI	0,00886	68,2%

Fonte: Autoria própria.

Para efeitos visuais, os valores de k_{obs} dos aerogéis estão representados em um gráfico de barras na Figura 24.

Figura 24 – Comparação em barras das constantes cinéticas da fotodegradação de MB pelos aerogéis de BC, BCBV4, BCBOI e BCBOICI.



Fonte: Autoria própria

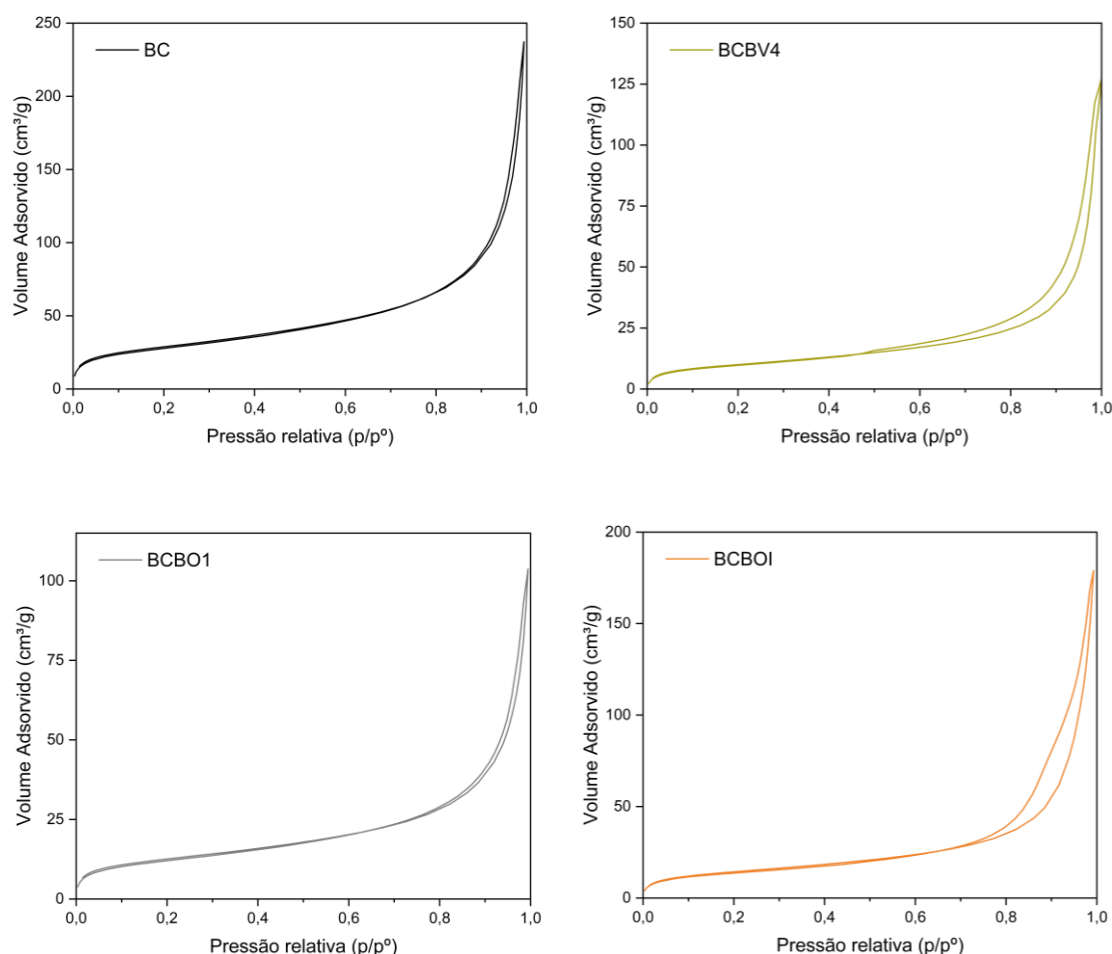
É possível observar uma eficiência alta do sistema de oxihaleto de bismuto, chegando a adsorver 26% de MB em 30 minutos no escuro e degradar 86% da quantidade inicial de corante no ensaio de BCBOI em 150 minutos. É evidente que a amostra de BCBOI apresenta a maior constante cinética de todas as amostras, que se reflete no seu resultado de degradação. Sua estrutura bem distribuída de BiOI nas nanofibrilas de celulose, morfologia bem definida, mantendo a abertura dos poros similar a distribuição das nanofibrilas em BC pura conferem a essa amostra o melhor desempenho fotocatalítico e de adsorção do trabalho. Contudo, exibe um resultado

próximo, mas não supera na aplicação de outros materiais na remoção de MB no mesmo sistema de fluxo, utilizando luz UV para promover a fotocatalise, como reportado por ALMEIDA DA SILVA, T. C. et al.⁶⁶ e MARCHIORI, L. et al.¹¹⁰

4.5 ESTUDOS DAS PROPRIEDADES TEXTURAIS E ESTRUTURAIS DE POROS POR MEDIDAS DE FISSORÇÃO DE NITROGÊNIO.

Medidas de fisissorção de N₂ foram realizadas para determinar as propriedades texturais e estudar a estrutura de poros dos aerogéis híbridos fotocatalíticos. As isotermas de adsorção-dessorção de N₂ das amostras de BC pura, BCBV4, BCBO1 e BCBOI estão representados na Figura 25, enquanto a Tabela 9 traz os valores das propriedades texturais determinadas pelo método de BET.

Figura 25 – Isotermas de adsorção-dessorção de N₂ para os aerogéis de BC, BCBV4, BCBO1 e BCBOI.



Fonte: Autoria própria

Tabela 9 – Propriedades texturais (área superficial específica, volume de poros e diâmetro médio de poro) dos aerogéis, empregando medidas de fisissorção de N₂ e método BET.

Amostra	Área superficial específica (m²/g)	Volume de poros (cm³/g)	Diâmetro médio de poros (nm)
BC	100,2	0,12	4,7
BCBV4	34,8	0,05	5,0
BCBO1	43,7	0,05	4,6
BCBOI	49,8	0,07	5,2

Fonte: Autoria própria.

