

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS**  
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA  
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

*Remoção fotoeletrocatalítica do antibiótico ciprofloxacina usando um fotoanodo baseado em hematita modificada com materiais de bismuto*

**Maria Helena Alves Feitosa\***

Tese apresentada como parte dos requisitos para a obtenção do título de DOUTORA EM CIÊNCIAS, área de concentração: QUÍMICA ANALÍTICA.

**Orientador: Prof. Dr. Fernando Cruz de Moraes**

**\*Bolsista CAPES**

**São Carlos – SP  
2024**



## UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS

Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia  
Programa de Pós-Graduação em Química

---

### Folha de Aprovação

---

Defesa de Tese de Doutorado da candidata Maria Helena Alves Feitosa, realizada em 18/12/2024.

#### Comissão Julgadora:

Prof. Dr. Fernando Cruz de Moraes (UFSCar)

Profa. Dra. Roberta Cerasi Urban (UFSCar)

Prof. Dr. Marcos Roberto de Vasconcelos Lanza (IQSC/USP)

Prof. Dr. Willyam Róger Padilha Barros (UFGD)

Profa. Dra. Juliana Ferreira de Brito (UNESP)

O Relatório de Defesa assinado pelos membros da Comissão Julgadora encontra-se arquivado junto ao Programa de Pós-Graduação em Química.

*Dedico este trabalho à minha família. Sem o apoio, motivação,  
encorajamento e o suporte de vocês, minha jornada não teria sido  
possível.*

*Com amor e gratidão,  
Helena.*

*“Eu prefiro ser uma metamorfose ambulante do que ter aquela velha opinião formada sobre tudo”.*

*-Raul Seixas, 1973*

## **Agradecimentos**

*Agradeço a Deus por ser meu orientador supremo nesta jornada científica. Obrigada por me conceder saúde, força de vontade, sabedoria e perseverança para concluir esta jornada do doutorado.*

*Agradeço aos meus pais – Francisco de Assis Alves e Maria da Paz R. Feitoza – pelo apoio incondicional e por serem minha inspiração. Às minhas irmãs – Leidiane, Madalena, Ires, Jesus e Silvana – por todo apoio e companheirismo.*

*Ao Dr. Anderson Martin dos Santos, pelo apoio, carinho, motivação, encorajamento e cooperação acadêmica ao longo do processo de doutoramento.*

*Agradeço imensamente ao meu orientador, Prof. Dr. Fernando Cruz de Moraes, por sua orientação, paciência e apoio. Sua experiência e conhecimento foram fundamentais para o sucesso deste trabalho.*

*Ao Prof. Dr. Orlando Fatibello-Filho, expresso aqui minha sincera gratidão por sua colaboração, paciência e aprendizado que foram essenciais para minha formação.*

*Agradeço as agências de fomento CNPq, FAPESP (2022/05454-9) e CAPES (processo 88887.597449/2021-00 e code 001) pelo apoio financeiro e institucional que tornou possível a realização deste doutorado.*

*Às secretárias do PPGQ, em especial à Cristina Aparecida Motta, por estar sempre à disposição para ajudar em questões burocráticas, atuando sempre com presteza, objetividade, gentileza e profissionalismo. Obrigada!*

*Ao laboratório de Produtos Naturais – DQ – UFSCar, em especial ao doutorando Carlos André F. Moraes, pela contribuição nas análises por UHPLC-Q-ToF-MS.*

*Ao laboratório de Biogeoquímica Ambiental – DQ – UFSCar, em especial ao Dr. Guilherme Martin Grosseli, pela contribuição nas análises de TOC.*

*Ao laboratório LIEC – DQ – UFSCar, em especial ao Dr. Hugo Leandro Sousa dos Santos, pela contribuição nas análises por DRS-UV-vis.*

*Ao Laboratório de Biofísica e Biologia Estrutural Sérgio Mascarenhas, em nome do Prof. Dr. Otaciro Rangel Nascimento pela colaboração com as análises de EPR. E ao Grupo de Nanomateriais e Cerâmicas Avançadas (NaCA), em nome do Prof. Dr. Valmor Roberto Mastelaro, pelas análises de XPS – IFSC-USP.*

*Ao PPGQ, minha gratidão pela oportunidade de cursar o mestrado e doutorado. Aos professores, coordenadores e colaboradores, meu especial agradecimento pela excelência e dedicação à pesquisa e ensino, fundamentais para o meu desenvolvimento profissional e pessoal.*

## Lista de abreviaturas e símbolos

$[A]_0$  = concentração inicial

$[A]_t$  = concentração final

$A$  = área de superfície da amostra (Eq. 12)

$A$  = área geométrica /  $\text{cm}^2$

$A$  = constante de proporcionalidade (Eq. 7)

BC = banda de condução

BV = banda de valência

C = capacitância

$C_0$  = concentração inicial

CE = contra eletrodo

$C_f$  = concentração final

CIP = ciprofloxacina

$D$  = tamanho médio do cristalito

DRS = espectroscopia de reflectância difusa

$e^-$  = elétron excitado

$E_{Ag/AgCl}$  = potencial do eletrodo de referência

$E_e$  = energia do elétron livre

$E_{fb}$  = potencial de banda plana

$E_g$  = Energia de banda proibida

EIS = espectroscopia de impedância eletroquímica

$E_{NHE}$  = potencial do eletrodo normal de hidrogênio

$E^o$  = potencial padrão

ESR = ressonância de spin eletrônico

eV = elétrons-Volt

$F$  = carga espacial

$FR$  = proporcional ao fator alfa – coeficiente de absorção

FTO = Óxido de estanho dopado com flúor

$h$  = constante de Planck

$h^+$  = lacunas/vacâncias/buracos

HA = ácido húmico

Hz = hertz

$k$  = constante (Eq. 6)  
 $k$  = constante cinética de primeira ordem  
 $k$  = constante de Boltzmann  
MET = microscopia eletrônica de transmissão  
MEV = microscopia eletrônica de varredura  
 $n$  = transição eletrônica permitida  
 $N_a$  = densidade do aceitador  
 $N_d$  = densidade do doador  
NHE = eletrodo de hidrogênio normal  
RE = eletrodo de referência  
RT = tempo de retenção  
T = temperatura absoluta  
 $t$  = tempo  
 $t_{1/2}$  = tempo de meia vida  
 $\nu$  = constante da energia de um fóton  
V = Volt  
WE = eletrodo de trabalho  
XPS = espectroscopia de fotoelétrons de raios X  
XRD = difração de raios X  
 $\alpha$  = coeficiente de absorção  
 $\beta$  = largura total na metade do máximo  
 $\epsilon_0$  = permissividade do vácuo  
 $\epsilon_r$  = constante dielétrica do semicondutor  
 $\theta$  = teta  
 $\lambda$  = comprimento de onda

## Lista de tabelas

TABELA 1 – Condições de ionização .....	29
TABELA 2 – Fórmula molecular, m/z teórico e experimental e informações de erro para a molécula de ciprofloxacina e subprodutos obtidos durante a degradação.....	69
TABELA 3 – Dados sobre toxicidade no desenvolvimento, bioacumulação e mutagenicidade do CIP e seus produtos de degradação. ....	72
TABELA 4 – Dados de toxicidade aguda e crônica para CIP e seus produtos de degradação via ECOSAR.....	73
TABELA 5 – Comparação de outros materiais semicondutores em FTO para degradação fotoeletrocatalítica de CIP.....	79

## Lista de Figuras

FIGURA 1 – Estrutura química do antibiótico ciprofloxacina.....	5
FIGURA 2 – Transferência de cargas via fotoeletrocatalise. ....	12
FIGURA 3 – Estrutura cristalina dos BiOX. ....	14
FIGURA 4 – Esquema de transferência de cargas de heterojunção do Tipo I. .....	17
FIGURA 5 – Esquema de transferência de cargas de heterojunção do Tipo II. .....	18
FIGURA 6 – Esquema de transferência de cargas de heterojunção do Tipo III. .....	19
FIGURA 7 – Transferência de cargas via Esquema Z.....	20
FIGURA 8 – Etapas de preparação do fotoanodo: (A) FTO/Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> e (B) síntese de BiOI@BiOBr e construção de materiais compósitos.....	24
FIGURA 9 – Representação da célula eletroquímica miniaturizada e do sistema de degradação. ....	26
FIGURA 10 – Imagens de MEV para Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (A e B); BiOI@BiOBr (C e D); Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /BiOI@BiOBr (E e F); Color map para Fe, O, Bi, I e Br (G, H, I, J e K). Imagens de MET em alta resolução para o filme Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /BiOI@BiOBr (L) e SAED (M). Espectro de EDS para o filme Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /BiOI@BiOBr (N). ....	32
FIGURA 11 – Padrões de difração de raios X para filmes de (—) Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ; (—) BiOI; (—) BiOBr; BiOI@BiOBr (—) e Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /BiOI@BiOBr (—).....	33
FIGURA 12 – Espectros de XPS para o fotoanodo Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /BiOI@BiOBr: (A) survey; (B) O 1s; (C) Fe 2p; (D) Bi 4f; (E) I 3d e (F) Br 3d.....	35
FIGURA 13 – (A) Espectro de Reflectância Difusa UV-vis para filmes FTO/Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , FTO/BiOI@BiOBr e FTO/Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /BiOI@BiOBr. (B) Plot de Tauc com a função Kubelka-Munk.....	36
FIGURA 14 – (A) Voltametria de varredura linear para o filme FTO/Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , FTO/BiOI@BiOBr, FTO/Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /BiOBr, FTO/Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /BiOI e FTO/Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /BiOI@BiOBr em uma solução 0,10 mol L <sup>-1</sup> de Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> pH 6,0 usando um sistema automático on/off de iluminação (LED ciano), faixa de	

potencial de 0,10 a 0,80 V e  $\nu = 50 \text{ mVs}^{-1}$ . **(B)** Curva de tendência de variação de corrente coletada do sinal obtido em 0,80 V. **(C)** Medidas de ESI.....39

FIGURA 15 – Medidas de Mott-Schottky para os fotoanodos: **(A)** FTO/ $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ; **(B)** FTO/ $\text{BiOI@BiOBr}$  e **(C)** FTO/ $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{BiOI@BiOBr}$ . .....42

FIGURA 16 – Dados de absorvância do estudo de otimização da degradação de ciprofloxacina em **(A)** pH do eletrólito; **(B)** atividade iônica.....45

FIGURA 17 – Dados de absorvância do estudo de otimização da degradação de ciprofloxacina em **(A)** concentração de CIP e **(B)** potencial de trabalho. ....47

FIGURA 18 – Dados de absorvância do estudo de otimização da degradação para avaliar o efeito sinérgico dos materiais que compõem o fotoânodo. ....48

FIGURA 19 – Dados de decaimento da concentração de CIP na presença **(A)** de ácido húmico e **(B)** do íon carbonato. ....50

FIGURA 20 – Espectros de UV-vis do decaimento de  $30 \mu\text{mol L}^{-1}$  de CIP pelo método de fotoeletrocatalise usando os fotoânodos **(A)** e **(C)** FTO/ $\text{Fe}_2\text{O}_3$  e **(B)** e **(D)** FTO/ $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{BiOI@BiOBr}$  sob irradiação ultravioleta e aplicação de 2,0 V por 1 hora. Gráficos internos: determinação da constante cinética de pseudo primeira ordem. ....52

FIGURA 21 – Taxa de decaimento do CIP usando um eletrodo FTO/ $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{BiOI@BiOBr}$  em cinco degradações consecutivas sem nenhuma etapa de tratamento de fotoanodo, apenas lavagem do sistema e utilização de eletrólito e solução padrão de CIP recém preparadas. ....54

FIGURA 22 – Imagens de MEV para o fotoanodo FTO/ $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{BiOI@BiOBr}$  reciclado. Em **(A)** 100  $\mu\text{m}$ , **(B)** 20  $\mu\text{m}$  e **(C)** 10  $\mu\text{m}$ . .....55

FIGURA 23 – Padrões de XRD para o fotoanodo reciclado  $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{BiOI@BiOBr}$ . .....55

FIGURA 24 – Espectros UV-vis de decaimento de CIP de  $30 \mu\text{mol L}^{-1}$  usando o fotoânodo FTO/ $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{BiOI@BiOBr}$  por **(A)** eletrocatalise e **(B)** fotocatalise. ....56

FIGURA 25 – **(A)** Dados de TOC e **(B)** IC para amostras iniciais e finais de degradações por fotocatalise (PC), eletrocatalise (EC) e foto-eletrocatalise (PEC) usando fotoanodos FTO/ $\text{Fe}_2\text{O}_3$  e FTO/ $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{BiOI@BiOBr}$ . .....57

FIGURA 26 – Cromatogramas de pico base para CIP por UHPLC-QToF-MS: (A) antes da degradação e após (B) 10 min; (C) 20 min; (D) 30 min; (E) 40 min; (F) 50 min e (G) 60 min..... 60

FIGURA 27 – Perfis cromatográficos obtidos para ciprofloxacina (CIP) por UHPLC-QToF-MS antes do início da degradação em (A) cromatograma de pico base de 0 a 15 minutos de varredura; (B) varredura de MS de espectro total para CIP; (C) espectro de MS/MS referente ao íon 332 e (D) comportamento do íon durante o processo fotoeletrocatalítico..... 63

FIGURA 28 – Perfis cromatográficos obtidos para ciprofloxacina (CIP) por UHPLC-QToF MS após 10 minutos de degradação em (A) cromatograma de pico base de 0 a 15 minutos de varredura; (B) varredura de MS de espectro total para SB1; (C) espectro de MS/MS referente ao íon 300 e (D) comportamento do íon durante o processo fotoeletrocatalítico. .... 64

FIGURA 29 – Perfis cromatográficos obtidos para ciprofloxacina (CIP) por UHPLC-QToF MS após 10 minutos de degradação em (A) cromatograma de pico base de 0 a 15 minutos de varredura; (B) varredura de MS de espectro total para SB2; (C) espectro de MS/MS referente ao íon 330 e (D) comportamento do íon durante o processo fotoeletrocatalítico. .... 65

FIGURA 30 – Perfis cromatográficos obtidos para ciprofloxacina (CIP) por UHPLC-QToF MS após 10 minutos de degradação em (A) cromatograma de pico base de 0 a 15 minutos de varredura; (B) varredura de MS de espectro total para SB3; (C) espectro MS/MS referente ao íon 346 e (D) comportamento do íon durante o processo fotoeletrocatalítico. .... 66

FIGURA 31 – Perfis cromatográficos obtidos para ciprofloxacina (CIP) por UHPLC-QToF MS após 10 minutos de degradação em (A) cromatograma de pico base de 0 a 15 minutos de varredura; (B) varredura de MS de espectro total para SB4; (C) espectro MS/MS referente ao íon 316 e (D) comportamento do íon durante o processo fotoeletrocatalítico. .... 67

FIGURA 32 – Perfis cromatográficos obtidos para ciprofloxacina (CIP) por UHPLC-QToF MS após 10 minutos de degradação em (A) cromatograma de pico base de 0 a 15 minutos de varredura; (B) varredura de MS de espectro total para SB5; (C) espectro de MS/MS referente ao íon 268 e (D) comportamento do íon durante o processo fotoeletrocatalítico. .... 68

FIGURA 33 – Proposta de vias de degradação por fotoeletrocatalise de ciprofloxacina usando o fotoânodo FTO/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/BiOI@BiOBr ..... 71

- FIGURA 34 – Dados de decaimento de  $30 \mu\text{mol L}^{-1}$  de CIP na presença de espécies reativas de oxigênio. ....75
- FIGURA 35 – Análise por ESR de amostras degradadas por PEC usando fotoânodo FTO/ $\text{Fe}_2\text{O}_3$ / $\text{BiOI@BiOBr}$ ,  $0,10 \text{ mol L}^{-1} \text{ Na}_2\text{SO}_4$  (solvente/eletrólito), DMPO ( $200 \text{ mol L}^{-1}$ ), CIP ( $30 \mu\text{mol L}^{-1}$ ) em pH 5,5. Os espectros chamados DMPO-H, DMPO-(OH)<sub>2</sub>, DMPO-HO e DMPO-CH<sub>3</sub> foram simulados usando o software EasySpin [145] e combinados. ....76
- FIGURA 36 – Esquema de representação do possível mecanismo de transferência de carga.....78

## RESUMO

REMOÇÃO FOTOELECTROCATALÍTICA DO ANTIBIÓTICO CIPROFLOXACINA USANDO UM FOTOANODO BASEADO EM HEMATITA MODIFICADA COM MATERIAIS DE BISMUTO. Contaminantes emergentes são substâncias químicas ou microrganismos que, embora ainda não sejam amplamente regulamentados, têm despertado crescente preocupação devido aos seus potenciais impactos ambientais e à saúde pública. Nessa perspectiva, esta pesquisa aborda a problemática ambiental relacionada a esses contaminantes e os riscos que representam para diversos organismos vivos, destacando a importância do desenvolvimento de métodos analíticos para investigar os caminhos de degradação da ciprofloxacina. O objetivo deste trabalho foi sintetizar materiais nanoestruturados, caracterizá-los e aplicá-los na fabricação de fotoanodos para aplicação em processos fotoeletrocatalíticos. Os eletrodos foram caracterizados por meio de técnicas eletroquímicas, morfológicas, estruturais e ópticas. Para isso, foram obtidos filmes de hematita, materiais à base de bismuto e seus respectivos compósitos, a fim de investigar sua aplicabilidade na degradação fotoeletroquímica de ciprofloxacina. O fotoanodo otimizado FTO/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/BiOI@BiOBr foi utilizado como eletrodo de trabalho em um reator eletroquímico com capacidade volumétrica de 500 mL, contendo ciprofloxacina em concentração  $3,0 \times 10^{-5}$  mol L<sup>-1</sup>, sob aplicação constante de um potencial de trabalho de +2,0 V, com radiação ultravioleta de 9,0 W. Foram avaliados parâmetros como pH, concentração do eletrólito de suporte, concentração de ciprofloxacina, potencial de trabalho e composição do fotoanodo. O fotoanodo revelou uma taxa de degradação superior a 90 % e uma taxa mineralização de cerca de 52 % após 1 hora de processo. As amostras degradadas foram analisadas por UV-vis, determinação de carbono orgânico total e UHPLC-Q-ToF-MS. Assim, o processo de oxidação demonstrou alta eficiência, com uma constante cinética  $k = 3,7 \times 10^{-2}$  min<sup>-1</sup> e um tempo meia-vida de 18,7 min. Além disso, o mecanismo de transferência de carga no material semiconductor do fotoanodo ocorreu por um processo de recombinação de heterojunção do tipo II (esquema Z). Paralelamente, experimentos de espectrometria de massa revelaram a formação de quatorze subprodutos, permitindo propor um caminho de degradação em três etapas. Portanto, o fotoanodo FTO/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/BiOI@BiOBr mostrou-se um excelente material catalítico, apresentando relevância ambiental ao promover a degradação eficiente de ciprofloxacina em uma hora de processo, com gasto energético favorável.