As isotermas de adsorção-dessorção dos aerogéis apresentados na Figura 25 podem ser classificados como isotermas do tipo IV¹¹⁷, uma isoterma característica de materiais mesoporosos, confirmam que os aerogéis apresentam natureza porosa, característica importante para os processos de adsorção e degradação de poluentes via degradação fotocatalítica. As isotermas dos aerogéis aqui apresentados demonstram uma histerese com formato do tipo H1, que indica mesoporos cilíndricos e uniformes, o que é consistente com sólidos constituídos de nanopartículas esféricas agregadas¹¹⁸. Este dado apoia os dados apresentados de MEV (Figura 12, Figura 17 e Figura 21), onde os aerogéis híbridos fotocatalíticos apresentaram a formação de agregados de nanopartículas esféricas e de tamanhos irregulares distribuídos ao longo das nanofibrilas da BC.

A celulose pura apresentou uma área superficial específica de 100,2 m²/g, sendo consistente com os valores já relatados na literatura de 77¹¹⁹, 73⁶⁶ e 80 m²/g¹¹⁰. É possível observar uma variação desta área superficial dependendo da modificação feita na superfície do biopolímero. Por exemplo, os aerogéis que contêm oxiodeto de bismuto (BCBOI) incorporados à superfície da BC apresentaram área superficial específica maior àquelas apresentadas pela BCBV4 ou BCBO1, além de um diâmetro médio de poros maior que a membrana de BC pura. A fotocatalise ocorre na superfície do semicondutor, tornando-se um processo que depende diretamente das propriedades de superfície do material. Portanto, a informação obtida aqui é muito

importante. Os fotocatalisadores porosos com área de superfície elevada são de grande interesse para processos fotocatalíticos.

5 CONCLUSÃO

Este estudo apresenta o desenvolvimento de membranas de aerogel de BC com compostos de bismuto, com desempenho notável na remoção fotocatalítica em fluxo de poluentes orgânicos como azul de metileno (MB). Estas membranas foram fabricadas usando uma abordagem combinada de síntese hidrotérmica e secagem supercrítica, conseguindo revestir em cima e em torno das nanofibrilas do BC.

Quando testados, estes aerogéis híbridos demonstraram o desempenho fotocatalítico relevante, facilitando a remoção contínua de poluentes orgânicos. Entre as membranas de BCBV, a mais eficiente para fotocatalise foi a membrana BCBV4, degradando cerca de 58% de MB em 120 minutos de degradação fotoassistida, além de adsorver 20% do corante na fase escura de 30 minutos.

O levantamento bibliográfico levou ao desenvolvimento de um aerogel híbrido de celulose bacteriana em oxiiodeto de bismuto que superou todas as membranas relatadas neste estudo. Esta pesquisa também desempenhou um papel importante para demonstrar o potencial do uso de BC com esses diferentes compostos de bismuto, embora seja necessário avanços adicionais para que possam ser comparados a outros estudos na mesma área.

A membrana de aerogel BCBOI mostrou uma eficiência notável na remoção fotocatalítica do corante. Esta inovação representa um passo significativo para a concepção de materiais aerogel para aplicações fotocatalíticas de fluxo contínuo sob luz solar, importante no desenvolvimento de novos materiais com aplicação no tratamento de água potável e na remoção de poluentes orgânicos persistentes que as tecnologias convencionais não são capazes de remover.

Contundo, os resultados do trabalho realizado justificam a necessidade de estudos adicionais sobre os aspectos fundamentais e as aplicações dos materiais desenvolvidos.

Primeiramente, é essencial a realização de análises que poderão conferir a validação dos resultados de atividade fotocatalítica a partir da degradação de fenol ou ácido salicílico. Além de testes fotocatalíticos primários, é possível avaliar a capacidade dos materiais de maior desempenho na fotocatalítico em outras aplicações relevantes, como a degradação de fármacos, pesticidas ou íons como cromo hexavalente Cr (VI).

Também é possível realizar outros estudos para aumentar o desempenho fotocatalítico desses aerogéis pela formação de heterojunções, ao integrar outros materiais semicondutores, como TiO_2 , MoS_2 , entre outros materiais trabalhados no grupo de pesquisa. Visando estabelecer uma relação eficiente para a separação da carga, que reduza a recombinação de portadores de carga e melhore assim a atividade fotocatalítica.

Por fim, é possível também utilizar de outras estruturas de suporte para os mesmos fotocatalisadores, como aerogéis de sílica, grafeno e alumina, a fim de comparação e desenvolvimento de novas abordagens para a mesma aplicação.

REFERÊNCIAS

1. JACOBI, P. R., EMPINOTTI, V. L. & SCHMIDT, L. Water Scarcity and Human Rights. *Ambiente & Sociedade* **19**, (2016).
2. Malathi, A., Arunachalam, P., Madhavan, J., Al-Mayouf, A. M. & Ghanem, M. A. Rod-on-flake α -FeOOH/BiOI nanocomposite: Facile synthesis, characterization and enhanced photocatalytic performance. *Colloids Surf A Physicochem Eng Asp* **537**, 435–445 (2018).
3. Malathi, A., Madhavan, J., Ashokkumar, M. & Arunachalam, P. A review on BiVO₄ photocatalyst: Activity enhancement methods for solar photocatalytic applications. *Appl Catal A Gen* **555**, 47–74 (2018).
4. Novotný, Č. *et al.* Comparative use of bacterial, algal and protozoan tests to study toxicity of azo- and anthraquinone dyes. *Chemosphere* **63**, 1436–1442 (2006).
5. Rizzo, L. *et al.* Consolidated vs new advanced treatment methods for the removal of contaminants of emerging concern from urban wastewater. *Science of the Total Environment* **655**, 986–1008 (2019).
6. Muhd Julkapli, N., Bagheri, S. & Bee Abd Hamid, S. Recent advances in heterogeneous photocatalytic decolorization of synthetic dyes. *Scientific World Journal* **2014**, (2014).
7. Fujishima, A. & Honda, K. Electrochemical Photolysis of Water at a Semiconductor Electrode. *Nature* **238**, 37–38 (1972).
8. Nakata, K. & Fujishima, A. TiO₂ photocatalysis: Design and applications. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews* **13**, 169–189 (2012).
9. Fujishima, A., Zhang, X. & Tryk, D. A. TiO₂ photocatalysis and related surface phenomena. *Surf Sci Rep* **63**, 515–582 (2008).
10. Rueda-Marquez, J. J., Levchuk, I., Fernández Ibañez, P. & Sillanpää, M. A critical review on application of photocatalysis for toxicity reduction of real wastewaters. *J Clean Prod* **258**, (2020).
11. Ikram, M. *et al.* A review of photocatalytic characterization, and environmental cleaning, of metal oxide nanostructured materials. *Sustainable Materials and Technologies* **30**, e00343 (2021).