**Palavras-chave:** Ciprofloxacina; Fotoeletrocatalise; Esquema Z; Hematita.

## ABSTRACT

PHOTOELECTROCATALYTIC REMOVAL OF THE ANTIBIOTIC CIPROFLOXACIN USING A HEMATITE-BASED PHOTOANODE MODIFIED WITH BISMUTH MATERIALS. Emerging contaminants are chemical substances or microorganisms that, although not yet widely regulated, have raised increasing concerns due to their potential environmental and public health impacts. From this perspective, this research addresses the environmental issues related to these contaminants and the risks they pose to various living organisms, highlighting the importance of developing analytical methods to investigate the degradation pathways of ciprofloxacin. The objective of this work was to synthesize nanostructured materials, characterize them and apply them in the fabrication of photoanodes for application in photoelectrocatalytic processes. The electrodes were characterized by electrochemical, morphological, structural and optical techniques. For this purpose, hematite films, bismuth-based materials and their respective composites were obtained in order to investigate their applicability in the photoelectrochemical degradation of ciprofloxacin. The optimized photoanode FTO/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/BiOI@BiOBr was used as the working electrode in an electrochemical reactor with a volumetric capacity of 500 mL, containing ciprofloxacin at a concentration of  $3.0 \times 10^{-5}$  mol L<sup>-1</sup>, under constant application of a working potential of +2.0 V, with ultraviolet radiation of 9.0 W. Parameters such as pH, concentration of the supporting electrolyte, ciprofloxacin concentration, working potential and composition of the photoanode were evaluated. The photoanode revealed a degradation rate higher than 90 % and a mineralization rate of approximately 52 % after 1 hour of process. In parallel, mass spectrometry experiments revealed the formation of fourteen byproducts, allowing the proposal of a three-step degradation pathway. Therefore, the FTO/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/BiOI@BiOBr photoanode proved to be an excellent catalytic material, presenting environmental relevance by promoting the efficient degradation of ciprofloxacin in one hour of process, with favorable energy expenditure.

**Keywords:** Ciprofloxacin; Photoelectrocatalysis; Z-scheme; Hematite.

## SUMÁRIO

<b>1. INTRODUÇÃO .....</b>	<b>1</b>
<b>1.1. Qualidade e tratamento da água .....</b>	<b>1</b>
<b>1.2. Ocorrência dos contaminantes emergentes.....</b>	<b>4</b>
<i>1.2.1. Ciprofloxacina.....</i>	<i>4</i>
<b>1.3. Métodos de oxidação avançada .....</b>	<b>6</b>
<b>1.4. Materiais aplicados em sistemas foto-eletrocatalíticos .....</b>	<b>11</b>
<i>1.4.1. Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.....</i>	<i>12</i>
<i>1.4.2. BiOI e BiOBr .....</i>	<i>14</i>
<b>1.5. Tipos de heterojunções.....</b>	<b>16</b>
<b>2. OBJETIVOS .....</b>	<b>22</b>
<b>2.1. Objetivo geral.....</b>	<b>22</b>
<b>2.2. Objetivos específicos.....</b>	<b>22</b>
<b>3. MATERIAIS E MÉTODOS.....</b>	<b>23</b>
<b>3.1. Fabricação do fotoanodo FTO/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> .....</b>	<b>23</b>
<b>3.2. Fabricação do fotoanodo FTO/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/BiOI@BiOBr.....</b>	<b>24</b>
<b>3.3. Caracterização foto (eletroquímica) dos fotoanodos.....</b>	<b>25</b>
<b>3.4. Caracterização estrutural, morfológica e óptica .....</b>	<b>26</b>
<b>3.5. Performance foto-eletrocatalítica.....</b>	<b>27</b>
<b>4. RESULTADOS E DISCUSSÃO .....</b>	<b>31</b>
<b>4.1. Caracterização morfológica, estrutural e óptica .....</b>	<b>31</b>
<b>4.2. Caracterização eletroquímica.....</b>	<b>37</b>
<i>4.2.1. FTO/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/BiOI@BiOBr.....</i>	<i>37</i>
<b>4.3. Otimização do mecanismo de degradação da ciprofloxacina .....</b>	<b>44</b>
<i>4.3.1. Estudo de pH, potencial, concentração do eletrólito e fármaco .....</i>	<i>44</i>
<i>4.3.2. Efeito sinérgico dos materiais.....</i>	<i>47</i>
<i>4.3.3. Considerações sobre o efeito matriz .....</i>	<i>49</i>
<b>4.4. Vias e mecanismo de degradação da ciprofloxacina .....</b>	<b>50</b>
<i>4.4.1. Degradação de CIP: fotoanodos FTO/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e FTO/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/BiOI@BiOBr.....</i>	<i>50</i>
<i>4.4.2. Estabilidade do fotoânodo FTO/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/BiOI@BiOBr.....</i>	<i>53</i>
<i>4.4.3. Degradação de CIP: Fotocatálise e Eletrocatalise .....</i>	<i>56</i>
<i>4.4.4. Degradação de CIP: Mineralização e consumo de energia.....</i>	<i>57</i>
<i>4.4.5. Determinação de subprodutos de CIP e vias de degradação.....</i>	<i>59</i>
<i>4.4.6. Considerações ambientais.....</i>	<i>72</i>
<i>4.4.7. Mecanismo de degradação fotoeletroquímica.....</i>	<i>74</i>

<b>5. CONCLUSÕES.....</b>	<b>81</b>
<b>6. CONSIDERAÇÕES FINAIS.....</b>	<b>83</b>
<b>7. REFERÊNCIAS .....</b>	<b>84</b>

## 1. INTRODUÇÃO

### 1.1. Qualidade e tratamento da água

A água é um recurso essencial para todas as formas de vida que habitam o planeta, desempenhando um papel fundamental no desenvolvimento de atividades econômicas, na produção de bens e na manutenção da saúde humana. Além disso, é um elemento ambiental crucial para a sustentação das funções que promovem o desenvolvimento da sociedade [1]. Com o avanço da sociedade moderna, a qualidade da água tem sido severamente comprometida, especialmente em corpos d'águas superficiais e subterrâneas. Esses tipos de águas passam por processos naturais que modificam sua composição devido a fatores hidrológicos, atmosféricos, climáticos, topográficos e litológicos. No entanto, também são significativamente impactados por atividades humanas, como a mineração, pecuária, agricultura, indústria, e descarte de metais e compostos orgânicos [2-4].

Segundo o Ministério do Meio Ambiente [5], mais de 100 milhões de brasileiros, o que representa 47,5 % da população, ainda não têm acesso à coleta de esgoto. Essa deficiência contribui diretamente para a poluição dos rios e a baixa qualidade da água, que, além de serem fontes das principais doenças no país, representam uma séria ameaça ao meio ambiente. Diante desse contexto, a meta estabelecida para 2030 é assegurar que pelo menos 90 % da população tenha acesso a políticas de saneamento e que 99 % disponham de água potável. Para alcançar esses objetivos, será fundamental, nos próximos anos, investir na descontaminação dos rios, no equilíbrio dos ecossistemas, na erradicação de queimadas, na proteção da biodiversidade, erradicação das queimadas, além de aprimorar o monitoramento dos efluentes e ampliar a avaliação dos índices de qualidade da água.

Nesse contexto, o último Relatório de Desenvolvimento Mundial da Água das Nações Unidas[6], publicado em março de 2021 e intitulado como “*Valuing water*” (em português, *valorizando a água*), aponta que a qualidade da água tem se

deteriorado significativamente, atingindo níveis alarmantes de poluição em quase todos os principais rios da África, Ásia e América Latina. O relatório destaca que cerca de 80 % de toda a água residual gerada pela indústria e pelos municípios é despejada no meio ambiente sem qualquer tratamento, principalmente em países menos desenvolvidos, devido à falta de infraestrutura de saneamento e tratamento de águas residuárias. Embora já se saiba há mais de 20 anos que poluentes emergentes prejudicam a qualidade da água, esses compostos continuam sendo lançados indiscriminadamente no meio ambiente, impactando negativamente os ecossistemas [6]. Esses poluentes são frequentemente mencionados na literatura como contaminantes emergentes, micropoluentes, poluentes orgânicos persistentes, pseudo-persistentes e/ou contaminantes perigosos prioritários [7, 8]. As diferentes classificações variam de acordo com a natureza, concentração e os riscos que representam para o meio ambiente [9].

Atualmente, mais de 30.000 substâncias são reconhecidas como poluentes orgânicos em ambientes naturais, tendo como principal origem a indústria e, especialmente, instalações que geram águas residuárias [10]. Essas substâncias incluem produtos químicos de origem natural, sintética ou provenientes de microorganismos, e muitas vezes, não são monitoradas ou regulamentadas de forma adequada, apesar de seus diversos efeitos nocivos. Dessa forma, a problemática dos contaminantes emergentes no meio ambiente remonta a cerca de 70 anos, mas apenas a partir da década de 1990 que a comunidade científica começou a desenvolver métodos para a detecção e remoção desses compostos, com ênfase nos derivados de pesticidas e produtos farmacêuticos devido ao amplo consumo [11-13].

Entre os produtos farmacêuticos que contribuem para a poluição da água destacam-se os antibióticos. Essas substâncias são frequentemente detectadas em ambientes aquáticos em concentrações que variam de ng/L a µg/L[14]. Os antibióticos são resistentes aos métodos tradicionais de tratamento, como tratamento

biológico, coagulação, precipitação e filtração, o que representa uma potencial ameaça ecológica. Pois seus efeitos incluem disfunção endócrina, toxicidade crônica e o desenvolvimento de resistência de patógenos [14-16].

Embora os medicamentos aprovados pelo governo tenham passado por estudos de mecanismo de ação (farmacocinética), ainda há uma lacuna significativa no conhecimento sobre distribuição desses compostos no meio ambiente, uma questão amplamente debatida em pesquisas ao redor do mundo [17]. Tanto a indústria quanto as comunidades contribuem para a introdução de compostos ativos nos compartimentos ambientais. Apesar de muitos medicamentos serem identificados em estações de tratamento de esgoto em diversas partes do mundo, ainda existem poucas leis que regulamentam o uso, descarte ou normativas consistentes para a remoção desses micropoluentes.

Assim, já existe um movimento global, principalmente na Europa (EEC – European Environmental Community) e nos Estados Unidos (US-EPA – Environmental Protection Agency), que começou a estabelecer o monitoramento de algumas substâncias, como pesticidas e antibióticos [14, 18]. Devido à crescente preocupação com a contaminação da água por micropoluentes, diversos métodos analíticos têm sido desenvolvidos para análise de amostras de esgotos tratado e não tratado, bem como água de rios. Esses métodos têm sido amplamente documentados na literatura ao longo das últimas duas décadas [19, 20].

A crescente quantidade de estudos que relatam a presença de fármacos na água tem impulsionado a busca por novas tecnologias para a remoção eficiente desses. Assim, os principais focos de pesquisa atualmente incluem processos como ozonização, adsorção, fotocatalise, métodos eletroquímicos, processos biológicos, Fenton, entre outros [21-23]. No entanto, é cada vez mais necessário combinar técnicas e aprimorar as propriedades catalíticas dos materiais para alcançar resultados promissores para a remoção. Pois o principal desafio desses métodos é

superar as barreiras de compatibilidade com a matriz ambiental, além do alto consumo energético associado à aplicação dessas tecnologias.

Dessa forma, o problema de pesquisa proposto é investigar se a contaminação química por fármacos, especialmente antibiótico, pode ser controlada por meio de métodos foto-eletrocatalíticos. Para responder a essa questão, foi realizado um levantamento bibliográfico detalhado sobre os principais materiais semicondutores. Este levantamento se concentrou nas propriedades optoeletrônicas desses materiais, que são suficientemente significativas para permitir a fabricação de fotoânodos, quando combinados com outros semicondutores de características complementares.

## **1.2.Ocorrência dos contaminantes emergentes**

Diante de várias classes de contaminantes emergentes, este trabalho se concentrará na discussão sobre os antibióticos. Os antibióticos são substâncias com ação antibacteriana, antifúngica e antiparasitária, amplamente utilizados em humanos e animais para o controle de infecções. Além disso, podem ser utilizados como aditivos em rações para acelerar o crescimento de animais na pecuária [24]. A maior preocupação com a introdução e acúmulo de antibióticos no meio ambiente está associada ao seu uso indiscriminado, o que pode aumentar o risco de proliferação de genes e bactérias resistentes. A principal via de entrada desses compostos no meio ambiente é por meio da excreção urinária ou fecal, no qual os antibióticos podem ser encontrados parcialmente ativos e podem interagir com micro-organismos não alvos. Outras fontes incluem a indústria farmacêutica e o descarte de lixo hospitalar [25]. Especificamente nesta tese, será estudado o antibiótico ciprofloxacina.

### *1.2.1. Ciprofloxacina*

A ciprofloxacina é um dos antibióticos mais usados no mundo, sendo altamente eficaz contra a maioria das bactérias. Este fármaco pertence à classe das

fluoroquinolonas e é considerada tóxica para organismos aquáticos. A Figura 1 ilustra a estrutura da ciprofloxacina, destacando suas características químicas que dificultam a degradação completa por métodos convencionais de tratamento de água. Com isso, a comunidade científica tem dedicado esforços para desenvolver métodos eficazes de remoção, como processos fotoeletroquímicos. No entanto, esses métodos podem levar à formação de subprodutos indesejados, aumentando a complexidade do tratamento e potencialmente introduzindo novos riscos ambientais [26]. Assim, o uso de água contaminada com ciprofloxacina é um fator preocupante, pois pode contribuir para o surgimento de bactérias resistentes, comprometendo a eficácia dos antibióticos na prática clínica. Além disso, a ingestão de água potável contendo resíduos desse fármaco, mesmo em pequenas concentrações, pode causar efeitos adversos à saúde, como vômitos, náuseas, diarreia e até insuficiência renal [27-29].

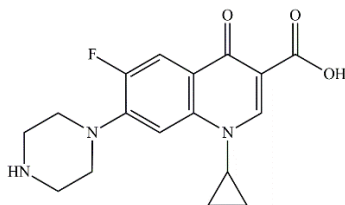


FIGURA 1 – Estrutura química do antibiótico ciprofloxacina.

A degradação da ciprofloxacina foi proposta por An *et al.* [30] através da geração de espécies radicalares em processos de oxidação avançada, utilizando os radicais  $\bullet\text{OH}$  (hidroxila),  $\bullet\text{N}_3$  (azida) e  $\text{SO}_4^{\bullet-}$  (sulfato) em radiólise pulsada. A análise dos produtos da amostra degradada resultou na identificação de sete subprodutos formados ao final do processo. Considerando a estrutura primária deste analito, dois dos subprodutos apresentaram a quebra do ciclo contendo os dois nitrogênios, enquanto os demais mostraram apenas modificações de hidroxilação, sem ruptura estrutural dos quatro ciclos da molécula. Outro exemplo, Orimolade *et al.* [29] aplicaram o fotoânodo  $\text{FTO}/\text{BiVO}_4/\text{MnO}_2$  e identificaram uma rota de degradação que gerou subprodutos intermediários, com a molécula final apresentando com  $m/z$

239. Assim, esses subprodutos, originados de uma molécula original com  $m/z$  362, destacam os desafios associados à degradação completa e segura da ciprofloxacina.

### **1.3.Métodos de oxidação avançada**

Alguns países como os Estados Unidos, Canadá, Japão e Austrália, já adotam estratégias para avançar na melhoria da qualidade da água, focando na remoção da matéria orgânica e na prevenção de futuros problemas sanitários. Contudo, o cenário brasileiro revela uma eficiência questionável das instalações de Estações de Tratamento de Esgotos (ETE). Apesar do Brasil não atender às expectativas em termos de tratamento básico da água, os pesquisadores tanto no país quanto ao redor do mundo têm buscado respostas científicas para essa problemática ambiental. Esses estudos se concentram no desenvolvimento e na aplicação de sistemas pilotos de ETEs para a remoção de micropoluentes, além de aperfeiçoar e hibridizar tecnologias de ponta nas instalações de tratamento existentes.

Atualmente, o tratamento de águas residuárias se concentra principalmente na remoção de sólidos suspensos, matéria orgânica biodegradável e nutrientes. Entretanto, com o avanço do conhecimento sobre a presença de contaminantes emergentes no meio ambiente, essas tecnologias de tratamento precisarão ser atualizadas para garantir maior eficiência energética, viabilidade econômica e sustentabilidade ambiental [31]. Dessa forma, é fundamental investir em estudos nessa área. Países em desenvolvimento, como o Brasil, enfrentam desafios significativos para atender à demanda de tratamento de água em grande escala, mas também apresenta um alto nível de industrialização. Adiciona-se também o fato do Brasil ser o sétimo país mais populoso do mundo, o que reforça a importância de estratégias eficazes de tratamento de água.

Nesse cenário, os processos de oxidação avançada (POA) destacam-se como estratégias promissoras que estão na vanguarda das pesquisas ambientais e da engenharia. Os POAs envolvem uma série de procedimentos integrados para a remoção eficaz de poluentes emergentes e podem ser utilizados como uma técnica de pré-tratamento da água, precedendo o tratamento biológico com microorganismos [32].

Os POAs têm como principal objetivo a geração espécies radicalares, principalmente o radical hidroxila ( $\bullet\text{OH}$ ), responsáveis pela degradação eficiente de moléculas poluentes. Esses processos incluem técnicas como fotólise, fotocatalise, ozonização, reação de Fenton, oxidação anódica, entre outros. Assim, a formação dos radicais hidroxilas ocorre, em geral, por meio da decomposição de peróxido ou pelo processo de *water splitting* [33, 34].

Neste trabalho, serão estudados os processos de geração de radicais hidroxila na fotocatalise e eletrocatalise, além de compreender como esses processos podem ser integrados no método fotoeletrocatalítico para a remoção do fármaco supracitado no corpo do texto.

A degradação de moléculas poluentes ou a quebra da molécula da água por fotólise ocorre apenas sob radiação luminosa. Algumas moléculas presentes no meio ambiente podem ser degradadas naturalmente pela radiação ultravioleta do espectro solar, especialmente pelos tipos  $\text{UV}_A$ ,  $\text{UV}_B$  e  $\text{UV}_C$ . Contudo, essas radiações não são suficientes para degradar muitas moléculas, pois a maioria das ligações químicas requer uma energia superior a aproximadamente 4,9 eV para serem rompidas. Assim, a radiação  $\text{UV}_C$ , com comprimento de onda ( $\lambda$ ) variando entre 254 a 280 nm, possui uma energia de aproximadamente 4,43 a 4,87 eV, o que explica porque essa radiação não é suficiente para romper a maioria das ligações moleculares. Além disso, a radiação  $\text{UVC}$  é amplamente filtrada pela camada de ozônio, de modo que apenas cerca de 5 % chega à superfície terrestre. Além disso, fatores como fluxo de fótons

das lâmpadas UV, a presença de determinados grupos funcionais na molécula e acidez do meio podem impactar significativamente a eficácia da remoção de contaminantes emergentes por fotólise [35-37].

Quando o processo de fotólise é acoplado à um catalisador, ele passa a ser denominado fotocatalise, e a literatura muitas vezes apresenta definições que se assemelham às de catálise convencional [38]. De acordo com Ohtani [39], uma reação fotocatalítica é induzida pela absorção de fótons por um material sólido que não sofre alterações químicas (na composição e estrutura) durante ou após a reação. Diferentemente da eletrólise, o mecanismo reacional da fotocatalise é ativado pela formação de espécies carregadas, como elétrons na banda de condução ( $e^-_{(bc)}$ ) e lacunas na banda de valência ( $h^+_{(bv)}$ ), necessárias para gerar espécies radicalares com alto poder oxidante. O autor exclama ainda que a principal diferença entre esses dois tipos de reações está nos seus princípios termodinâmicos. Enquanto um catalisador visa reduzir a energia de ativação de uma reação, um fotocatalisador não se limita a reações termodinamicamente espontâneas ( $\Delta G < 0$ ). Essa diferença permite que reações de armazenamento de energia ocorram, como na divisão da molécula de água em oxigênio e hidrogênio.

Nessa perspectiva, as estratégias mais buscadas para serem aplicadas na remoção de compostos orgânicos em águas residuárias baseia-se no princípio de aproveitamento do oxigênio gerado por reações fotocatalíticas. O oxigênio molecular é considerado um oxidante ambientalmente amigável, econômico e abundante na natureza. Assim, quando o  $O_2$  é ativado, ele produz espécies reativas, como  $^1O_2$  (oxigênio singlete),  $\bullet O_2^-$  (radical superóxido),  $\bullet OH$  (radical hidroxila) e  $H_2O_2$  (peróxido de hidrogênio) que são reconhecidos como agentes responsáveis pela oxidação de moléculas de interesse ambiental [40-42].

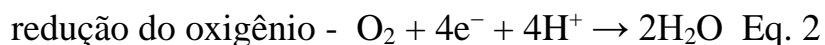
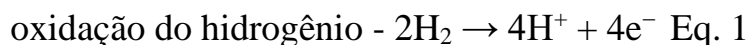
Para isso, materiais com propriedades semicondutoras têm sido amplamente investigados em aplicações fotocatalíticas. Os materiais mais utilizados incluem os

óxidos metálicos do tipo  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{WO}_3$  e  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , além de sulfetos metálicos, como  $\text{CdS}$  e  $\text{ZnS}$ . Esses compostos são atraentes por serem de fácil síntese, possuírem baixo custo relativo e serem facilmente ativados pela luz, entre outras características [43]. Essa classe de materiais se distingue dos condutores e isolantes pela energia de separação entre as bandas de condução e valência (*band gap*). Nesse contexto, todo semicondutor é capaz de absorver os fótons que são emitidos em um sistema, promovendo a excitação de elétrons,  $e^-_{(bc)}$ , e a geração simultânea de vacâncias,  $h^+_{(bv)}$ , nas bandas de energia mencionadas. Uma vez formadas, essas devem reagir com outras moléculas para estimular a formação de radicais no meio. No entanto, o principal desafio é minimizar a recombinação destas cargas ( $e^-$  e  $h^+$ ), que resulta na redução da atividade catalítica do semicondutor.

Atualmente, os óxidos metálicos têm sido amplamente estudados como catalisadores para aplicação em processos de tratamento de água. Nota-se que a eficiência desses processos é melhorada quando os óxidos metálicos são sintetizados na forma de nanoestruturas[44]. Pois a nanoestruturação destes materiais pode promover uma separação de carga mais eficiente, devido ao aumento da área superficial, o que pode levar à propriedade de confinamento quântico da carga. Além disso, a maioria desses compostos é opaca, uma característica relevante para dispositivos que utilizam luz ou radiação, pois permite que compostos absorvam maior quantidade de fótons [45, 46]. Entretanto, a obtenção desses compostos em nanoescala e com a morfologia desejada ainda representa um desafio nos laboratórios de pesquisas, uma vez que quando dispersos sobre uma superfície condutora, esses materiais tendem a formar agregados (aglomerados), enquanto o objetivo é que as nanopartículas estejam dispersas para aumentar a disponibilidade de sítios catalíticos [47, 48].

No que se refere à eletrocatalise, que é o processo de aceleração de reações eletroquímicas através do uso de um catalisador, as perspectivas têm se concentrado

na aplicação desse método para enfrentar futuras crises energéticas decorrentes do uso de combustíveis fósseis [49]. Nesse contexto, a eletrocatalise se apresenta como uma estratégia ecológica para a geração de energia, especialmente por meio da tecnologia de células combustíveis. Nessas células, a energia química dos reagentes é convertida em energia elétrica durante atravésas reações de oxidação e redução que ocorrem nos eletrodos. Por exemplo, no processo de eletólise da água, a oxidação do hidrogênio (Equação 1) libera prótons e elétrons, enquanto a redução do oxigênio (Equação 2) utiliza esses elétrons e prótons para formar água, gerando uma corrente elétrica [49-51]. Essas reações são exemplificadas nas Equações 1 e 2:



Concomitantemente, esses métodos, quando configurados em sistemas acoplados que promovem a evolução de oxigênio e a formação de espécies oxidantes, evidenciam o uso da fotoeletrocatalise como uma estratégia emergente para a degradação de compostos orgânicos. Assim, a fotoeletrocatalise combina princípios de fotólise, que utiliza luz para a degradação de moléculas poluentes, e de fotocatalise, que envolve a ativação de um catalisador por luz, com a eletrólise, que promove a decomposição de compostos usando uma corrente elétrica. Ao unir essas abordagens, a fotoeletrocatalise se diferencia por permitir a absorção de luz por um semicondutor que gera elétrons e lacunas, e ao mesmo tempo aplica uma corrente elétrica externa para aumentar a separação das cargas e melhorar a eficiência na formação de espécies reativas.

Assim, essa combinação supera a limitação de recombinação de cargas vista na fotocatalise e na fotólise, maximizando a produção de espécies oxidantes, como

radicais hidroxilas. Para a aplicação bem-sucedida dessa técnica, é necessário estudar as propriedades dos materiais semicondutores utilizados como fotoeletrocatalisadores, que devem ser mecanicamente resistentes, inerte em diversos meios e não corrosivos. Dessa forma, os semicondutores precisam garantir uma durabilidade e eficácia adequadas para o processo de degradação de contaminantes orgânicos.

#### **1.4. Materiais aplicados em sistemas foto-eletrocatalíticos**

Embora a fotoeletrocatalise (PEC) ainda seja vista como uma abordagem promissora, mas de alto custo operacional e energético, ela vem sendo aplicada em o tratamento de esgoto. A maioria desses projetos busca desenvolver sistemas de pré-tratamento que complementem os métodos físico-químicos e biológicos tradicionais de tratamento de água. Além disso, a PEC tem sido estudada em combinação com outros POAs, como sonólise e UV/H<sub>2</sub>/O<sub>2</sub>, com o objetivo de aumentar a eficiência dos processos de descontaminação [52].

Dessa forma, o processo fotoeletrocatalítico combina a ação de fótons e eletricidade para promover as reações de oxidação ou redução [53]. Nesse processo, um semicondutor fotossensível é irradiado por uma energia igual ou superior ao seu *band gap*, o que gera os pares de elétron-buraco ( $e^-/h^+$ ) [54]. Logo, esses portadores de carga são essenciais para a reação de oxidação das moléculas do poluentes, pois os elétrons excitados e os buracos gerados pela absorção da luz se movem através do material catalítico [55]. No entanto, para que as cargas sejam aproveitadas na reação desejada, é necessário adotar estratégias que garantam uma separação eficiente dos portadores de cargas. A aplicação de corrente ou potencial elétrico ajuda a direcionar as cargas para polos opostos, mantendo-as separadas [56]. Assim, os portadores de carga podem conduzir as reações de oxidação e redução. Essas reações ocorrem na interface do eletrodo, onde os elétrons fornecidos pelo catalisador fotossensível são

usados para reduzir substâncias, enquanto os buracos oxidam as moléculas orgânicas (como a ciprofloxacina) presentes no meio [57], conforme ilustrado na Figura 2.

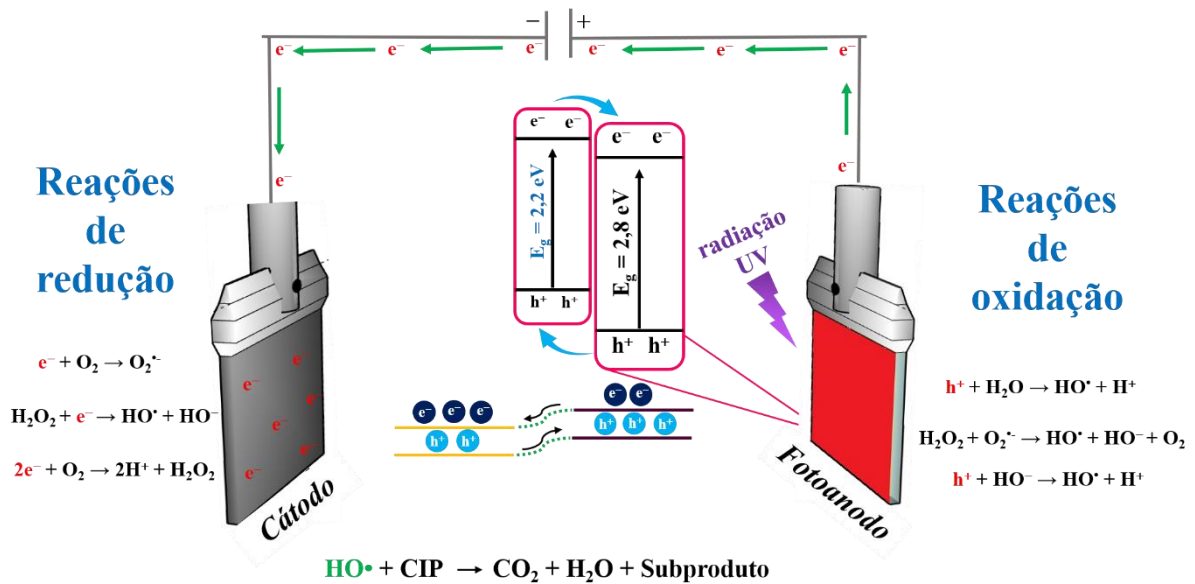


FIGURA 2 – Transferência de cargas via fotoeletrocatalise.

#### 1.4.1. $Fe_2O_3$

O ferro é um elemento que apresenta variações nos estados de oxidação, resultando em três tipos de compostos com propriedades distintas, sendo a hematita um dos óxidos de ferro que pode ser obtido na forma de nanopartículas magnéticas ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ). Esse composto possui fortes interações elétron-elétron e elétron-fóton, tornando-o um semicondutor optoeletrônico eficiente e ecologicamente favorável para aplicações fotoeletrocatalíticas [58, 59]. A sua capacidade de absorver energia luminosa é particularmente interessante, pois a  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  pode iniciar sua fotoexcitação na região do infravermelho próximo. Embora a hematita responda bem ao aumento da condutividade, a fotocorrente gerada não é estável se a energia aplicada estiver abaixo dos valores de *band gap*, que correspondem à faixa de comprimentos de onda de absorção em torno de 650 a 560 nm, com energia estimada em  $E_g = 1,9$  a  $2,2$  eV.

Para superar essa desvantagem em processos de degradação fotoeletroquímica, eletrodos fabricados com  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  foram combinados com outros semicondutores. Um exemplo é o estudo realizado por Adhikari *et al* [60], no qual o material  $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Bi}_2\text{WO}_6$  foi usado para degradação de tetraciclina. Os testes foram conduzidos em diferentes condições para avaliar a influência da luz, corrente e uso do semicondutor nos processos de fotoeletrocatalise, fotocatalise, eletrocatalise, eletrólise e fotólise). O resultado mais promissor foi obtido na PEC, que apresentou uma maior taxa de degradação, com uma constante cinética estimada em  $k = 24,69 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$  [60].

Outra combinação de fotoanodos mencionada na literatura é o Ag010- $\text{BiVO}_4/\text{Fe}_2\text{O}_3$ . Esse sistema foi aplicado na degradação fotoeletrocatalítica do corante laranja de metila. Os métodos de oxidação foram realizados com  $\text{BiVO}_4$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-BiVO}_4$  e Ag010- $\text{BiVO}_4/\text{Fe}_2\text{O}_3$ , sendo o sistema alimentado com peróxido de hidrogênio para diminuir a taxa de recombinação eletrônica, que teve um conteúdo de degradação de 30 %, 43 % e 51 %, respectivamente [61].

Um fotoanodo de  $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{BiVO}_4$  [62] também foi sugerido para melhorar o desempenho fotoeletrocatalítico do vanadato de bismuto, com a modificação das camadas ultrafinas de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . Esse método mostrou um aumento de 114,5 % na resposta da fotocorrente e redução da recombinação de carga em relação ao absorvedor puro ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ). O eletrodo foi aplicado na degradação de fenol, e os resultados obtidos mostraram uma diminuição de aproximadamente 68,9 % no carbono orgânico dissolvido com o eletrodo  $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{BiVO}_4$  e 42,3 % com o eletrodo  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ .

Além disso, outros trabalhos têm investigado às propriedades optoeletrônicas de diferentes materiais em combinação com a hematita, como  $\text{gC}_3\text{N}_4/\text{Fe}_2\text{O}_3$  [63];  $\text{WO}_3/\text{Fe}_2\text{O}_3$  [64];  $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{Fe}_2\text{O}_3$  [63, 65]. Dessa forma, a hematita continua a receber crescente atenção nesse tipo de estudo, pois ainda apresenta muitos resultados

insatisfatórios em relação à estabilidade das cargas geradas e à taxa de remoção de contaminantes. Por esse motivo, novas configurações de modificação estão sendo continuamente exploradas, utilizando diferentes classes de compostos químicos, como óxidos, sulfetos metálicos, nitretos e íons dopantes.

#### 1.4.2. *BiOI e BiOBr*

Nos últimos anos, materiais com propriedades fotocatalíticas, que promovem a separação elétrons e lacunas fotoinduzidas ( $e^-/h^+$ ), têm se mostrado promissores para o tratamento de águas residuárias [66]. Entre os diversos materiais estudados, destaca-se os óxidos metálicos à base de bismuto, como o  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  [67],  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  [68],  $\text{BiFeO}_3$  [69],  $\text{BiFeWO}_6$  [70],  $\text{BiVO}_4$  [71],  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  [72],  $\text{Bi}_2\text{MoO}_6$  [73],  $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$  [74],  $\text{Bi}_5\text{FeTi}_3\text{O}_{15}$  [75],  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  [67]. Além de sulfetos ( $\text{Bi}_2\text{S}_3$ ) [76] e oxihaletos como  $\text{BiOI}$ ,  $\text{BiOBr}$  e  $\text{BiOCl}$  também têm sido considerados materiais emergentes devido à sua eficiência fotocatalítica. Esses materiais possuem a capacidade de decompor poluentes orgânicos presentes nas águas residuárias, contribuindo significativamente para a preservação do meio ambiente.

Os compostos do tipo  $\text{BiOX}$  pertencem ao grupo de semicondutores de óxidos ternários V-VI-VII [77] e são caracterizados por uma estrutura de matlockita tetragonal, como apresentado na Figura 3.