12. Zhang, J. *et al.* Fluorescent gold nanoclusters based photoelectrochemical sensors for detection of H₂O₂ and glucose. *Biosens Bioelectron* **67**, 296–302 (2015).
13. Chang, R. & Goldsby, K. A. *Chemistry*. (McGraw-Hill Education, New York, NY, 2016).
14. Telpande, H. D. & Parwate, D. V. Characterization supported improved method for the synthesis of bismuth vanadate and its assessment with conventional synthetic route. *IOSR Journal of Applied Chemistry Ver. II* **8**, 28–37 (2015).
15. Karunakaran, C., Kalaivani, S., Vinayagamoorthy, P. & Dash, S. Electrical, optical and visible light-photocatalytic properties of monoclinic BiVO₄ nanoparticles synthesized hydrothermally at different pH. *Mater Sci Semicond Process* **21**, 122–131 (2014).
16. ThermoFisher Scientific. *Bismuth Vanadium Oxide Safety Data Sheet*. www.thermofisher.com/order/catalog/product/039220.22 (2024).
17. Zhao, Z., Li, Z. & Zou, Z. Electronic structure and optical properties of monoclinic clinobisvanite BiVO₄. *Physical Chemistry Chemical Physics* **13**, 4746–4753 (2011).
18. Rajeshwar, K. & De Tacconi, N. R. Solution combustion synthesis of oxide semiconductors for solar energy conversion and environmental remediation. *Chem Soc Rev* **38**, 1984–1998 (2009).
19. Orimolade, B. O. *et al.* Solar photoelectrocatalytic degradation of ciprofloxacin at a FTO/BiVO₄/MnO₂ anode: Kinetics, intermediate products and degradation pathway studies. *J Environ Chem Eng* **8**, (2020).
20. Walsh, A., Yan, Y., Huda, M. N., Al-Jassim, M. M. & Wei, S. H. Band edge electronic structure of BiVO₄: Elucidating the role of the Bi s and V d orbitals. *Chemistry of Materials* **21**, 547–551 (2009).
21. Zeng, F. L. *et al.* Bismuth vanadate : A versatile heterogeneous catalyst for photocatalytic functionalization of C (sp²)– H bonds. *Chinese Journal of Catalysis* **46**, 157–166 (2023).
22. Qin, F. *et al.* Size-tunable fabrication of multifunctional Bi₂O₃ porous nanospheres for photocatalysis, bacteria inactivation and template-synthesis. *Nanoscale* **6**, 5402–5409 (2014).

23. Hashimoto, T., Ohta, H., Nasu, H. & Ishihara, A. Preparation and photocatalytic activity of porous Bi₂O₃ polymorphisms. *Int J Hydrogen Energy* **41**, 7388–7392 (2016).
24. Li, X. *et al.* Activation of amorphous bismuth oxide via plasmonic Bi metal for efficient visible-light photocatalysis. *J Catal* **352**, 102–112 (2017).
25. Malmros, G. The Crystal Structure of α -Bi₂O₃. *Acta Chem Scand* **24**, 384–396 (1970).
26. Ding, S. *et al.* Construction of amorphous SiO₂ modified β -Bi₂O₃ porous hierarchical microspheres for photocatalytic antibiotics degradation. *J Colloid Interface Sci* **607**, 1717–1729 (2022).
27. Mane, V. A. *et al.* Magneto-Optical Properties of Fe-doped Bismuth Oxide Nanorods for Photocatalytic and Antimicrobial Applications. *Results Chem* 101083 (2023) doi:10.1016/j.rechem.2023.101083.
28. Xie, D., Huang, X., Chen, C., Xu, Y. & Huang, J. Effects of synthesis temperatures on the photocatalytic activities of bismuth oxides for phenol and water oxidation under visible light. *J Environ Chem Eng* **11**, 110516 (2023).
29. Kim, T. H., Seo, C., Seon, J., Battulga, A. & Hwang, Y. Granulation of Bismuth Oxide by Alginate for Efficient Removal of Iodide in Water. *Int J Mol Sci* **23**, (2022).
30. Depablos-Rivera, O., Martínez, A. & Rodil, S. E. Interpretation of the Raman spectra of bismuth oxide thin films presenting different crystallographic phases. *J Alloys Compd* **853**, (2021).
31. Pereira, A. L. J. *et al.* Structural study of α -Bi₂O₃ under pressure. *Journal of Physics Condensed Matter* **25**, (2013).
32. Hashimoto, T., Ohta, H., Nasu, H. & Ishihara, A. Preparation and photocatalytic activity of porous Bi₂O₃ polymorphisms. *Int J Hydrogen Energy* **41**, 7388–7392 (2016).
33. Barrera-Mota, K. *et al.* Spray deposited β -Bi₂O₃ nanostructured films with visible photocatalytic activity for solar water treatment. *Photochemical and Photobiological Sciences* **14**, 1110–1119 (2015).
34. Jalalah, M. *et al.* Comparative study on photocatalytic performances of crystalline α - and β -Bi₂O₃ nanoparticles under visible light. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* **30**, 183–189 (2015).

35. Rieger, S., Fürmann, T., Stolarczyk, J. K. & Feldmann, J. Optically Induced Coherent Phonons in Bismuth Oxyiodide (BiOI) Nanoplatelets. *Nano Lett* **21**, 7887–7893 (2021).
36. Liu, Y. *et al.* Three-dimensional BiOI/BiOX (X = Cl or Br) nanohybrids for enhanced visible-light photocatalytic activity. *Nanomaterials* **7**, (2017).
37. Arumugam, M. & Choi, M. Y. Recent progress on bismuth oxyiodide (BiOI) photocatalyst for environmental remediation. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* **81**, 237–268 (2020).
38. Chawla, H. *et al.* Efficient charge separation and improved photocatalytic activity in Type-II & Type-III heterojunction based multiple interfaces in BiOCl_{0.5}Br_{0.5}-Q: DFT and Experimental Insight. *Chemosphere* **297**, (2022).
39. Elamin, M. R., Abdulkhair, B. Y., Modwi, A. & Elamin, N. Y. Surfactants enhanced short durations synthesis of bismuth oxyiodide quantum dots. *Inorg Chem Commun* **157**, 111450 (2023).
40. Guin, J. P., Sullivan, J. A., Muldoon, J. & Thampi, K. R. Visible light induced degradation of perfluorooctanoic acid using iodine deficient bismuth oxyiodide photocatalyst. *J Hazard Mater* **458**, 131897 (2023).
41. Li, Y., Cheng, Z., Peng, Y., Yang, S. & Zhang, Y. Modulation of single-band red upconversion luminescence in Er³⁺/Yb³⁺ codoped bismuth oxyiodide nanoplates by bandgap engineering and their application in NIR photocatalysis. *Ceram Int* **46**, 6351–6359 (2020).
42. Zhang, H. *et al.* Chiral inorganic nanostructured BiOCl co-doped with Er³⁺/Yb³⁺ exhibits circularly polarized luminescence and enhanced upconversion luminescence. *Ceram Int* **49**, 30436–30442 (2023).
43. Li, Y. *et al.* Effects of pH and ascorbic acid on the synthesis of Bi-modified bismuth oxyiodide composite catalysts. *Mater Res Bull* **169**, 112522 (2024).
44. Preeyanghaa, M., Dhileepan, M. D., Madhavan, J. & Neppolian, B. Revealing the charge transfer mechanism in magnetically recyclable ternary g-C₃N₄/BiOBr/Fe₃O₄ nanocomposite for efficient photocatalytic degradation of tetracycline antibiotics. *Chemosphere* **303**, (2022).

45. Ha, G. H. *et al.* Photocatalytic degradation of tetracycline using hybrid Ag/Ag₂S@BiOI nanowires: Degradation mechanism and toxicity evaluation. *Chemosphere* **303**, (2022).
46. Sreedhar, A., Hoai Ta, Q. T. & Noh, J. S. Role of p-n junction initiated mixed-dimensional 0D/2D, 1D/2D, and 2D/2D BiOX (X = Cl, Br, and I)/TiO₂ nanocomposite interfaces for environmental remediation applications: A review. *Chemosphere* **305**, (2022).
47. Arumugam, M., Seralathan, K. K., Praserthdam, S., Tahir, M. & Praserthdam, P. Synthesis of novel graphene aerogel encapsulated bismuth oxyiodide composite towards effective removal of methyl orange azo-dye under visible light. *Chemosphere* **303**, 135121 (2022).
48. Devarayapalli, K. C., Zeng, J., Lee, D. S., Vattikuti, S. V. P. & Shim, J. In-situ Pt nanoparticles decorated BiOBr heterostructure for enhanced visible light-based photocatalytic activity: Synergistic effect. *Chemosphere* **298**, (2022).
49. Ganose, A. M., Cuff, M., Butler, K. T., Walsh, A. & Scanlon, D. O. Interplay of Orbital and Relativistic Effects in Bismuth Oxyhalides: BiOF, BiOCl, BiOBr, and BiOI. *Chemistry of Materials* **28**, 1980–1984 (2016).
50. Liu, Y. *et al.* First principles insight on enhanced photocatalytic performance of sulfur-doped bismuth oxide iodate. *Mater Sci Semicond Process* **165**, 107672 (2023).
51. Malathi, A., Arunachalam, P., Madhavan, J., Al-Mayouf, A. M. & Ghanem, M. A. Rod-on-flake α -FeOOH/BiOI nanocomposite: Facile synthesis, characterization and enhanced photocatalytic performance. *Colloids Surf A Physicochem Eng Asp* **537**, 435–445 (2018).
52. Narenuch, T., Senasu, T., Chankhanittha, T. & Nanan, S. Sunlight-Active BiOI Photocatalyst as an Efficient Adsorbent. *Molecules* **26**, 14 (2021).
53. Mi, Y., Zhou, M., Wen, L., Zhao, H. & Lei, Y. A highly efficient visible-light driven photocatalyst: Two dimensional square-like bismuth oxyiodine nanosheets. *Dalton Transactions* **43**, 9549–9556 (2014).
54. Yang, C., Li, F., Zhang, M., Li, T. & Cao, W. Preparation and first-principles study for electronic structures of BiOI/BiOCl composites with highly improved photocatalytic and adsorption performances. *J Mol Catal A Chem* **423**, 1–11 (2016).

55. 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* 100233 (2024) doi:10.1016/j.apmate.2024.100233.
56. Gielen, B., Jordens, J., Thomassen, L. C. J., Braeken, L. & Van Gerven, T. Agglomeration control during ultrasonic crystallization of an active pharmaceutical ingredient. *Crystals (Basel)* **7**, (2017).
57. Merupo, V. I. *et al.* High Energy Ball-Milling Synthesis of Nanostructured Ag-Doped and BiVO₄-Based Photocatalysts. *ChemistrySelect* **1**, 1278–1286 (2016).
58. Hassanzadeh-Tabrizi, S. A. Mild oxidizing synthesis of non-agglomerated Fe₂O₃ nanoparticles for H₂S gas sensing. *Results Chem* **7**, (2024).
59. Mueller, R. *et al.* Non-agglomerated dry silica nanoparticles. *Powder Technol* **140**, 40–48 (2004).
60. Castro, C. *et al.* Structural characterization of bacterial cellulose produced by *Gluconacetobacter swingsii* sp. from Colombian agroindustrial wastes. *Carbohydr Polym* **84**, 96–102 (2011).
61. de Oliveira Barud, H. G. *et al.* Bacterial Nanocellulose in Dentistry: Perspectives and Challenges. *Molecules* **26**, (2021).
62. Singh, S. S., Salem, D. R. & Sani, R. K. Spectroscopy, microscopy, and other techniques for characterization of bacterial nanocellulose and comparison with plant-derived nanocellulose. in *Microbial and Natural Macromolecules: Synthesis and Applications* 419–454 (Elsevier, 2020). doi:10.1016/B978-0-12-820084-1.00018-1.
63. Park, J. K., Jung, J. Y. & Khan, T. Bacterial cellulose. in *Handbook of Hydrocolloids: Second Edition* 724–739 (Elsevier Inc., 2009). doi:10.1533/9781845695873.724.
64. Ahmed, S., Kanchi, S. & Kumar, G. *Handbook of Biopolymers. Handbook of Biopolymers* (2023). doi:10.1201/9780429024757.
65. Aslam, A. A. *et al.* Cellulose-based adsorbent materials for water remediation: Harnessing their potential in heavy metals and dyes removal. *J Clean Prod* **421**, 138555 (2023).
66. 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 Appl Mater Interfaces* (2023) doi:10.1021/acsami.3c02008.

67. Ahmed, S., Kanchi, S. & Kumar, G. *Handbook of Biopolymers*. *Handbook of Biopolymers* (2023). doi:10.1201/9780429024757.

68. Musino, D. *et al.* Hydroxyl groups on cellulose nanocrystal surfaces form nucleation points for silver nanoparticles of varying shapes and sizes. *J Colloid Interface Sci* **584**, 360–371 (2021).