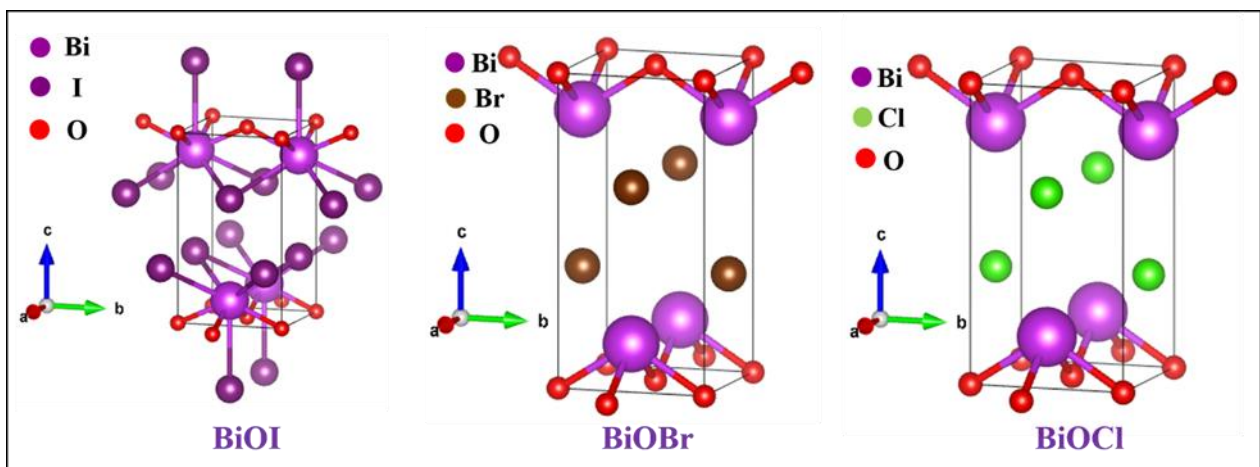


FIGURA 3 – Estrutura cristalina dos  $\text{BiOX}$ .

A expressão química do grupo é comumente representada como  $[M_2O_2] [X_m]$ , onde M é o metal e X é o haleto [78]. A estrutura cristalina desses compostos consiste em camadas semelhantes à fluorita  $[M_2O_2]$ , que são intercaladas entre camadas duplas de halogênio, formando a camada  $[X-BiO-Bi-X]$ . Esses compostos têm atraído atenção significativa devido às suas propriedades fotocatalíticas únicas, que os tornam eficazes na decomposição de poluentes orgânicos em águas residuárias. A disposição das camadas na estrutura cristalina facilita a separação eficiente de elétrons e lacunas fotoinduzidas, melhorando a reatividade fotocatalítica. Além disso, os materiais BiOX são conhecidos por sua estabilidade química e resistência à corrosão, o que os torna adequados para aplicações ambientais duradouras. Exemplos desses compostos incluem BiOI, BiOBr e BiOCl (Figura 3), que têm demonstrado potencial significativo na purificação de água e na degradação de contaminantes persistentes [79].

O BiOI tem sido amplamente relatado para a degradação de poluente sob iluminação do espectro visível devido à sua estrutura eletrônica mais simples e menor *band gap* ( $E_g = 1,63$  a  $2,1$  eV) [79]. Assim como diversos semicondutores há a necessidade de melhorar sua eficiência por técnicas de dopagem, heterojunção, fotossensibilizadores e até mesmo por métodos de síntese variada [80].

Dessa forma, o BiOI um material semicondutor que apresenta propriedades eletrônicas e óticas que chamam a atenção em estudos de foto-eletrocatalise [81]. Este semicondutor tem uma estrutura cristalina tetragonal, que se assemelha à do tipo bismutita, composta por camadas alternadas de bismuto (Bi) e oxiodeto (IO) ligados por interações de Van der Waals (Figura 3). No que se refere às suas propriedades eletrônicas, este material é um semicondutor do tipo p com uma banda proibida indireta entre 1,7 a 1,9 eV. O material que apresenta um comportamento do tipo p significa que os portadores majoritários são buracos, o que influencia o seu uso em dispositivos eletrônicos e optoeletrônicos [82].

Apesar do BiOI ser um material emergente com muitas vantagens, ainda existem desafios em relação a estabilidade sob condições operacionais e a eficiência em sistemas sob iluminação ou irradiação [83]. Assim, a modificação da superfície e na dopagem para melhorar as propriedades e a funcionalidade do BiOI [84]. Além disso, combinar o BiOI com outros materiais para formar hetero-estruturas eleva as suas propriedades eletrônicas [85] e torna-se uma área promissora de estudos.

O BiOBr possui uma estrutura cristalina tetragonal similar à estrutura da sillenita [86]. É composto por camadas alternadas de bismuto-oxigênio (Bi–O) e bromo (Br), também com interações de Van der Waals. Apresenta um *band gap* na faixa de 2,6 a 2,8 eV [87]. Diversos métodos de síntese são utilizados para preparar o BiOBr, incluindo métodos hidrotermais, solvotérmicos, entre outros [88]. Além disso, é altamente eficiente em aplicações fotocatalíticas, especialmente na degradação de poluentes ambientais, devido à sua capacidade de gerar espécies reativas de oxigênio quando submetido à irradiação ultravioleta [87].

Ambos os materiais quando apresentados na forma de compósito (BiOI@BiOBr) pode fornecer características aprimoradas em relação aos seus componentes individuais. O compósito representa um avanço significativo na engenharia de materiais, principalmente na síntese de materiais fotocatalíticos e optoeletrônicos, no qual a combinação de BiOI e BiOBr cria um material com propriedades superiores.

### **1.5. Tipos de heterojunções**

A base da heterojunção é a utilização de dois semicondutores com *band gap* estreito para reduzir a recombinação de cargas quando o material é foto-excitado [89]. Considerando que a maioria dos semicondutores fotocatalíticos citados em literatura apresentam algumas desvantagens, principalmente relacionadas à recombinação de cargas (elétrons e buracos), diferentes estratégias de modificação

de superfície e formação de junções são as práticas mais citadas na área de materiais para obter semicondutores de melhor desempenho para uso na degradação de contaminantes emergentes [90]. Assim, a heterojunção é viável devido à separação elétron-buraco foto gerada na superfície do semicondutor [91].

As heterojunções entre dois materiais semicondutores são interfaces formadas quando dois materiais semicondutores diferentes são juntados [92]. Desempenham um papel importante em dispositivos eletroquímicos que melhoram o transporte de carga. Nesse contexto, existem três tipos principais de heterojunções que se diferenciam com base no alinhamento das bandas de energia dos semicondutores: Tipo I, Tipo II e Tipo III [93].

Na heterojunção do Tipo I, a banda de condução e a banda de valência de um dos semicondutores estão completamente dentro das respectivas bandas do outro semicondutor [94]. A banda de condução do semicondutor I (maior energia) está acima da banda de condução do semicondutor II (menor energia), enquanto a banda de valência do semicondutor I (menor energia) está abaixo da banda de valência do semicondutor II (maior energia), como esquematizado na Figura 4 [95].

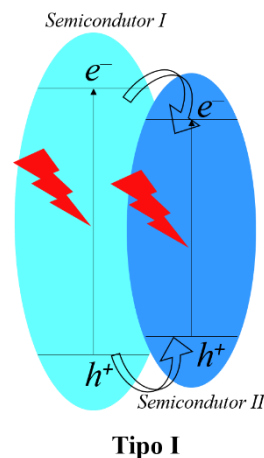


FIGURA 4 – Esquema de transferência de cargas de heterojunção do Tipo I.

Assim, quando o semicondutor é excitado com uma energia igual ou superior à energia de banda proibida, os elétrons da banda de valência ( $e^-$ ) são excitados para

a banda de condução deixando uma lacuna na banda de valência ( $h^+$ ). Quando este fenômeno ocorre, as cargas podem migrar entre as bandas de energia semelhantes e as direções das cargas (elétrons e buracos) são influenciadas pelo alinhamento das bandas de condução e valência entre o semicondutor I e II, conforme a estabilidade energética [96].

Na heterojunção do Tipo II, ocorre a excitação de cargas tal como ocorre na heterojunção do Tipo I, porém os perfis dos semicondutores em relação aos níveis de energias são distintos. A banda de condução e a banda de valência de um semicondutor estão deslocadas em relação às bandas do outro semicondutor, tal como mostrado na Figura 5 [97]. Nesse contexto, a banda de condução do semicondutor I (maior energia) está acima da banda de condução do semicondutor II (menor energia), enquanto a banda de valência do semicondutor I (menor energia) está acima da banda de valência do semicondutor II (maior energia) [98].

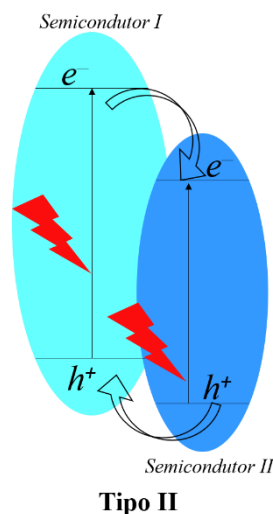


FIGURA 5 – Esquema de transferência de cargas de heterojunção do Tipo II.

Dessa forma, os elétrons tendem a se acumular no semicondutor com a banda de condução mais baixa, enquanto os buracos se acumulam com a banda de valência mais alta, levando a separação espacial das cargas no sentido oposto. Assim, a heterojunção do Tipo II é especialmente necessária para a separação das cargas,

reduzindo a recombinação de elétrons e buracos, aumentando a eficiência em sistemas fotocatalíticos. Pois, a redução de recombinação de cargas é essencial para que os elétrons possam participar de reações de redução e os buracos participam de reações de oxidação [99].

Como apresentado na Figura 6, na heterojunção do Tipo III, a banda de condução do semicondutor II está abaixo da banda de valência do semicondutor I [100]. Este alinhamento resulta em uma sobreposição onde não há uma faixa de energia comum para os estados de condução e valência entre os dois materiais. Esse tipo de heterojunção não é a configuração mais comum ou indicada para sistemas de degradação por foto-eletrocatalise devido à sua natureza de tunelamento quântico e características diferenciadas de transporte de cargas [101].

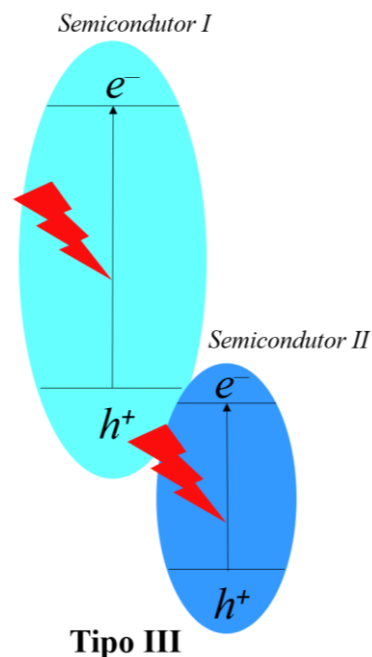


FIGURA 6 – Esquema de transferência de cargas de heterojunção do Tipo III.

Isso se dá pela falta de uma barreira para as bandas de condução e valência. A mobilidade de cargas pode ser muito alta, o que é uma característica diferenciada para dispositivos eletrônicos, mas não necessariamente para foto-eletrocatalise, onde a separação e a retenção das cargas em locais específicos são mais importantes. Por

isso, considera-se que para sistemas de degradação de compostos orgânicos por fotoeletrocatalise a heterojunção do Tipo II é mais favorável para o aprisionamento de cargas que promova a oxidação desejada.

Com isso, a teoria de mecanismo de transferência de cargas conhecido como Esquema Z refere-se a um design de sistema em que dois semicondutores diferentes que são combinados para melhorar a eficiência na separação e utilização de cargas foto geradas, semelhante ao mecanismo de transferência de cargas do Tipo II [102]. Neste tipo de sistema, a montagem é feita por meio de dois semicondutores com configuração de banda escalonada utilizando o mecanismo fotocatalítico tipo II [103]. Assim, um semicondutor I normalmente tem uma posição na banda de condução com elétrons em um nível mais alto que os elétrons na banda de condução do semicondutor II, esta configuração permite a migração de elétrons no sentido horário, conforme mostrado na Figura 7 [104].

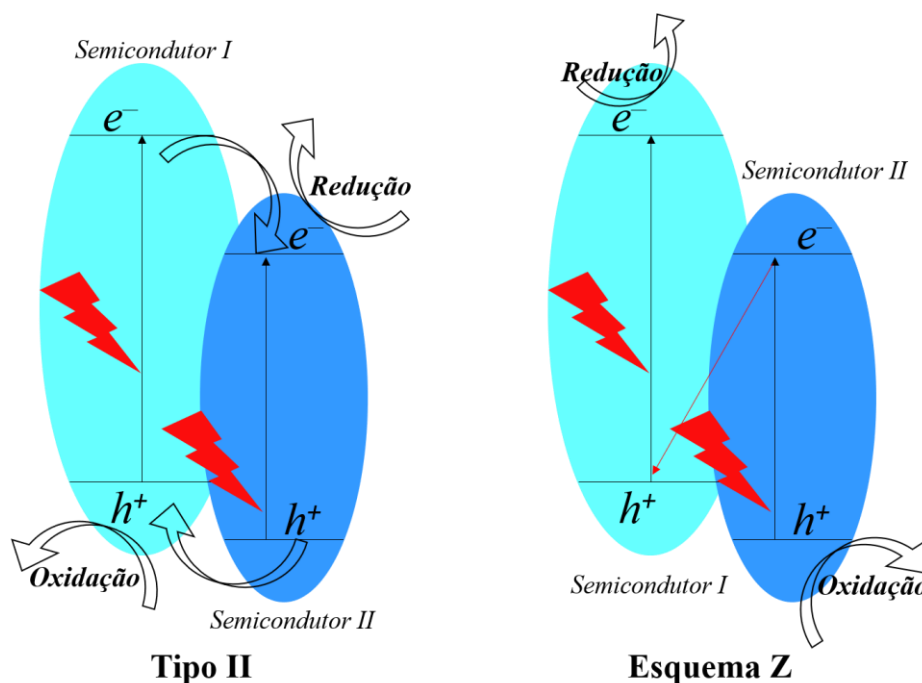


FIGURA 7 – Transferência de cargas via Esquema Z.

Por outro lado, buracos foto gerados na banda de valência podem migrar de uma banda para a outra de forma reversa [104]. Assim, o mecanismo do tipo II

assume essa separação de cargas, pois elétrons e buracos fotoinduzidos são acumulados no semicondutor I para uma reação de oxidação [105]. No entanto, essa vantagem de separação de cargas depende de portadores de carga em uma série de reações de redução e oxidação que ocorrem no sistema. Portanto, propor um mecanismo que lide com uma recombinação dessas cargas em uma direção específica (Esquema Z) é uma estratégia que tem se mostrado promissora entre os modelos de junção apresentados na íntegra [106]. Destaca-se, nesse contexto, a heterojunção proposta por He et al[107], que desenvolveu um fotocatalisador de nanopartículas de hematita encapsuladas em matrizes de nanotubos de  $\text{CeO}_2$ , demonstrando excelente eficiência na separação de cargas para a degradação de tetraciclina. Além disso, outros pesquisadores relataram estruturas em esquema Z com pontos quânticos de BiOI e  $\text{gC}_3\text{N}_4$ [108], observando que essa configuração desempenhou um papel fundamental no aprimoramento dos materiais propostos, resultando em recombinações de carga mais fracas.

Portanto, os materiais semicondutores têm demonstrado grande eficiência em aplicações fotoeletrocatalíticas para a degradação de contaminantes emergentes, principalmente devido à sua capacidade de gerar espécies oxidantes altamente reativas que promovem a mineralização eficaz de moléculas orgânicas. A formação de heterojunções, como do tipo II em esquema Z, tem se mostrado uma estratégia promissora ao favorecer uma melhor separação de cargas fotogeradas e reduzir as taxas de recombinação de portadores de cargas. Essa configuração melhora a estabilidade dos materiais frente às condições reacionais e amplia sua eficiência, tornando-os alternativas viáveis e sustentáveis para o tratamento avançado de águas residuárias.

## 2. OBJETIVOS

### 2.1. Objetivo geral

- ✓ Sintetizar materiais nanoestruturados, caracterizá-los e aplicá-los na fabricação de fotoanodos que serão utilizados na foto-eletrodegradação do antibiótico ciprofloxacina.

### 2.2. Objetivos específicos

- ✓ Sintetizar, modificar e caracterizar os materiais semicondutores ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{BiOI@BiOBr}$  e  $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{BiOI@BiOBr}$ ) com propriedades foto-eletrocatalíticas;
- ✓ Otimizar os parâmetros para a degradação de CIP;
- ✓ Desenvolver o método para monitoramento por técnicas analíticas convencionais (UHPLC-Q-ToF-MS; TOC);
- ✓ Identificar os possíveis compostos originados na célula eletroquímica a partir do analito alvo e sugerir suas respectivas estruturas;
- ✓ Sugerir o mecanismo da reação nos principais pontos da curva de velocidade de decaimento da concentração;
- ✓ Realizar testes de identificação de radicais hidroxilas geradas no sistema de degradação;
- ✓ Estimar a toxicidade dos subprodutos em relação à CIP (T.E.S.T. e ECOSAR).

Os resultados reportados e discutidos nesta tese de doutorado foram publicados no seguinte artigo: Maria H.A. Feitosa, Anderson M. Santos, Ademar Wong, Carlos A.F. Moraes, Guilherme M. Grosseli, Otaciro R. Nascimento, Pedro S. Fadini, Fernando C. Moraes. “Photoelectrocatalytic removal of antibiotic ciprofloxacin using a photoanode based on Z-scheme heterojunction”. *Chemical Engineering Journal*, v. 493, p. 152291, 2024. DOI: 10.1016/j.cej.2024.152291. O conteúdo foi reutilizado na tese com a devida permissão da *Elsevier*: 241023-002242.

### 3. MATERIAIS E MÉTODOS

Os reagentes utilizados neste trabalho foram de grau analítico (pureza > 99 %). Soluções aquosas foram preparadas com água ultrapura com resistividade  $\geq 18,0 \text{ M}\Omega \text{ cm}$  obtida do Milli-Q System, Direct 8 (Millipore, EUA). O antibiótico ciprofloxacina (CIP), cloreto de ferro (III), cloreto de potássio, fluoreto de sódio, sulfato de sódio, isopropanol, hidróxido de sódio, ácido clorídrico, ácido acético, iodeto de potássio, brometo de potássio, ácido húmico, carbonato de sódio e dióxido de estanho dopado com flúor (resistividade de superfície  $\sim 7,0 \text{ }\Omega/\text{sq}$ ) foram obtidos da Sigma Aldrich (USA). Etilenoglicol, fosfato monopotássico, fosfato dipotássico e sulfato de sódio foram obtidos da Synth (Brasil). A solução estoque de CIP  $1,0 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$  foi preparada diretamente em uma solução aquosa de ácido clorídrico  $0,010 \text{ mol L}^{-1}$ .