69. 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. *J Environ Chem Eng* **9**, 104708 (2021).

70. Tunsound, V. *et al.* Enhanced mechanical properties and biocompatibility of bacterial cellulose composite films with inclusion of 2D MoS₂ and helical carbon nanotubes for use as antimicrobial drug carriers. *Int J Biol Macromol* **253**, 126712 (2023).

71. Qiu, J., Li, M., Ding, M. & Yao, J. Cellulose tailored semiconductors for advanced photocatalysis. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* **154**, 111820 (2022).

72. Ferreira-Neto, E. P. *et al.* Bacterial Nanocellulose/MoS₂ Hybrid Aerogels as Bifunctional Adsorbent/Photocatalyst Membranes for in-Flow Water Decontamination. *ACS Appl Mater Interfaces* **12**, 41627–41643 (2020).

73. Budtova, T. *Cellulose II Aerogels: A Review*. *Cellulose* vol. 26 (Springer Netherlands, 2019).

74. Lee, K. H. *et al.* Porous Aerogel Structures as Promising Materials for Photocatalysis, Thermal Insulation Textiles, and Technical Applications: A Review. *Catalysts* **13**, 1286 (2023).

75. Qin, F. *et al.* Size-tunable fabrication of multifunctional Bi₂O₃ porous nanospheres for photocatalysis, bacteria inactivation and template-synthesis. *Nanoscale* **6**, 5402–5409 (2014).

76. Ferreira-Neto, E. P., Ullah, S., Ysnaga, O. A. E. & Rodrigues-Filho, U. P. Zn²⁺ doped ormosil–phosphotungstate hybrid films with enhanced photochromic response. *J Solgel Sci Technol* **72**, 290–300 (2014).

77. Ullah, S. *et al.* Broad-spectrum photocatalytic system based on BiVO₄ and NaYbF₄:Tm³⁺ upconversion particles for environmental remediation under UV-vis-NIR illumination. *Appl Catal B* **243**, 121–135 (2019).
78. Gonçalves, L. P. *et al.* Self-sterilizing ormosils surfaces based on photo-synthesized silver nanoparticles. *Colloids Surf B Biointerfaces* **164**, 144–154 (2018).
79. LaMer, V. K. & Dinegar, R. H. Theory, Production and Mechanism of Formation of Monodispersed Hydrosols. *J Am Chem Soc* **72**, 4847–4854 (1950).
80. Kishwar Khan, Sarish Rehman, Hafeez Ur Rahman, Q. K. Synthesis and Application of Magnetic Iron Nanoparticles : a. *Nanomagnetism* 135–159 (2009).
81. Monteiro, A. S. *et al.* Bacterial cellulose–SiO₂@TiO₂ organic–inorganic hybrid membranes with self-cleaning properties. *J Solgel Sci Technol* **89**, 2–11 (2019).
82. Falk, G. da S. Síntese E Processamento De Pentóxido De Nióbio E Óxidos Mistos De Nióbio E Titânio Nanoparticulados E Estudo De Suas Propriedades Fotocatalíticas. (Tese de Doutorado, UFSC, 2017).
83. *Handbook of Aerogels*. (Springer Nature Switzerland AG 2023, Cham, Switzerland, 2023). doi:10.1007/978-3-030-27322-4.
84. Budtova, T. *Cellulose II Aerogels: A Review*. *Cellulose* vol. 26 (Springer Netherlands, 2019).
85. Schreck, M. *et al.* 3D Printed Scaffolds for Monolithic Aerogel Photocatalysts with Complex Geometries. *Small* **17**, 1–12 (2021).
86. Ferreira-Neto, E. P. *et al.* Bacterial Nanocellulose/MoS₂ Hybrid Aerogels as Bifunctional Adsorbent/Photocatalyst Membranes for in-Flow Water Decontamination. *ACS Appl Mater Interfaces* **12**, 41627–41643 (2020).
87. Kistler, S. S. Coherent Expanded Aerogels and Jellies. *Nature* **127**, 741 (1931).
88. 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 Appl Mater Interfaces* (2023) doi:10.1021/acsami.3c02008.

89. Narenuch, T., Senasu, T., Chankhanittha, T. & Nanan, S. Sunlight-Active BiOI Photocatalyst as an Efficient Adsorbent. *Molecules* **26**, 14 (2021).
90. Ullah, S. *et al.* Enhanced photoactivity of BiVO₄/Ag/Ag₂O Z-scheme photocatalyst for efficient environmental remediation under natural sunlight and low-cost LED illumination. *Colloids Surf A Physicochem Eng Asp* **600**, 1–12 (2020).
91. Makuła, P., Pacia, M. & Macyk, W. How To Correctly Determine the Band Gap Energy of Modified Semiconductor Photocatalysts Based on UV-Vis Spectra. *Journal of Physical Chemistry Letters* vol. 9 6814–6817 Preprint at <https://doi.org/10.1021/acs.jpcllett.8b02892> (2018).
92. Perini, J. A. L. *et al.* Role of nanostructure in the behaviour of BiVO₄–TiO₂ nanotube photoanodes for solar water splitting in relation to operational conditions. *Solar Energy Materials and Solar Cells* **223**, (2021).
93. Senasu, T., Youngme, S., Hemavibool, K. & Nanan, S. Sunlight-driven photodegradation of oxytetracycline antibiotic by BiVO₄ photocatalyst. *J Solid State Chem* **297**, (2021).
94. Rokesh, K., Sakar, M. & Do, T. O. Integration of aminosilicate functionalized-fullerene (C₆₀) QDs on bismuth vanadate (BiVO₄) nanolayers for the photocatalytic degradation of pharmaceutical pollutant. *Catal Today* **407**, 252–259 (2023).
95. Barbero, N. & Vione, D. Why Dyes Should Not Be Used to Test the Photocatalytic Activity of Semiconductor Oxides. *Environmental Science and Technology* vol. 50 2130–2131 Preprint at <https://doi.org/10.1021/acs.est.6b00213> (2016).
96. Martins, A. S., Lachgar, A. & Boldrin Zanoni, M. V. Sandwich Nylon/stainless-steel/WO₃ membrane for the photoelectrocatalytic removal of Reactive Red 120 dye applied in a flow reactor. *Sep Purif Technol* **237**, (2020).
97. XE-LUM Testing Report. www.sciencetech-inc.com.
98. 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. *J Environ Chem Eng* **9**, 104708 (2021).

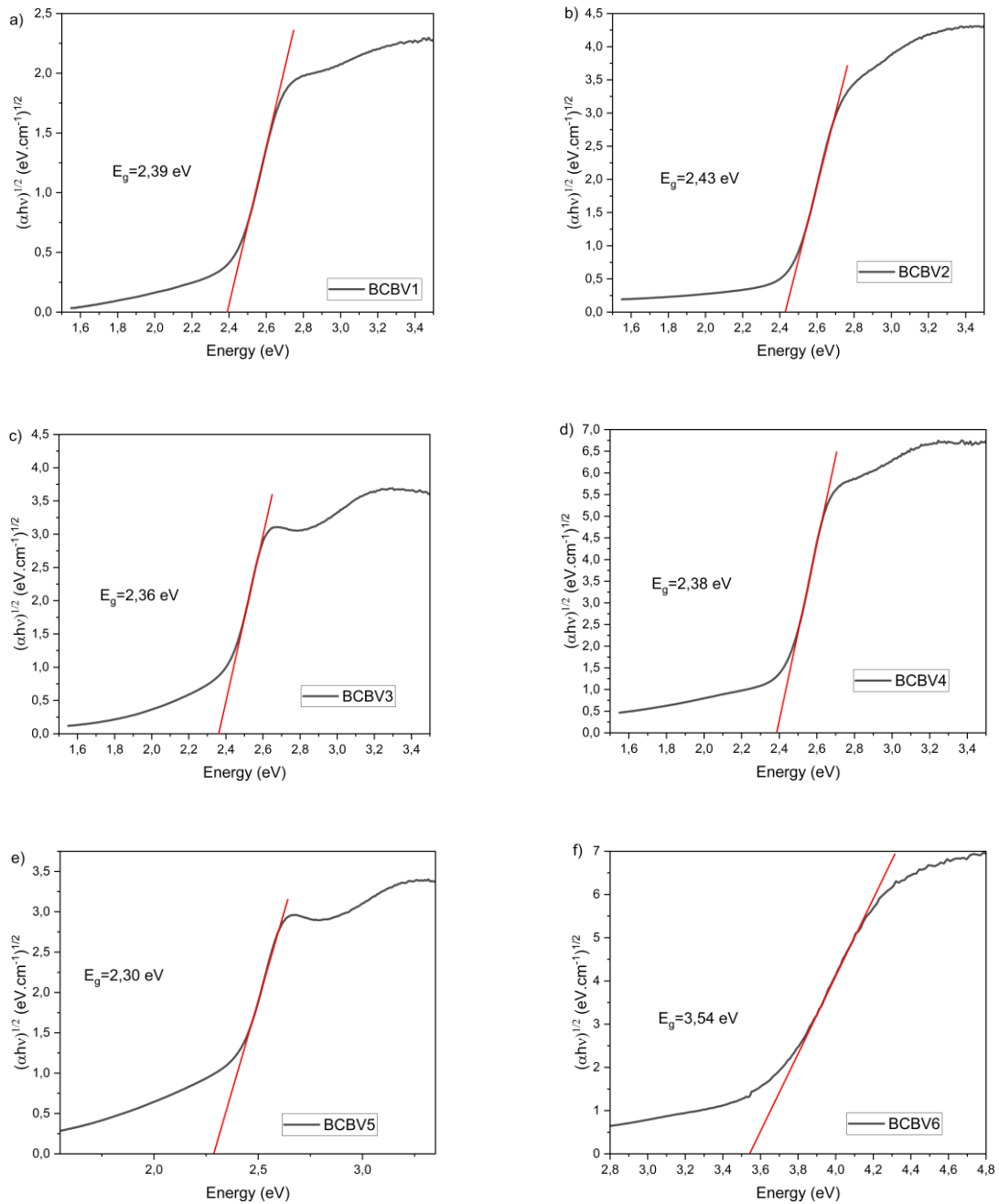
99. Barud, H. S. *et al.* Bacterial cellulose-silica organic-inorganic hybrids. in *Journal of Sol-Gel Science and Technology* vol. 46 363–367 (2008).
100. Atykyan, N., Revin, V. & Shutova, V. Raman and FT-IR Spectroscopy investigation the cellulose structural differences from bacteria *Gluconacetobacter sucrofermentans* during the different regimes of cultivation on a molasses media. *AMB Express* **10**, (2020).
101. Gotić, M., Musić, S., Ivanda, M., Šoufek, M. & Popović, S. Synthesis and characterisation of bismuth(III) vanadate. in *Journal of Molecular Structure* vols 744–747 535–540 (2005).
102. Pookmanee, P., Kojinok, S., Puntharod, R., Sangsrichan, S. & Phanichphant, S. Preparation and characterization of BiVO₄ powder by the sol-gel method. *Ferroelectrics* **456**, 45–54 (2013).
103. Sleight, A. W., Chen, H.-Y., Ferretti, A. & Cox, D. E. Crystal growth and structure of BiVO₄. *Mater Res Bull* **14**, 1571–1581 (1979).
104. Frost, R. L., Henry, D. A., Weier, M. L. & Martens, W. Raman spectroscopy of three polymorphs of BiVO₄: Clinobisvanite, dreyerite and pucherite, with comparisons to (VO₄)³⁻ bearing minerals: namibite, pottsite and schumacherite. *Journal of Raman Spectroscopy* **37**, 722–732 (2006).
105. Swanson, H. E., Morris, M. C., Evans, E. H. & Ulmer, L. *Standard X-Ray Diffraction Powder Patterns*. <https://nvlpubs.nist.gov/nistpubs/Legacy/MONO/nbsmonograph25-3.pdf> (1964) doi:10.6028/NBS.MONO.25-3.
106. Philips-Invernizzi, B. Bibliographical review for reflectance of diffusing media. *Optical Engineering* **40**, 1082 (2001).
107. Zhao, Z., Li, Z. & Zou, Z. Electronic structure and optical properties of monoclinic clinobisvanite BiVO₄. *Physical Chemistry Chemical Physics* **13**, 4746–4753 (2011).
108. Karunakaran, C., Kalaivani, S., Vinayagamoorthy, P. & Dash, S. Electrical, optical and visible light-photocatalytic properties of monoclinic BiVO₄ nanoparticles synthesized hydrothermally at different pH. *Mater Sci Semicond Process* **21**, 122–131 (2014).
109. Sekwele, K. G., Tichapondwa, S. M. & Mhike, W. Cellulose, graphene and graphene-cellulose composite aerogels and their application in water treatment: a review. *Discover Materials* vol. 4 Preprint at <https://doi.org/10.1007/s43939-024-00097-3> (2024).