#### 3.1. Fabricação do fotoanodo FTO/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

O eletrodo FTO/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> foi obtido por eletrodeposição pela técnica de voltametria cíclica em placa de vidro de FTO com duas dimensões:  $1,0 \text{ cm}^2$  (estudos de caracterização eletroquímica - em uma célula fotoeletroquímica de  $10,0 \text{ mL}$ ). As placas de FTO com área de  $40,0 \text{ cm}^2$  foram utilizadas para degradação do antibiótico em célula fotoeletroquímica de  $500,0 \text{ mL}$ . Inicialmente, as placas FTO passaram por tratamento de limpeza ultrassônica com água e álcool isopropílico, sucessivamente, cada uma por 3 minutos. Os precursores utilizados na síntese da hematita foram adaptados do método relatado por Schrebler *et al* [109].

A fonte de íons Fe<sup>3+</sup> (solução de FeCl<sub>3</sub>  $0,050 \text{ mol L}^{-1}$ ) foi preparada em solução aquosa contendo cloreto de potássio ( $0,010 \text{ mol L}^{-1}$ ) e fluoreto de sódio ( $0,010 \text{ mol L}^{-1}$ ). Desta solução preparada,  $60,0 \text{ mL}$  foram adicionados a uma célula eletroquímica, seguido pela adição de  $5,0 \text{ mL}$  de peróxido de hidrogênio (30 %). A

célula eletroquímica continha um eletrodo de trabalho (FTO), um contra-eletrodo como folha de platina e um eletrodo de referência como Ag/AgCl/KCl ( $3,0 \text{ mol L}^{-1}$ ). As condições da técnica de voltametria cíclica para depositar FeOOH foram:  $E = -0,6$  a  $+0,4 \text{ V}$ , velocidade de varredura de  $50 \text{ mV s}^{-1}$ , passo de potencial de  $7,1 \text{ mV}$  e 50 ciclos. Após a preparação do eletrodo, foi realizado um programa de aquecimento de  $500 \text{ }^\circ\text{C}$ , com  $5 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$  por 5 h para obtenção da fase cristalina do óxido de ferro ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ), especificamente a hematita.

### 3.2. Fabricação do fotoanodo FTO/ $\text{Fe}_2\text{O}_3$ /BiOI@BiOBr

O fotoanodo FTO/ $\text{Fe}_2\text{O}_3$ /BiOI@BiOBr foi obtido adaptando procedimentos propostos por Cao *et al* [110] para síntese de nanopartículas de óxido de iodeto de bismuto (BiOI) e óxido de brometo de bismuto (BiOBr), conforme ilustrado na Figura 8.

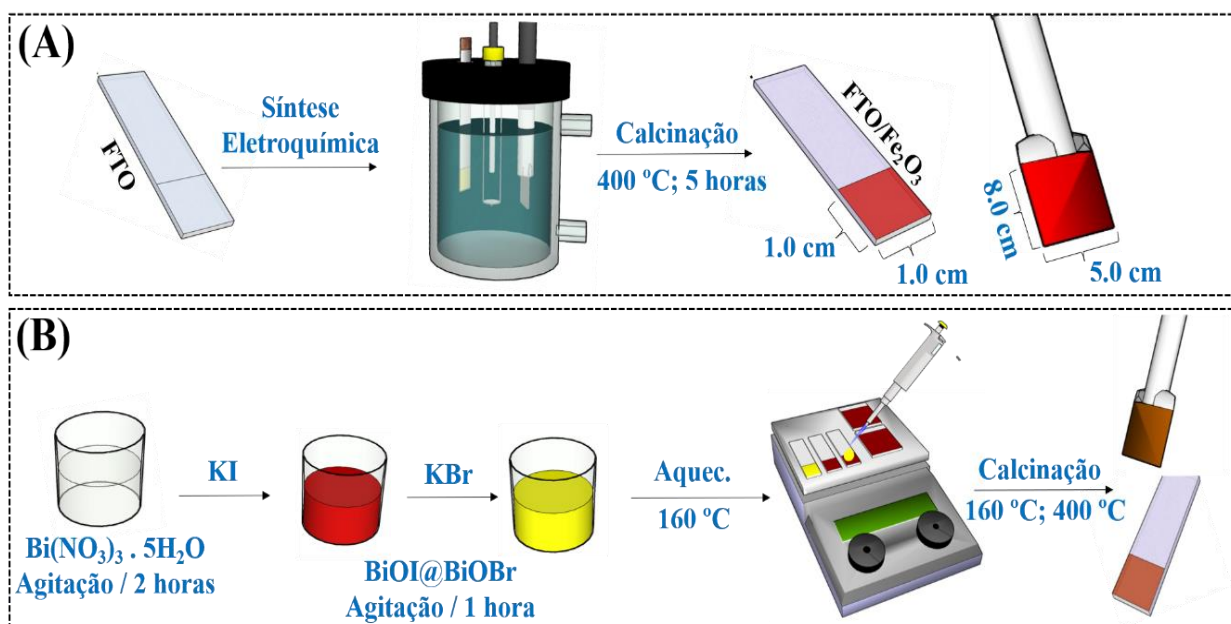


FIGURA 8 – Etapas de preparação do fotoanodo: (A) FTO/ $\text{Fe}_2\text{O}_3$  e (B) síntese de BiOI@BiOBr e construção de materiais compostos.

Para isso, uma solução de  $0,40 \text{ mol L}^{-1}$  de nitrato de bismuto em etilenoglicol foi preparada e agitada magneticamente por 2 h até a completa dissolução, resultando

em uma suspensão homogênea. Posteriormente, 0,70 g de iodeto de potássio (equivalente a  $0,20 \text{ mol L}^{-1}$ ) foram adicionados lentamente à suspensão, obtendo-se uma cor avermelhada. A solução resultante foi submetida a agitação ultrassônica por 30 minutos, após o que foi adicionado 1,0 mL de ácido acético. Após esta etapa, 1,42 g de brometo de potássio (equivalente a  $0,60 \text{ mol L}^{-1}$ ) foram adicionados à solução, que foi então agitada por ultrassom por mais 30 minutos até obter uma suspensão amarelo-laranja.

### **3.3. Caracterização foto (eletroquímica) dos fotoanodos**

As medidas fotoeletroquímica foram realizadas utilizando um potenciostato/galvanostato PGSTAT204 acoplado a um kit de driver Autolab Eco Chemie LED (Utrecht, Holanda), controlado pelo software NOVA 2.1. Para a caracterização eletroquímica, utilizou-se uma célula eletroquímica de borossilicato equipada com uma janela de quartzo, volume máximo de 10,0 mL, conforme mostrado no sistema eletroquímico miniaturizado nas Figuras 9A e 9B. A montagem da célula incluiu três eletrodos: um eletrodo de trabalho (FTO/ $\text{Fe}_2\text{O}_3$  ou FTO/ $\text{Fe}_2\text{O}_3$ /BiOI@BiOBr) com área de  $A = 1,0 \text{ cm}^2$ , uma placa de platina servindo como contra-eletrodo ( $A = 1,0 \text{ cm}^2$ ) e Ag/AgCl/KCl ( $3,0 \text{ mol L}^{-1}$ ) como eletrodo de referência. A técnica voltametria linear com faixa de potencial  $E = 0,0$  a  $+0,9 \text{ V}$  conduzida a uma taxa de varredura de  $50 \text{ mV s}^{-1}$  foi empregada para caracterização eletroquímica. Após observação dos resultados da fotocorrente, o sistema foi transferido para o sistema de degradação para otimização do processo.

As medidas de Mott-Schottky foram realizadas na célula eletroquímica contendo  $0,10 \text{ mol L}^{-1}$  de sulfato de sódio pH 5,5, servindo como eletrólito de suporte. As condições de operação envolveram uma frequência de 1000 Hz com amplitude AC de 10 mV. Para determinar os potenciais de valência e banda de condução, os potenciais medidos de Ag/AgCl/KCl ( $3,0 \text{ mol L}^{-1}$ ) foram convertidos

em potenciais NHE (eletrodo de hidrogênio normal) usando a Equação de Nernst:

$$E_{\text{NHE}} = E_{\text{Ag/AgCl/KCl}}^{\circ} + 0,059\text{pH}; \text{ onde } E_{\text{Ag/AgCl/KCl}}^{\circ} = 0,210 \text{ V.}$$

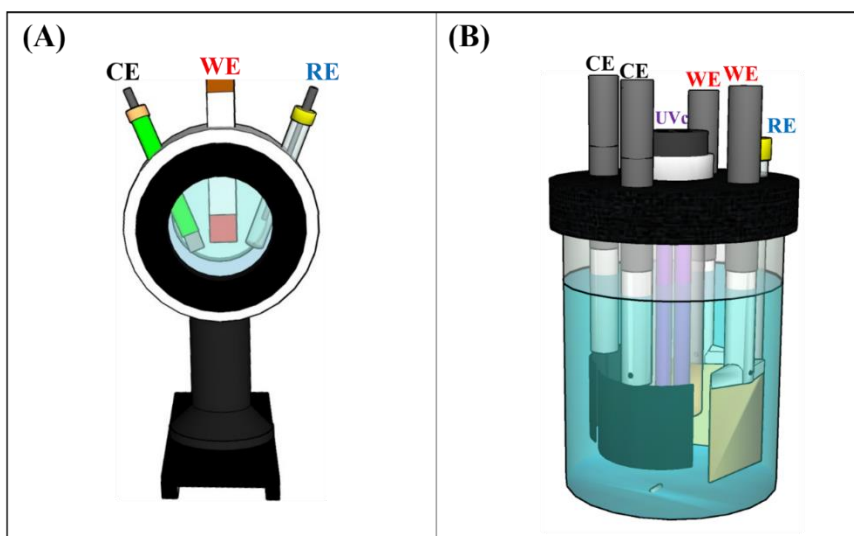


FIGURA 9 – Representação da célula eletroquímica miniaturizada e do sistema de degradação.

As medidas de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS) foram realizadas trocando apenas o eletrodo de trabalho da célula eletroquímica; FTO/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; FTO/BiOI@BiOBr e FTO/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/BiOI@BiOBr. As condições foram faixa de frequência de 10<sup>5</sup> a 0,01 Hz, potencial de circuito aberto, solução de Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,10 mol L<sup>-1</sup>.

### 3.4. Caracterização estrutural, morfológica e óptica

A caracterização morfológica foi realizada utilizando a técnica de microscopia eletrônica de transmissão (FEI TECNAI (G2 F20), Holanda) e microscopia eletrônica de varredura (SEM FEG XL 30 (JEOL, EUA)). A caracterização estrutural dos filmes foi realizada via difração de raios X utilizando um difratômetro Bruker modelo D8 Advance ECO (Bruker, EUA), radiação K<sub>α</sub> Cu operando em 25 mA e 40 kV, utilizando configuração de Bragg – geometria Brentano θ-θ com diâmetro do goniômetro de 250 mm. A determinação da diferença de energia da banda

semicondutora foi realizada por espectroscopia UV-vis. Isso envolveu o uso de um espectrofotômetro Cary 7000 UV-vis-NIR (Agilent, EUA) operando em modo de refletância difusa. A técnica XPS (espectroscopia de fotoelétrons de raios X) foi utilizada para caracterizar a composição elementar da superfície  $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{BiOI}@\text{BiOBr}$ .

### 3.5. Performance foto-eletrocatalítica

A degradação de CIP foi realizada em uma célula fotoeletroquímica com capacidade volumétrica de 500,0 mL (volume da solução 400 mL), equipada com tampa de Teflon<sup>®</sup> com 6 furos (Fig. 9B). Contém um tubo de quartzo acoplado a uma lâmpada ultravioleta (UVC,  $\lambda = 280 - 100 \text{ nm}$ , 9,0 W) inserido no orifício central. Os eletrodos utilizados foram: eletrodos de trabalho:  $\text{FTO}/\text{Fe}_2\text{O}_3$  ou  $\text{FTO}/\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{BiOI}@\text{BiOBr}$ ; um contra-eletrodo de dióxido de titânio platinizado e  $\text{Ag}/\text{AgCl}/\text{KCl}$  ( $3,0 \text{ mol L}^{-1}$ ) como eletrodo de referência. As alíquotas foram retiradas ao longo do tempo usando uma seringa (3,0 mL) para monitorar o decaimento da concentração medindo a absorvância no pico de maior absorvância da molécula. Uma solução estoque de ciprofloxacina a  $1,0 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$  foi preparada para testes de degradação e construção de uma curva de calibração analítica para monitorar o processo ( $7,0 \times 10^{-5} - 4,0 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$ ). Os parâmetros de otimização incluíram concentração de antibiótico, força iônica, pH, potencial de trabalho e composição do eletrodo.

As curvas de decaimento da concentração de ciprofloxacina foram apresentadas como dados percentuais (%), transformando os dados de absorvância em concentrações usando a equação 3. A equação 4 foi empregada para definir o processo de pseudo-primeira ordem, constantes cinéticas foram derivadas para avaliar a taxa de decaimento do CIP. Finalmente, a equação 5 foi usada para determinar o intervalo de tempo para a reação reduzir pela metade a concentração de

CIP [111]. Nas equações,  $C_f$  e  $[A]_t$  representam as concentrações finais de ciprofloxacina,  $C_0$  e  $[A]_0$  denotam as concentrações iniciais,  $t$  é o tempo de fotoeletrólise,  $t_{1/2}$  indica a meia-vida e  $k$  representa a constante pseudo cinética de primeira ordem.

$$\eta = 1 - \left( \frac{C_f}{C_0} \right) \times 100 \% \quad \text{Eq. 3}$$

$$[A]_t = [A]_0 e^{-kt} \quad \text{Eq. 4}$$

$$t_{\frac{1}{2}} = \frac{\ln 2}{k} \quad \text{Eq. 5}$$

O processo de degradação CIP foi conduzido pela técnica de espectroscopia UV-vis modelo 2550 (SHIMADZU, Japão) para medições de absorvância e para determinação de Carbono Orgânico Total foi utilizado um modelo TOC-L (SHIMADZU, Japão). Além disso, o efeito do ácido húmico e do bicarbonato foi avaliado a fim de identificar possíveis efeitos de matrizes com esses interferentes. Para ácido húmico, foi testado CIP  $3,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1} + 5 \text{ mg L}^{-1}$ ,  $2 \text{ mg L}^{-1}$  ou  $1,0 \text{ mg L}^{-1}$ . Para o bicarbonato, utilizou-se CIP  $3,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1} + 0,5 \text{ mmol L}^{-1}$ ,  $2,0 \text{ mmol L}^{-1}$  ou  $5,0 \text{ mmol L}^{-1}$ .

Os experimentos de Ressonância de Spin Eletrônico (ESR) foram realizados a  $25 \text{ }^\circ\text{C}$  utilizando um equipamento de banda X Varian E-109 com cavidade retangular padrão e alíquotas das amostras de  $200 \text{ } \mu\text{L}$  foram transferidas para uma célula plana de quartzo de vidro ESR. Um sinal de referência para a intensidade da ESR e calibração do campo magnético foi obtido usando Cr (III) ( $g = 1,9797$ ) como impureza no cristal de MgO. As condições de medição foram: Center Field =  $339 \text{ mT}$ , Sweep Width =  $10 \text{ mT}$ , Sweep Time =  $60 \text{ s}$ , Número de pontos =  $1024$ , MW Power =  $20 \text{ mW}$ , Gain =  $1,0 \times 10^4$ , Mod Field =  $0,1 \text{ mT}$ , Mod Freq =  $100 \text{ kHz}$ , Time Const =  $0,064 \text{ s}$ , MW Freq =  $9,51304 \text{ GHz}$ .

Para identificar os subprodutos de degradação e propor uma rota de degradação, foi utilizado equipamento UHPLC-Q-ToF-MS (Agilent Technologies 6545, Santa Clara, CA, EUA) equipado com interface Jet electrospray (ESI) em modo positivo. As condições instrumentais para análises de UHPLC-Q-ToF-MS estão detalhadas na tabela 1.

TABELA 1 – Condições de ionização

Tipo de ionização	ESI+
Gas Temp. (°C)	320
Gas Flow (L.min <sup>-1</sup> )	12
Nebulizer (Psi)	35
Sheath Gas Temp.	300
Sheath Gas Flow	10
VCap	2800
Noze Voltage (V)	700
Fragmentor	90
Skimmer	65
OctopoleRFPeak	750

A fase móvel utilizada foi composta por H<sub>2</sub>O (solvente A, 0,10 % de ácido fórmico) e acetonitrila (ACN) (solvente B com 0,10 % de ácido fórmico), em modo de eluição gradiente, a partir de 95:05 (H<sub>2</sub>O:ACN). A vazão da fase móvel foi de 0,300 mL min<sup>-1</sup> em um tempo de execução cromatográfica de 15 minutos. Foi utilizado um volume de injeção de 5 µL de cada amostra (tempo de catálise) para a degradação que apresentou a condição otimizada. A coluna utilizada foi uma Zorbax Eclipse XDB-C18 (2,1 × 100 mm de 1,8µ). O erro (em ppm) foi calculado a partir da massa teórica e do respectivo espectro MS adquirido por monitorização num intervalo entre 100 e 500 Da, com uma taxa de varrimento de 3 espectros s<sup>-1</sup> e processado pelo Mass Hunter Workstation Software versão B.08.00. O sistema LC-

QToF-MS em modo MS (full Scan) forneceu informações sobre a massa monoisotópica das moléculas com seu  $m/z$  ( $M^+H$ )<sup>+</sup>.