110. 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. *J Solgel Sci Technol* **110**, 635–653 (2024).
111. Narang, S. N., Patelav, N. D. & Karthab, V. B. Infrared and Raman spectral studies and normal modes of alfa-Bi₂O₃. *J Mol Struct* **327**, 221–235 (1994).
112. Labib, S. Preparation, characterization and photocatalytic properties of doped and undoped Bi₂O₃ Preparation, characterization and photocatalytic properties of doped and undoped Bi₂O₃. *Journal of Saudi Chemical Society* **21**, 664–672 (2017).
113. Sahoo, A. K. & Panigrahi, M. R. Structural analysis, FTIR study and optical characteristics of graphene doped Bi₂O₃ thin film prepared by modified sol–gel technique. *Results Chem* **4**, (2022).
114. Li, J. *et al.* Noble-metal free plasmonic nanomaterials for enhanced photocatalytic applications—A review. *Nano Research* vol. 15 10268–10291 Preprint at <https://doi.org/10.1007/s12274-022-4700-0> (2022).
115. Többsens, D. M., Stüßer, N., Knorr, K., Mayer, H. M. & Lampert, G. E9: The new high-resolution neutron powder diffractometer at the Berlin neutron scattering center. in *Materials Science Forum* vols 378–381 288–293 (Trans Tech Publications Ltd, 2001).
116. Kodama, H., Horiuchi, " S & Watanabe, A. *The Hydrothermal Synthesis of Bismuth Oxide Chlorides*. *JOURNAL OF SOLID STATE CHEMISTRY* vol. 75 (1988).
117. Thommes, M. *et al.* Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report). *Pure and Applied Chemistry* **87**, 1051–1069 (2015).
118. Leofanti, G., Padovan, M., Tozzola, G. & Venturelli, B. *Surface Area and Pore Texture of Catalysts*.
119. Pircher, N. *et al.* Reinforcement of bacterial cellulose aerogels with biocompatible polymers. *Carbohydr Polym* **111**, 505–513 (2014).

APÊNDICE A – DADOS COMPLEMENTARES DE PROPRIEDADES ÓPTICAS

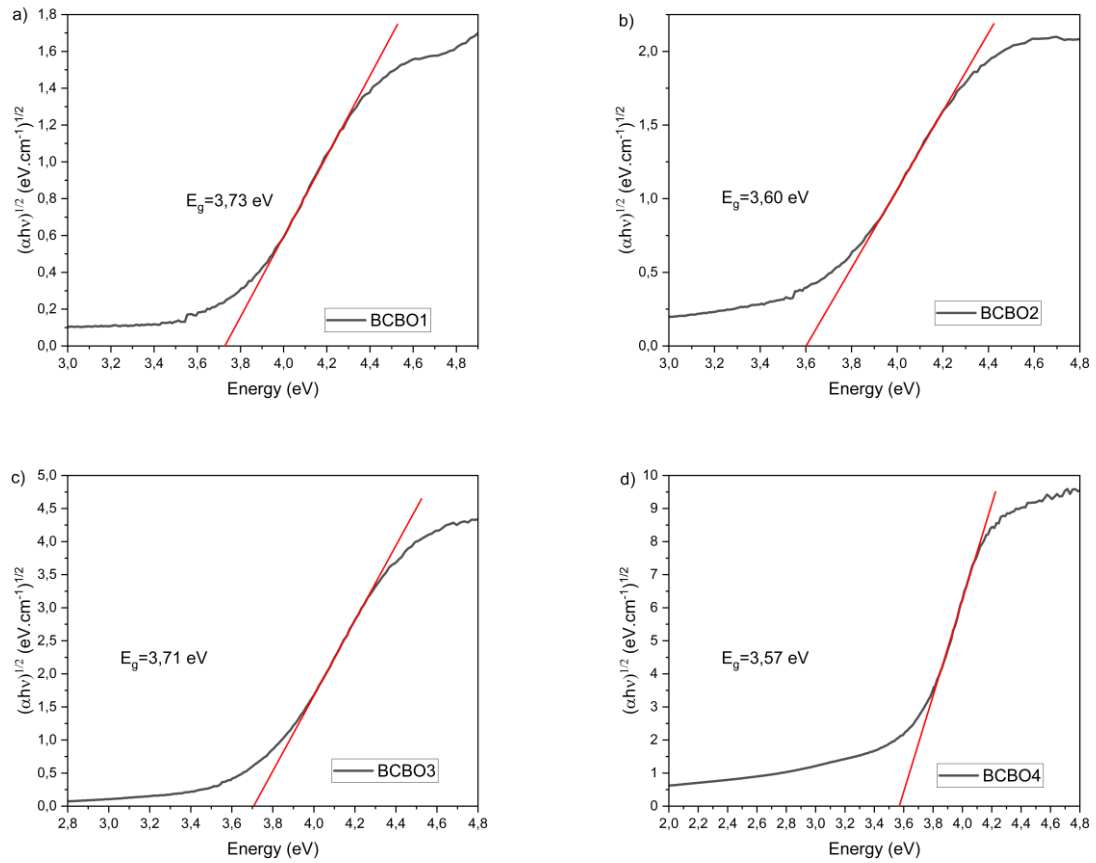
Abaixo estão apresentados os dados obtidos a partir de Espectroscopia de Reflectância Difusa na Região do Ultravioleta e Visível (DRS UV-vis). É possível observar na Figura A4 da natureza da BC pura não apresentar caráter semicondutor pela análise óptica realizada.

Figura A1 – Band gap de amostras de BCBV a) 1, b) 2, c) 3, d) 4, e) 5 e f) 6.



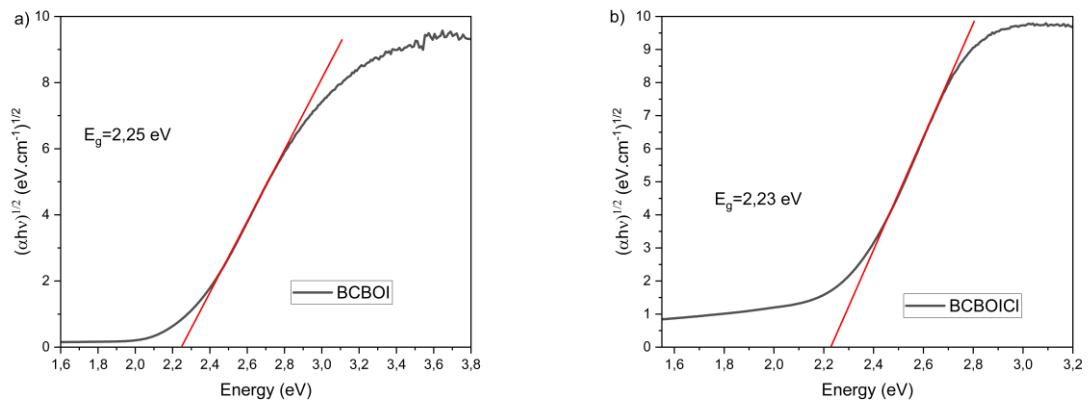
Fonte: Autoria própria.

Figura A2 – Band gap de amostras de BCBO a) 1, b) 2, c) 3, d) 4, e) 5 e f) 6.



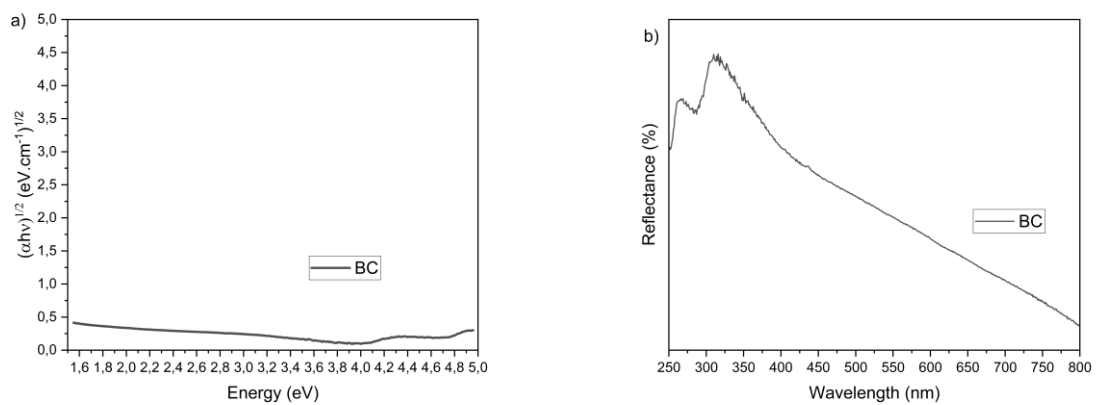
Fonte: Autoria própria.

Figura A3 – Band gap de amostras de BC pura BCBOX a) BC, b) BCBOI e c)BCBOICl.



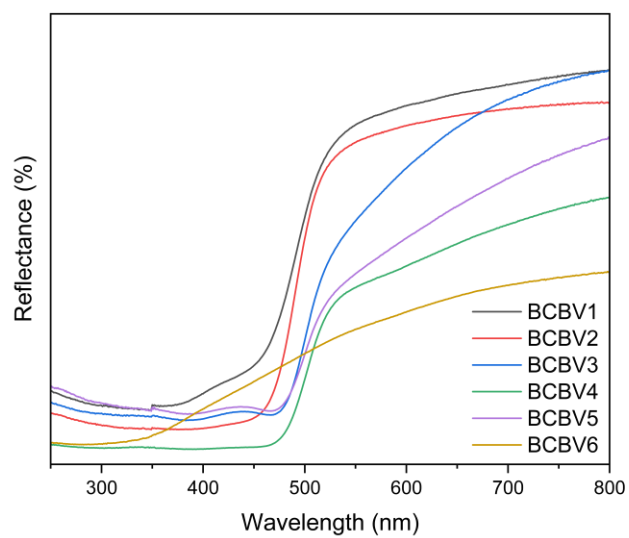
Fonte: Autoria própria.

Figura A4 – a) Gráfico de determinação da energia de band gap pelo método de Tauc e b).espectro de refletância difusa no UV-vis de BC pura.



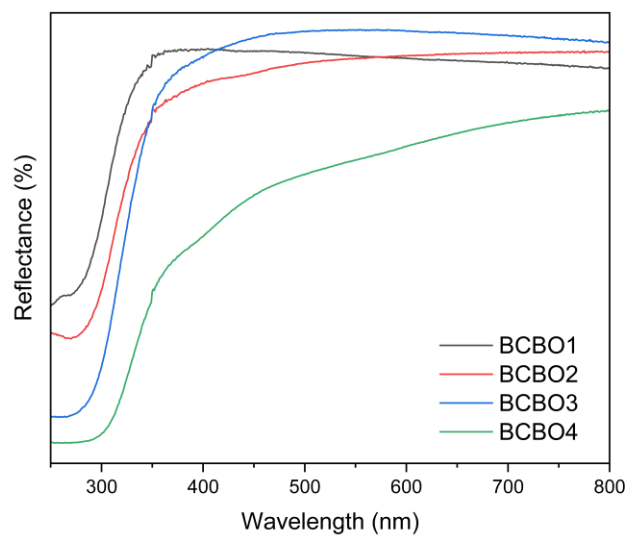
Fonte: Autoria própria.

Figura A5 – Espectros de reflectância difusa no UV-vis de BCBV.



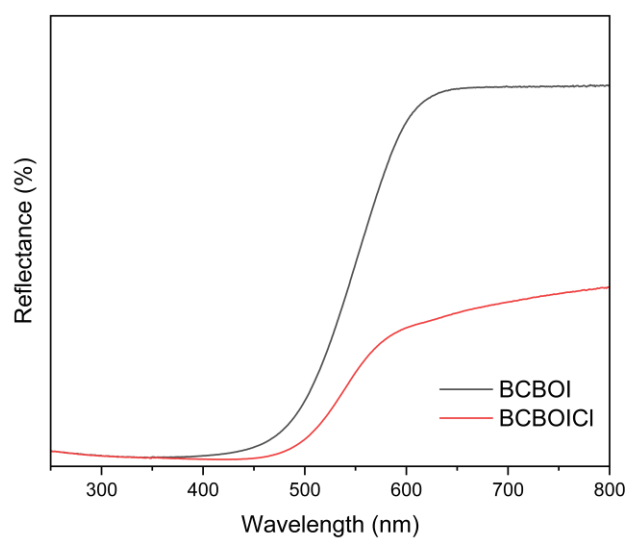
Fonte: Autoria própria.

Figura A6 – Espectros de reflectância difusa no UV-vis de BCBO.



Fonte: Autoria própria.

Figura A7 – Espectros de reflectância difusa no UV-vis de BCBOI e BCBOICl.



Fonte: Autoria própria.