## 4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 4.1. Caracterização morfológica, estrutural e óptica

A caracterização morfológica dos materiais semicondutores foi investigada usando microscopia eletrônica de varredura e transmissão (MEV e MET), conforme ilustrado na Figura 10. Na Figura 10A e 10B. A presença de hematita ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) pode ser evidenciada a partir da presença de formas de hastes pequenas e finas com padrões bem distribuídos na área designada. O filme composto de BiOI@BiOBr mostrado na Figura 10C e 10D exibiram uma morfologia mista apresentando formas hexagonais e cúbicas. Essa variação morfológica surge da composição mista, onde o semicondutor BiOI exibe uma distribuição mais ordenada em formas hexagonais, enquanto BiOBr tende a formar estruturas cúbicas.

A composição ternária do material ( $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{BiOI@BiOBr}$ ) mostrou um padrão morfológico misto com perfis diversos, refletindo a complexidade do material, conforme representado na Figura 10E e 10F. É importante notar que existe uma dificuldade na identificação dos padrões morfológicos característicos da hematita, provavelmente devido a adição de camadas do revestimento do material BiOI@BiOBr na superfície do  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . Todavia, elucidar a eficiência do método de síntese, o estudo de microanálise do material compósito, apresentada na Figura 10N, revelou uma composição elementar relativa de bismuto (31,9 %), bromo (38,7 %), oxigênio (31,9 %), iodo (1,8 %) e ferro (1,1 %). Portanto, a Figura 10 (G, H, I, J, K e N) confirma a distribuição uniforme de todos os materiais no mesmo nível de energia.

Além das imagens de MEV, as imagens de microscopia eletrônica de transmissão (MET) também foram obtidas para o filme de composição ternária. Assim, na Figura 10L e 10M, a imagem de alta resolução mostra os planos de rede de um compósito cristalino com espaçamentos variados ( $\text{Fe}_2\text{O}_3 = 0,33 \text{ nm} = 102$ ; BiOI =  $0,26 \text{ nm} = 102$  e BiOBr =  $0,28 \text{ nm} = 102$ ). Simultaneamente, o perfil de

difração da área selecionada (SAED) exibe vários pontos brilhantes circundando os anéis, indicando a natureza policristalina da amostra analisada. Os anéis representam os picos de difração, que estão correlacionados com os picos mais intensos observados nos dados de difração de raios X, evidenciando a complementaridade entre essas técnicas.

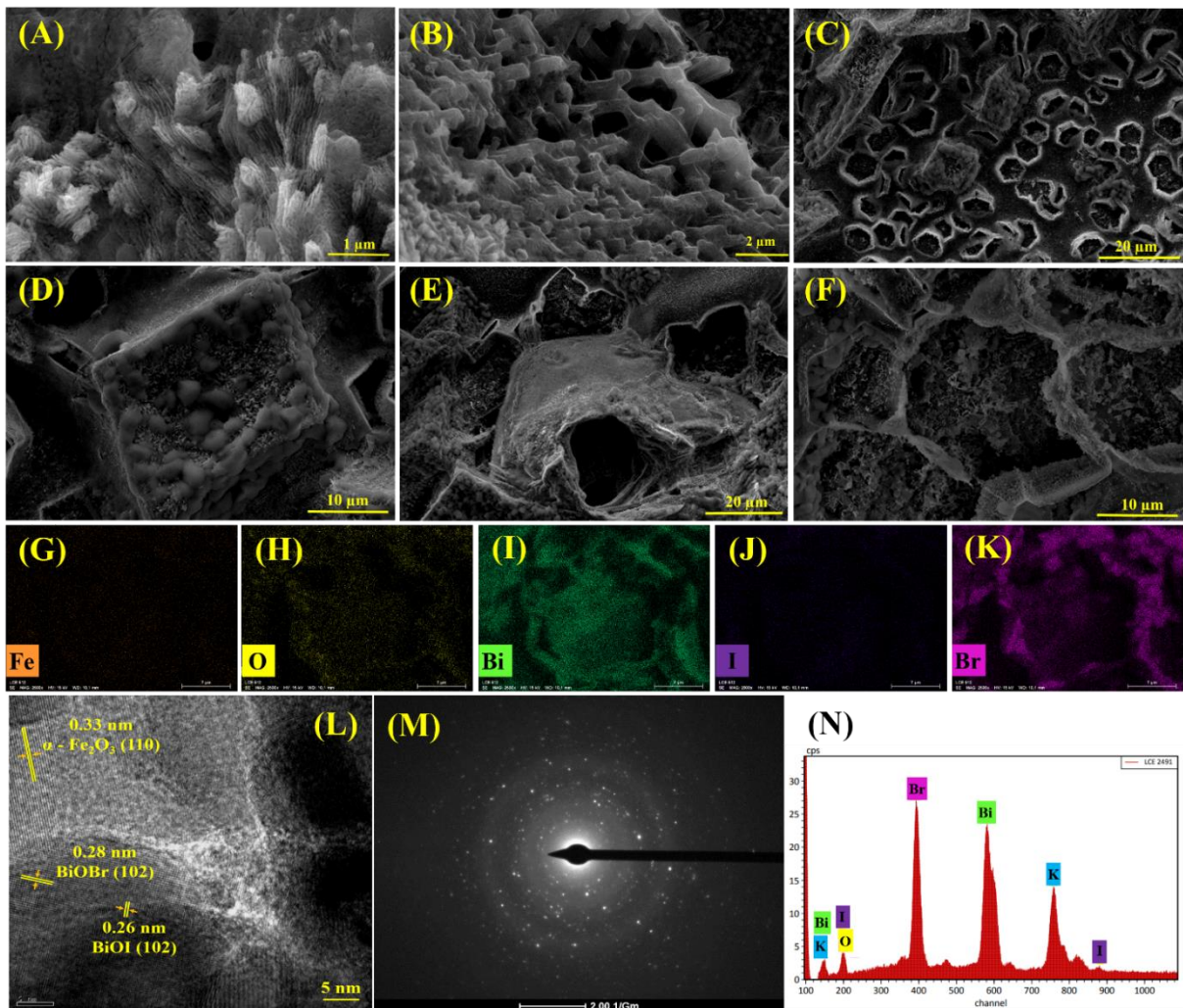


FIGURA 10 – Imagens de MEV para  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (A e B);  $\text{BiOI@BiOBr}$  (C e D);  $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{BiOI@BiOBr}$  (E e F); Color map para Fe, O, Bi, I e Br (G, H, I, J e K). Imagens de MET em alta resolução para o filme  $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{BiOI@BiOBr}$  (L) e SAED (M). Espectro de EDS para o filme  $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{BiOI@BiOBr}$  (N).

A caracterização estrutural dos materiais (puros e híbridos) foi avaliada por meio da análise de difração de raios X. Na Figura 11, os picos de difração em  $2\theta = 24,2, 33,2, 40,9$  e  $49,5$  atribuídos para hematita indicam a simetria romboédrica desta

fase cristalina (JCPDS n° 79–0007) [112, 113]. Em contraste, os padrões XRD para BiOI (JCPDS n° 10–0445) apresentam picos em  $2\theta = 25,3, 32,3, 39,5$  e  $46,3$  [114], indexando a fase cristalina tetragonal. Para o material BiOBr, foram observados picos difratados em  $2\theta = 24,1, 29,3, 31,7, 45,4$  e  $55,2$ , indicando um sistema com simetria tetragonal (JCPDS n° 09–0393) [115]. Pode ser notado também que, no espectro de XRD para  $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{BiOI}@/\text{BiOBr}$  observa-se claramente as características do composto em comparação aos materiais puros individuais. Além disso, a ausência de deslocamento de pico para oxi-iodeto de bismuto (BiOI) e oxi-brometo de bismuto (BiOBr) dentro do composto sugere que os íons metálicos ( $\text{Fe}^{3+}$  por  $\text{Bi}^{3+}$ ) não são substituídos na heterojunção. Portanto, os resultados apoiam a formação bem-sucedida de materiais catalíticos exibindo alta cristalinidade semicondutora.

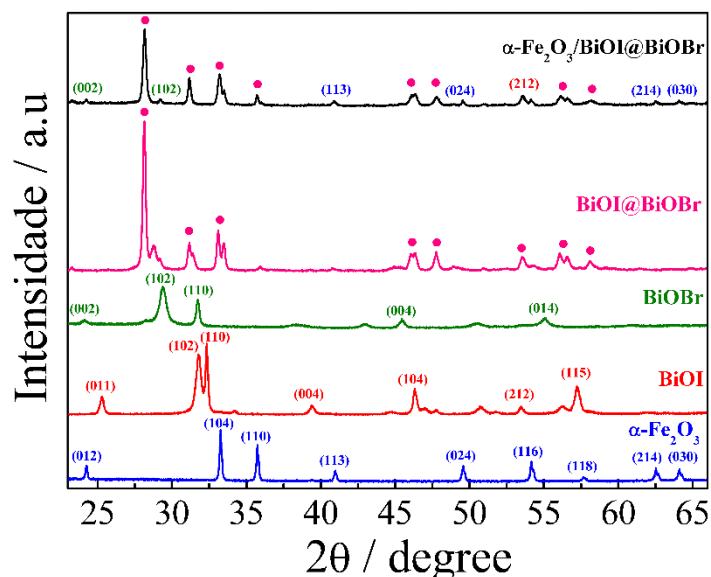


FIGURA 11 – Padrões de difração de raios X para filmes de (—)  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ; (—) BiOI; (—) BiOBr; BiOI@BiOBr (—) e  $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{BiOI}@/\text{BiOBr}$  (—).

O tamanho médio dos cristalitos das amostras de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , BiOI@BiOBr e  $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{BiOI}@/\text{BiOBr}$  foi calculado a partir da fórmula de Scherrer usando a seguinte equação 6 [116]:

$$D = \frac{k\lambda}{\beta \cos\theta} \quad \text{Eq. 6}$$

Onde  $D$  representa o tamanho médio do cristalito,  $k$  é uma constante (0,94),  $\lambda$  denota o comprimento de onda do raio X (1,54 Å),  $\beta$  é a largura total na metade do máximo (FWHM, radianos em  $2\theta$ ),  $\theta$  significa o ângulo de Bragg para os picos de difração. Assim, os tamanhos médios calculados do cristalito são aproximadamente 18,38 nm para  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , 17,96 nm para  $\text{BiOI@BiOBr}$  e 13,98 nm para  $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{BiOI@BiOBr}$ .

As composições químicas superficiais do material compósito  $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{BiOI@BiOBr}$  foram analisadas pela técnica XPS, conforme mostrado na Figura 12. Essa técnica é fundamental para identificar a composição elementar, os estados de oxidação e as interações químicas na superfície de materiais, tornando-a necessária para investigar os componentes presentes em compósitos semicondutores. Com isso, na Figura 12 foi possível observar que o material era composto por C, O, Fe, Bi, I e Br, com medidas de alta resolução e deconvoluções de picos realizadas para os elementos O 1s, Fe 2p, Bi 4f, I 3d e Br 3d.

No espectro de O 1s, foram identificados dois picos com energias 531,5 eV e 529,6 eV, correspondentes aos átomos de oxigênio na rede cristalina semicondutora, formando as ligações Fe-O e Bi-O (Figura 12B). Para o ferro, a deconvolução mostrou picos característicos de Fe 2p em 725,9 eV (Fe 2p 1/2) e 710,9 eV (Fe 2p 3/2) [117], indicando a presença de  $\text{Fe}^{3+}$  da estrutura cristalina de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  no compósito  $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{BiOI@BiOBr}$  (Figura 12C). Os picos de bismuto em 158,7 eV (Bi 4f 7/2) e 164,1 eV (Bi 4f 5/2), correspondendo ao estado de transição de oxidação  $\text{Bi}^{3+}$ , indicando a presença no compósito  $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{BiOI@BiOBr}$  (Figura 12D). No caso do iodo, os picos em 629,5 eV e 617,7 eV foram atribuídos a I 3d 3/2 e I 3d 5/2, respectivamente [118]. Para o bromo, as energias de ligação em 68,6 eV e 67,7 eV foram atribuídos a Br 3d 3/2 e Br 3d 5/2, respectivamente [119], ambos pertencente à estrutura  $\text{BiOI@BiOBr}$  (Figura 12E e Figura 12F).

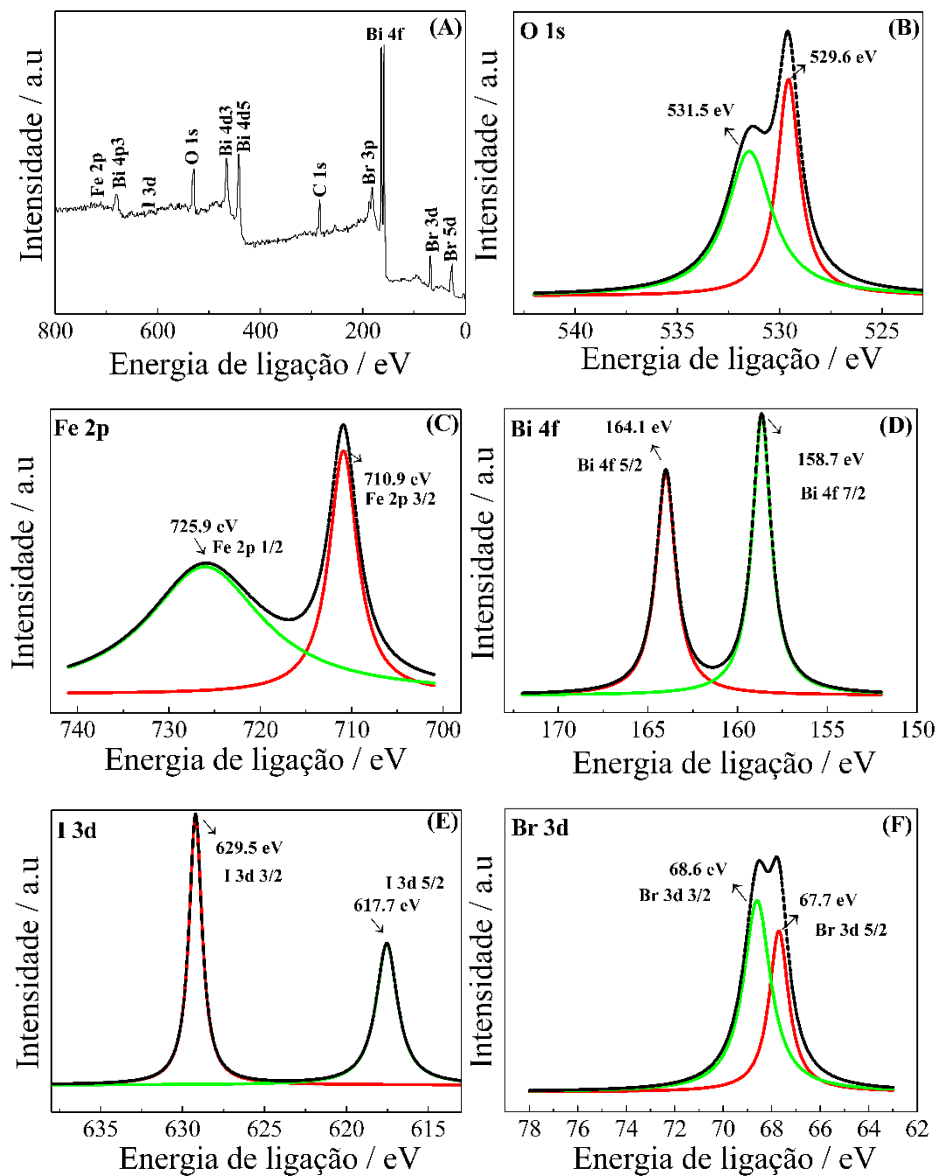


FIGURA 12 – Espectros de XPS para o fotoanodo  $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{BiOI}@\text{BiOBr}$ : (A) survey; (B) O 1s; (C) Fe 2p; (D) Bi 4f; (E) I 3d e (F) Br 3d.

Para avaliar as propriedades ópticas dos materiais semicondutores produzidos, a espectroscopia UV-vis utilizando o modo de reflectância difusa (DRS) foi empregada para identificar os valores de *band gap* presentes nos espectros de absorção. Os sinais de reflectância foram medidos na faixa de comprimento de onda de 800 nm e 300 nm. Conforme ilustrado na Figura 13A.

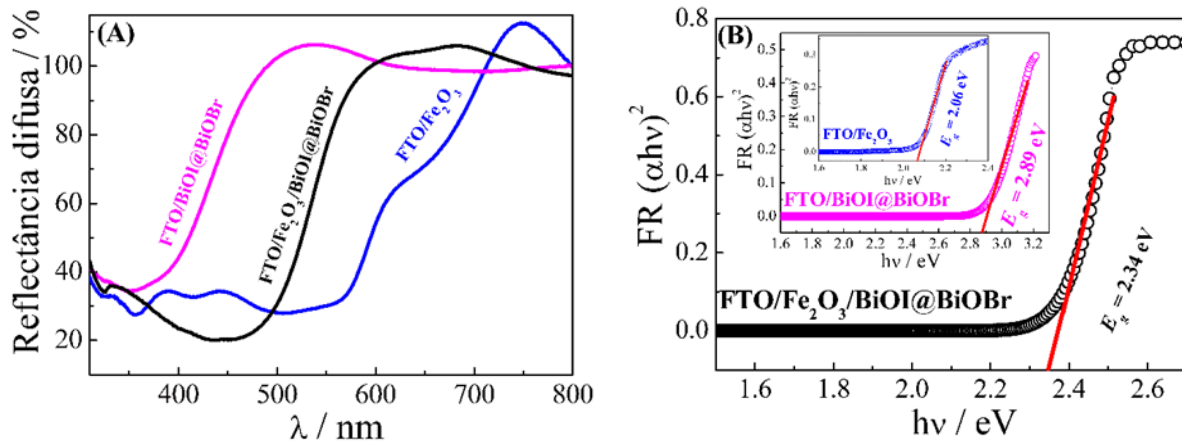


FIGURA 13 – (A) Espectro de Reflectância Difusa UV-vis para filmes FTO/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, FTO/BiOI@BiOBr e FTO/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/BiOI@BiOBr. (B) Plot de Tauc com a função Kubelka-Munk.

O eletrodo de FTO/BiOI@BiOBr exibiu uma discrepância notável na reflexão em torno de 521,8 nm ( $R = 106,6\%$ ), declinando gradualmente para 350,8 nm para 34,0%. Esta tendência indica uma absorção substancial de fótons alinhados com a energia de ativação do sinal de reflectância de elétrons dentro desta região espectral específica. No experimento DRS conduzido com o fotoanodo FTO/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, a absorção de fótons ocorreu em torno de 700 nm ( $R = 106,9\%$ ) com um vale de absorção marcado próximo a 561,3 nm (30,9%). Por outro lado, o fotoanodo FTO/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/BiOI@BiOBr exibiu absorção consistente até 595 nm ( $R = 106,9\%$ ), seguido por um declínio na absorção até 464,8 nm ( $R = 20,1\%$ ).

Os resultados ópticos obtidos facilitaram a dedução das energias de banda para cada fotoanodo através da equação de Tauc [29], observado na equação 7. Posteriormente, os valores de reflectância difusa foram transformados utilizando a equação de Kubelka-Munk, apresentada na equação 8 [120].

$$\alpha h\nu = A(\nu h - E_g)^n \quad \text{Eq. 7}$$

$$\left(\frac{F(R_\infty)}{1 - R_\infty}\right)^{\frac{1}{n}} = A(h\nu - E_g) \quad \text{Eq. 8}$$

Onde  $\alpha$  representa o coeficiente de absorção,  $h$  representa a constante de Planck,  $\nu$  denota uma constante (energia de um fóton),  $A$  significa a constante de proporcionalidade,  $FR$  é proporcional ao alfa,  $n$  se refere ao tipo de transição eletrônica (transição direta permitida,  $n = 1$ ) e  $E_g$  representa a banda proibida.

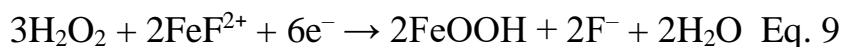
O gráfico na Figura 13B representa o eixo  $y$   $(FRh\nu)^2$  versus  $h\nu$ . Por extrapolação da região linear, foram derivados valores estimados de *band gap* para os fotoanodos: 2,06 eV para FTO/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 2,89 eV para FTO/BiOI@BiOBr e 2,34 eV para FTO/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/BiOI@BiOBr. Isso indica uma alteração significativa na banda de energia do compósito ternário em comparação a um compósito com maior energia (FTO/BiOI@BiOBr) que diminuiu quando modificado com um material de menor energia (FTO/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). Essa redução do band gap melhora a absorção de luz visível e favorece a eficiência do processo fotoeletrocatalítico, promovendo uma melhor separação de cargas fotogeradas e aumentando o desempenho na degradação do contaminante alvo.

Entretanto, observou-se que a modificação final apresentou um aumento de 0,28 eV na lacuna de banda em comparação ao fotoanodo contendo apenas hematita (FTO/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). Essa pequena variação na energia óptica pode não impactar significativamente a atividade catalítica do material. Notavelmente, quando submetido a medidas fotoeletroquímicas, o material compósito exibiu uma resposta promissora de fotocorrente. Além disso, vale mencionar que o valor de *band gap* obtido pela técnica de reflectância difusa para materiais puros é mais preciso do que para materiais compósitos. Portanto, esse resultado ressalta a necessidade de interpretá-lo em conjunto com outras técnicas destacadas ao longo deste texto.

## 4.2. Caracterização eletroquímica

### 4.2.1. FTO/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/BiOI@BiOBr

Conforme descrito no experimento seção 3.1, a hematita foi sintetizada usando cloreto de ferro (III), cloreto de potássio, fluoreto de potássio e peróxido de hidrogênio. De acordo com a literatura [121], a presença de cloreto de potássio auxilia na estabilização de íons férricos em solução, aumentando assim a mobilidade da espécie como um eletrólito de suporte. Além disso, fluoreto de sódio foi adicionado ao sistema para alterar o potencial de redução de íons  $\text{Fe}^{3+}$  para  $\text{Fe}^{2+}$ , levando a uma mudança mais negativa nos valores. Posteriormente, a adição de peróxido de hidrogênio facilitou a geração de íons hidroxila durante o processo de redução. Este fator contribuiu potencialmente para um aumento no valor do pH ao redor da superfície do eletrodo, promover a formação de  $\text{FeOOH}$ , conforme descrito na equação 9 [122]:



Assim, a equação 9 descreve uma etapa crucial na síntese da hematita, do qual envolve a interação entre o  $\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{FeF}^{2+}$  e elétrons, onde o peróxido atua como agente oxidante, promovendo a conversão dos íons  $\text{Fe}^{2+}$  em  $\text{FeOOH}$ , um precursor importante na formação da estrutura de hematita.

Para melhorar a resposta da fotocorrente e, assim, elevar a eficiência da degradação, o fotoanodo  $\text{FTO}/\text{Fe}_2\text{O}_3$  foi modificado usando uma dispersão  $\text{BiOI}@\text{BiOBr}$ . A literatura anterior sobre esta junção sugere seu potencial para formar heterojunções do tipo II em esquema Z [123]. Para comprovar esta afirmação, a foto-resposta dos sistemas foi analisada usando a voltametria de varredura linear dentro de uma faixa de potencial de 0,10 a + 0,80 V com uma velocidade de varredura de  $50 \text{ mV s}^{-1}$ , em uma solução de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$   $0,10 \text{ mol L}^{-1}$  sob a iluminação de um LED ciano (4,0 W e  $\lambda = 505 \text{ nm}$ ), conforme mostrado na Figura 14 A.

Ao introduzir o material BiOBr sob a superfície do semiconductor FTO/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> houve um pequeno aumento na fotocorrente de 0,126 mA para 0,196 mA, equivalente a um aumento de 55 % em relação ao semiconductor FTO/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. A fotocorrente do FTO/BiOI@BiOBr é menor que a fotocorrente do semiconductor FTO/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Ao introduzir o material BiOI sob a superfície do FTO/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, houve um aumento na fotocorrente de 0,126 mA para 0,204 mA, marcando um aumento de 61,9 %, conforme observado na Figura 14A e 14B.

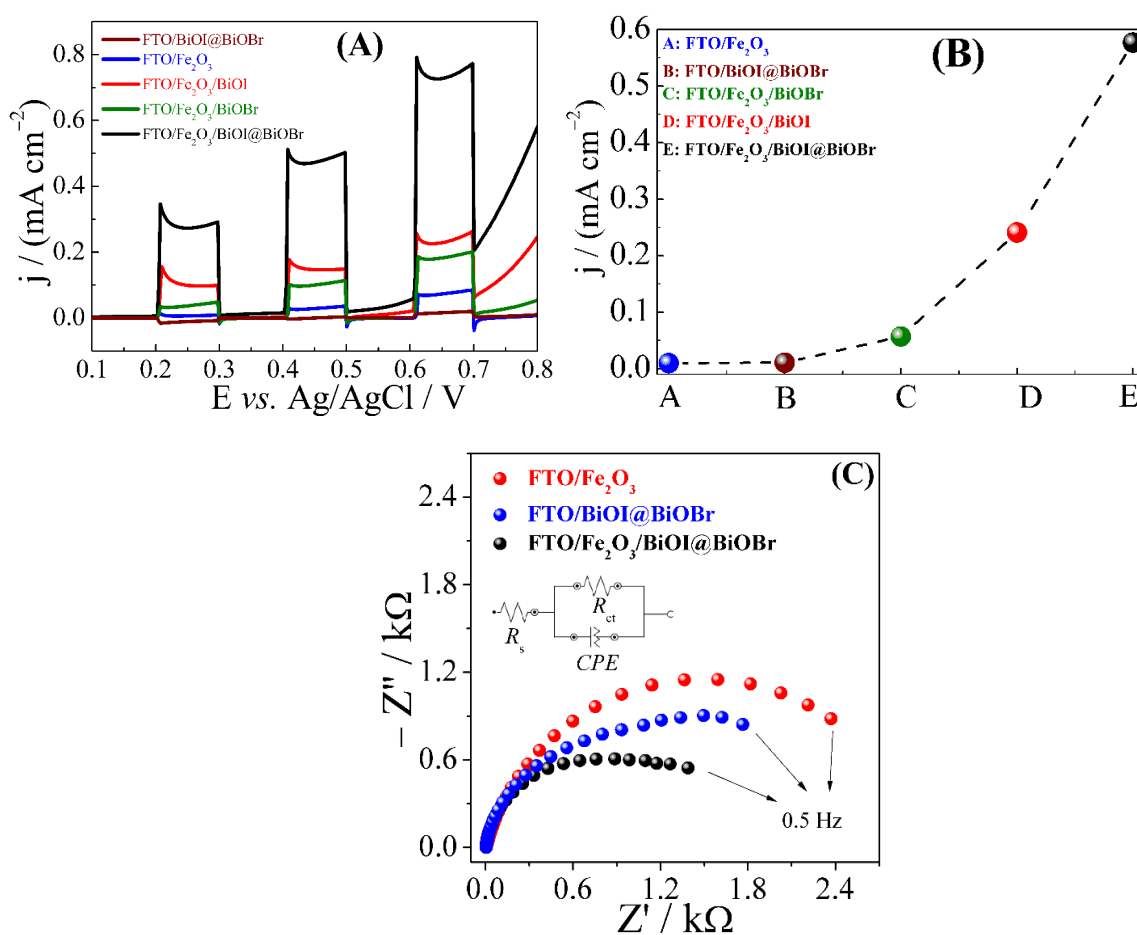


FIGURA 14 – (A) Voltametria de varredura linear para o filme FTO/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, FTO/BiOI@BiOBr, FTO/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/BiOBr, FTO/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/BiOI e FTO/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/BiOI@BiOBr em uma solução 0,10 mol L<sup>-1</sup> de Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> pH 6,0 usando um sistema automático on/off de iluminação (LED ciano), faixa de potencial de 0,10 a 0,80 V e  $\nu = 50 \text{ mVs}^{-1}$ . (B) Curva de tendência de variação de corrente coletada do sinal obtido em 0,80 V. (C) Medidas de ESI.

Além disso, quando os semicondutores BiOI e BiOBr (tipo p) foram adicionados à superfície do FTO/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/BiOI@BiOBr sintetizado de forma híbrida, houve um aumento ainda maior no ganho de fotocorrente do material em comparação aos semicondutores FTO/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/BiOI e FTO/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/BiOBr (>0,358 mA), marcando um aumento médio de aproximadamente 79,0 %. Nessa perspectiva, ao comparar o eletrodo FTO/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> com o eletrodo modificado de composição ternária (FTO/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/BiOI@BiOBr), houve um aumento de 184,1 % na resposta, a fotocorrente passou de 0,126 mA para 0,358 mA. Portanto, pode-se confirmar que o fotoanodo obtido é promissor para aplicações em sistemas foto-eletrocatalíticos. É importante saber que a influência da luz e de um circuito externo promove a transferência de carga que resulta em um incremento de fotocorrente que pode contribuir para a oxidação de moléculas orgânicas.

Com a finalidade de conformar a eficiência na transferência de carga dos materiais sintetizados foi realizado estudo de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS). Dessa forma, os fotoanodos FTO/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, FTO/BiOI@BiOBr e FTO/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/BiOI@BiOBr foram submetidos a condições de frequência variável para entender a resistência elétrica de cada superfície em contato com o eletrólito. Assim, nos diagramas de Nyquist apresentados na Figura 14C, é possível observar que quanto menor o raio (gráfico de  $Z'$  vs  $Z''$ ) menor a resistência à transferência de carga, o que estabelece uma relação proporcional ao reforço da separação e transporte muito mais rápido dos portadores de carga ( $h^+$  e  $e^-$ ) [124]. Neste caso, BiOI@BiOBr atua como um mediador de transferência de carga para que a estrutura Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> atue de forma mais eficaz na geração de espécies necessárias para aplicação ambiental.

Foram realizadas também medidas de Mott-Schottky, que foram úteis para confirmar as propriedades do material que estão relacionadas à separação e transferência de portadores de carga induzidos nos semicondutores estudados. Na Figura 15 são apresentadas as curvas de Mott-Schottky que são utilizadas para

determinar o tipo de carga e a densidade dos portadores semicondutores [125]. De acordo com as equações 10 e 11, é possível determinar o potencial de banda plana ( $E_{fb}$ ).

$$\frac{1}{C^2} = \frac{2}{e\epsilon_r\epsilon_0 N_d A^2} \left( E - E_{fb} - \frac{kT}{e} \right) \text{ semicondutor do tipo n} \quad \text{Eq. 10}$$

$$\frac{1}{C^2} = \frac{2}{e\epsilon_r\epsilon_0 N_a A^2} \left( E - E_{fb} + \frac{kT}{e} \right) \text{ semicondutor do tipo p} \quad \text{Eq. 11}$$

Alternativamente, equações 12 e 13 foram usados em conjunto com a inclinação da região linear do gráfico de Mott-Schottky para obter os valores de densidade de portadores de carga [54]:

$$N_d = \frac{2}{e\epsilon_r\epsilon_0 A^2} \frac{1}{\frac{d}{dE} \frac{1}{C^2}} \quad \text{Eq. 12}$$

$$N_a = \frac{2}{e\epsilon_r\epsilon_0 A^2} \frac{1}{\frac{d}{dE} \frac{1}{C^2}} \quad \text{Eq. 13}$$

Onde  $C$  é a capacitância diferencial da região de carga espacial ( $F$ ),  $e$  é a carga eletrônica ( $1,6 \times 10^{-19}$  C),  $\epsilon_r$  é a constante dielétrica do semicondutor,  $\epsilon_0$  é a permissividade do vácuo ( $F \text{ m}^{-1}$ ),  $A$  é a área de superfície da amostra ( $\text{cm}^2$ ),  $E$  é o potencial aplicado e  $E_{fb}$  é o potencial de banda plana (V),  $T$  é a temperatura absoluta (K),  $k$  é a constante de Boltzmann ( $1,38 \times 10^{-23} \text{ JK}^{-1}$ ),  $N_d$  é a densidade do doador ( $\text{cm}^{-3}$ ) e  $N_a$  é a densidade do aceitador ( $\text{cm}^{-3}$ ). O termo  $\frac{kT}{e}$ , sendo dependente da temperatura, pode ser negligenciado na equação porque geralmente é um termo pequeno.

Baseado em equações 10, 11, 12 e 13 e as inclinações dos gráficos apresentados em Figura 15A, 15B e 15C, foi possível estabelecer as características dos semicondutores do tipo n, do tipo p e da junção pn. Foi descoberto que o FTO/BiOI@BiOBr (inclinação =  $-3,29 \times 10^{13}$ ) é do tipo p; FTO/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (inclinação =

$1,74 \times 10^{13}$  é do tipo n, e para FTO/ $\text{Fe}_2\text{O}_3$ /BiOI@BiOBr (inclinação =  $6,20 \times 10^{11}$  e  $-1,41 \times 10^{12}$ ) é da junção pn. Além disso, os valores de  $E_{fb}$  para os semicondutores foram determinados pela extrapolação da região linear dos diagramas de Mott-Schottky, onde para FTO/ $\text{Fe}_2\text{O}_3$  foi aproximadamente  $-0,36$  V (banda de condução) e  $0,28$  para FTO/BiOI@BiOBr (banda de valência) vs. Ag/AgCl/KCl ( $0,17$  V e  $0,81$  vs. NHE).

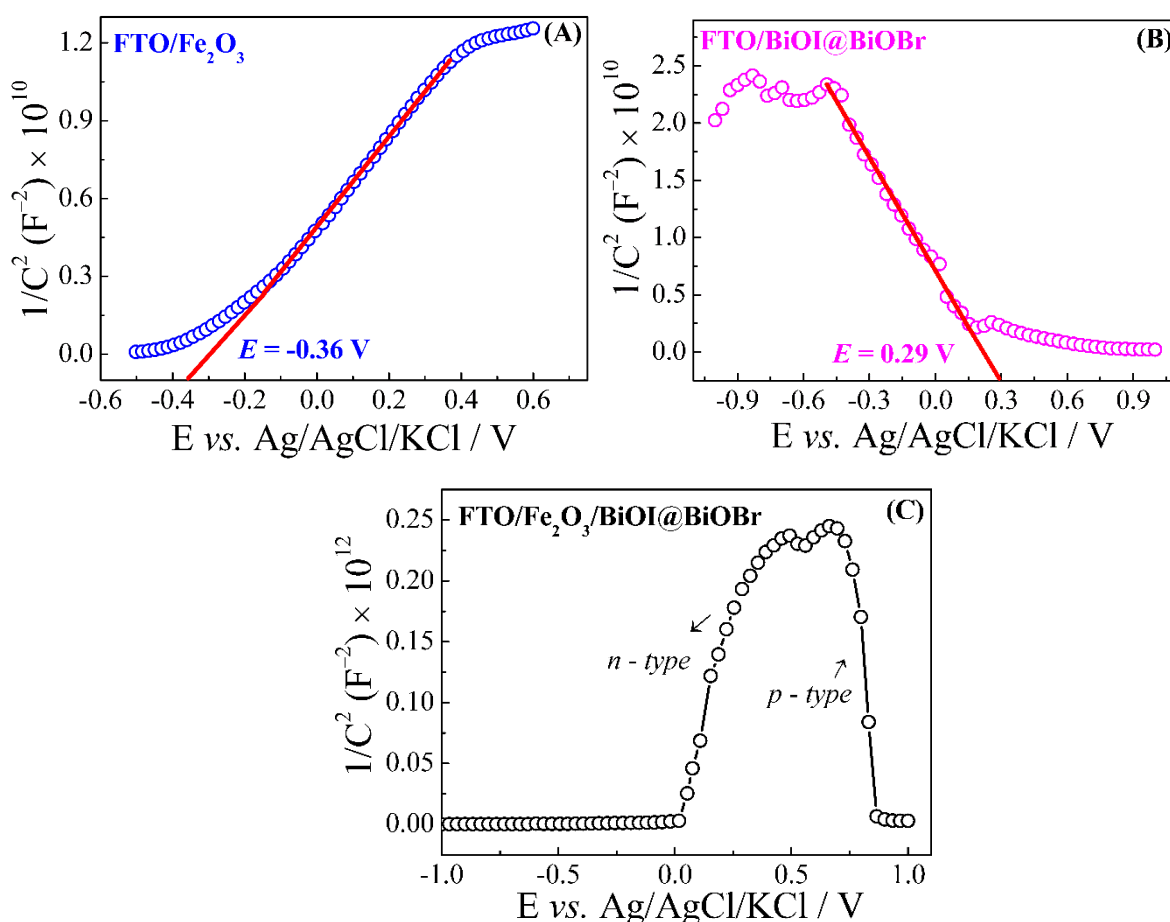


FIGURA 15 – Medidas de Mott-Schottky para os fotoanodos: (A) FTO/ $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ; (B) FTO/BiOI@BiOBr e (C) FTO/ $\text{Fe}_2\text{O}_3$ /BiOI@BiOBr.

Como os valores de potencial de banda plana são próximos ao potencial de banda de condução para um semiconductor do tipo n e próximos à banda de valência para um semiconductor do tipo p, ele pode determinar os potenciais de banda de

valência ( $E_{VB}$ ) e de banda de condução ( $E_{CB}$ ) para os materiais que formaram o fotoanodo. Usando a equação 14 [126-130], onde  $x$  é a eletronegatividade absoluta da hematita (5,87),  $E_e$  é a energia do elétron livre (4,5 vs. NHE),  $E_g$  é a banda proibida, é possível determinar o valor de  $E_{CV}$  para o material, que foi de aproximadamente 2,40 V, o que está de acordo com outros trabalhos já relatados na literatura [131]. Para FTO/BiOI@BiOBr, o valor potencial da banda de condução ( $E_{CB}$ ) foi determinado usando a equação 15, cujo valor era aproximadamente -2,08 V.

$$E_{VB} = x - E_e + 0.5E_g \quad \text{Eq. 14}$$

$$E_{CB} = E_{VB} - E_g \quad \text{Eq. 15}$$

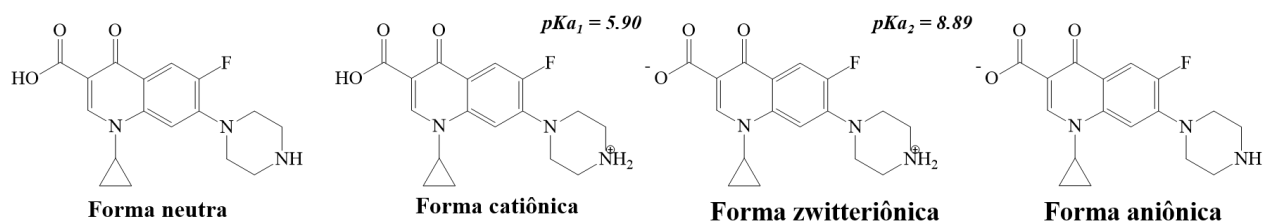
Além disso, a partir da correlação entre a inclinação da regressão linear, obtida a partir de gráficos de Figura 15A, 15B e 15C, e as equações de cálculo do portador de carga (equações 12 e 13), foi possível determinar a densidade de portadores. Os valores da densidade de portadores estimados para os fotoanodos foram:  $N_a = 9,80 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$  buracos para FTO/BiOI@BiOBr,  $N_d = 3,07 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$  elétrons para FTO/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, e  $4,67 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$  junção pn para FTO/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/BiOI@BiOBr.

Portanto, os materiais BiOI e BiOBr compartilham uma estrutura cristalina semelhante baseada em camadas bidimensionais, alternando com átomos de bismuto, oxigênio e iodo ou bismuto. Quando analisadas separadamente, as diferenças estruturais de BiOI e BiOBr podem influenciar a atividade fotocatalítica na degradação de moléculas orgânicas devido aos diferentes valores de *band gap* de cada semicondutor. No entanto, a combinação desses dois materiais promove heterojunções com propriedades diferentes, onde uma barreira de potencial é criada na interface dos materiais, a partir da qual a barreira de potencial pode afetar a distribuição do par elétron-buraco [132].

### 4.3. Otimização do mecanismo de degradação da ciprofloxacina

#### 4.3.1. Estudo de pH, potencial, concentração do eletrólito e fármaco

O valor de pH da solução pode afetar significativamente o processo de degradação de moléculas de antibióticos. No caso do CIP, vários estudos de remoção com valores de pH entre 3,0 e 9,0 foram relatados na literatura [133, 134] mostrando bom desempenho de queda de concentração. Esse fenômeno ocorre principalmente porque a molécula CIP existe como um composto zwitterion com valores de constante de dissociação ( $pK_{a1} = 5,90$  e  $pK_{a2} = 8,89$ ), como pode ser visto pela estrutura da molécula apresentada em Esquema 1.



**Esquema 1:** Estruturas química da molécula de ciprofloxacina.

Neste trabalho, todos os testes de otimização foram realizados durante 2 horas de foto-eletrocatalise, no qual três amostras foram coletadas e analisadas usando espectroscopia UV-vis: amostra 1 (antes da degradação), amostra 2 (após uma hora de foto-eletrocatalise) e amostra 3 (após duas horas de foto-eletrocatalise). O efeito do pH da solução de sulfato de sódio foi avaliado em pH 3,0, pH = 5,5 e pH = 8,5, conforme apresentado em Figura 16A.

É possível observar que para pH 3,0 houve uma diminuição na concentração de CIP de aproximadamente 9,3 % em 60 min. O oposto foi observado para a solução de pH 5,5 e 8,5, onde a taxa de decaimento foi aumentada em relação ao menor valor de pH. Foi observado em pH 5,5 que a taxa de decaimento em uma hora foi próxima

a 32,1 % e em duas horas equivalente a 52,2 %. Enquanto em pH equivalente a 8,5 houve uma taxa de degradação de 31,2 % na primeira hora e 36,5 % na segunda hora. Este resultado pode ser usado para definir o pH 5,5 como o melhor proposto para ser usado em outros estudos de degradação. Adicionalmente, o pH 5,5 pode favorecer uma maior taxa de remoção que pode ser característica do estado de protonação desta molécula nestas condições. Assim, esta condição ideal de pH pode estar ligada à protonação do grupo amina no anel piperazina, que é predominante quando o pH da solução está abaixo de 6,1[135].

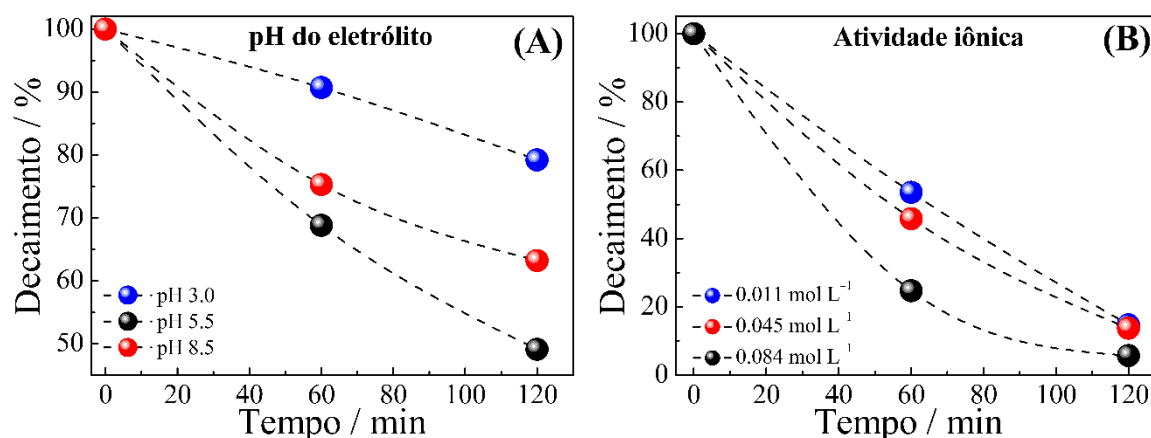


FIGURA 16 – Dados de absorvância do estudo de otimização da degradação de ciprofloxacina em (A) pH do eletrólito e (B) atividade iônica.

Outro parâmetro estudado foi o efeito da concentração do eletrólito no processo de degradação do CIP. A concentração do eletrólito de suporte também pode influenciar positivamente a degradação aumentando a condutividade da solução. De acordo com os gráficos apresentados na Figura 16B, é possível observar que a concentração do eletrólito permitiu uma maior taxa de decaimento quando esse parâmetro foi aumentado dez vezes (de 0,010 para 0,10 mol L<sup>-1</sup>), principalmente na primeira hora de degradação. Assim, para seleccionar o melhor resultado para corrigir nas próximas degradações, decidiu-se utilizar o eletrólito 0,10 mol L<sup>-1</sup>. Esse valor de concentração do eletrólito proporcionou a maior taxa de degradação em 60 min.

Mostrando que a maior a força iônica ( $\mu$ ) aumenta de acordo com a concentração analítica do sal (0,010, 0,050 e 0,10 mol L<sup>-1</sup>).

A força iônica foi calculada usando  $\mu = \frac{1}{2} \{ [2\text{Na}^+] \times (+1)^2 + [\text{SO}_4^{2-}] \times (-2)^2 = 0,030, 0,15 \text{ e } 0,30 \text{ mol L}^{-1}$ . Assim, as concentrações de sal foram transformadas em atividade equação 16 usando a expressão de Davies [136], na equação 17, os valores de atividade foram 0,011, 0,045 e 0,084 mol L<sup>-1</sup>. O aumento nas forças iônicas da solução leva a um aumento na condutividade da solução, o que pode maximizar a taxa de degradação.

$$\log \gamma_i = \frac{-AZ_i^2 \sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}} + 0.3I \quad \text{Eq.16}$$

$$a = C \cdot \gamma \quad \text{Eq.17}$$

Foi estudado o efeito da concentração de CIP na solução a ser degradada, conforme apresentado na Figura 17A. Neste estudo, foi possível observar que o fotoanodo apresentou resultados significativos na degradação do CIP em todas as concentrações avaliadas, demonstrando sua eficiência. No entanto, uma diminuição na concentração de CIP levou a uma maior porcentagem de decaimento durante a degradação. Utilizando uma concentração inicial de 50  $\mu\text{mol L}^{-1}$  o sistema atingiu uma taxa de degradação de 57,7 % após 1h e 81,8 % após 2h. Realizando o experimento de degradação com concentração de CIP em 30  $\mu\text{mol L}^{-1}$  a taxa de degradação foi de 94,3 %. Por fim, quando o experimento foi realizado com um experimento com concentração de CIP em 10  $\mu\text{mol L}^{-1}$  o decaimento máximo na concentração foi observado, ou seja, 96,4 %. Foi notada uma diferença de 2,1 % quando a concentração inicial do analito foi de 30 ou 10  $\mu\text{mol L}^{-1}$ . Devido à menor alteração, a de 30  $\mu\text{mol L}^{-1}$  foi escolhida como a melhor condição.

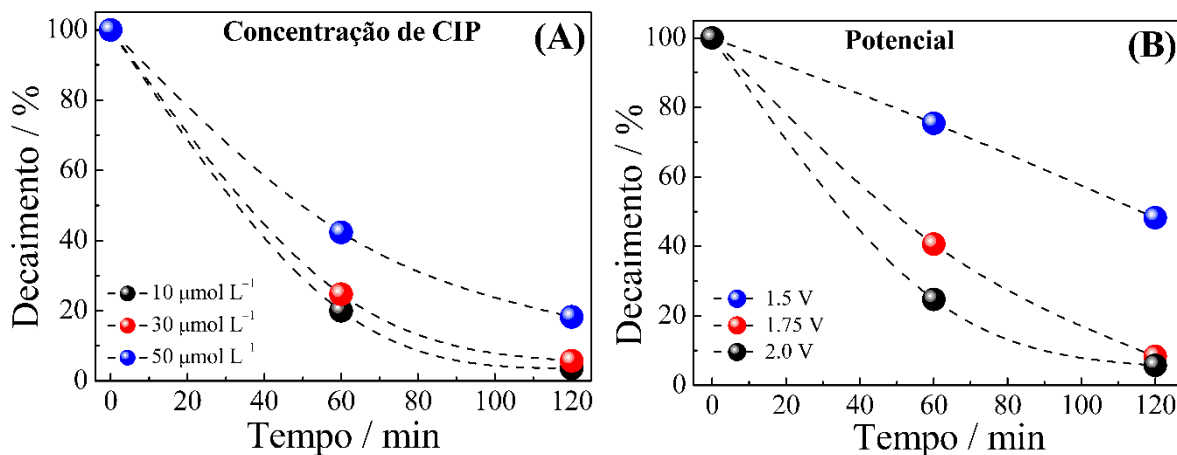


FIGURA 17 – Dados de absorvância do estudo de otimização da degradação de ciprofloxacina em (A) concentração de CIP e (B) potencial de trabalho.

Por fim, foi avaliado o efeito do potencial de trabalho sobre o decaimento da concentração do contaminante. Nessa perspectiva, foi possível observar que essa variável teve impacto positivo na foto-eletrodegradação de ciprofloxacina, conforme observado na Figura 17B. Aplicando um potencial de oxidação em +1,50 V, houve um decaimento de apenas 24,5 % na concentração de CIP após 1 hora atingindo 51,8 % em 2 horas. Entretanto, aplicando um valor de potencial em +2,00 V, observou-se que o sistema atingiu uma taxa de degradação de 90,0 % após 2h. Um comportamento semelhante ocorreu quando foi aplicado +1,75 V no fotoanodo. Nesta condição, ao final do experimento de degradação, foi observada uma diminuição de 91,7 % na concentração de CIP. Assim, a principal vantagem da aplicação de +2,00 V sobre +1,75 V é a taxa de decaimento em 60 min: 75,3 % e 59,4 %, respectivamente. Com estas observações na primeira hora, ao aplicar +2,00 V esta condição é 1,3 vezes maior que a condição em +1,75 V.

#### 4.3.2. Efeito sinérgico dos materiais

Após a obtenção dos resultados das variáveis que podem afetar o desempenho da degradação do fármaco, foi realizado um estudo para identificar o potencial efeito sinérgico que os materiais exercem quando são trabalhados como um material

compósito. Conforme mostrado na Figura 18, foi possível observar que o eletrodo contendo apenas hematita e o eletrodo com hematita modificada com óxido de brometo de bismuto apresentaram resultados semelhantes, pois a diferença na queda de concentração ao utilizar esses fotoanodos foi menor que 10,0 %. Ao contrário, o fotoanodo FTO/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/BiOI (79,8 %) apresentou maior eficiência de degradação quando comparado aos fotoanodos FTO/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (62,8 %) e FTO/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/BiOBr (53,6 %). Tais observações podem dar suporte à proposta de que compósitos binários podem apresentar maior eficiência nas características foto-eletrocatalíticas de degradação observadas. Adicionalmente, o contato ôhmico entre os dois semicondutores melhora a transferência eletrônica e pode promover mais espécies de caráter oxidativo no meio reacional que removem as moléculas orgânicas presentes.

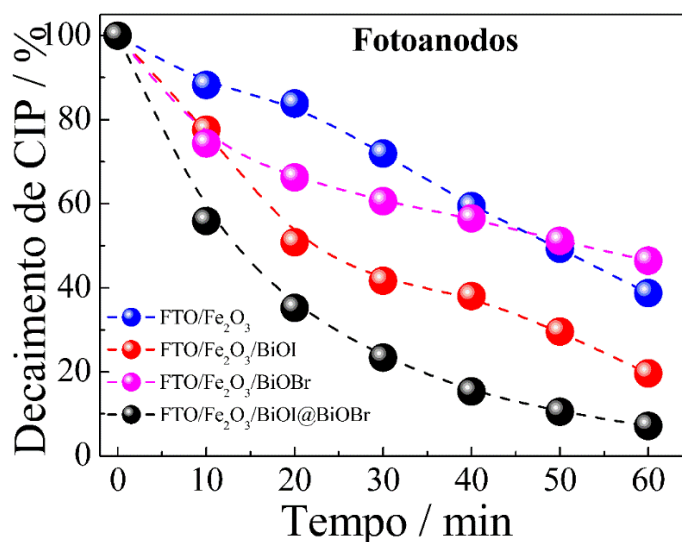


FIGURA 18 – Dados de absorvância do estudo de otimização da degradação para avaliar o efeito sinérgico dos materiais que compõem o fotoanodo.

Por fim, a composição fotoanodo ternária (FTO/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/BiOI@BiOBr) mostrou-se o melhor material para ser utilizado nesta aplicação (89,5 %). Este fotoanodo promoveu um aumento de 1,43 vezes em relação ao eletrodo FTO/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Para esta afirmação, após uma hora de degradação e utilizando uma concentração inicial de CIP de  $30 \mu\text{mol L}^{-1}$ , os valores de concentração final obtidos foram:  $13,8 \mu\text{mol L}^{-1}$  para FTO/ $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $11,1 \mu\text{mol L}^{-1}$  para FTO/ $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{BiOBr}$ ,  $6,2 \mu\text{mol L}^{-1}$  para FTO/ $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{BiOI}$  e  $3,6 \mu\text{mol L}^{-1}$  para FTO/ $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{BiOI}@\text{BiOBr}$ .

#### 4.3.3. Considerações sobre o efeito matriz

Sabendo que o ácido húmico (HA) faz parte de moléculas complexas naturais presentes em diversos compartimentos ambientais, como solo e águas superficiais; assim como o bicarbonato, existem concentrações consideráveis deste composto no ambiente, faz-se necessário verificar a influência destes compostos na atividade fotoeletrocatalítica do FTO/ $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{BiOI}@\text{BiOBr}$  na remoção de ciprofloxacina.

Ao avaliar a presença de HA em três concentrações diferentes:  $1,0 \text{ mg L}^{-1}$ ;  $2,0 \text{ mg L}^{-1}$  e  $5,0 \text{ mg L}^{-1}$ , é possível observar que a atividade do fotoanodo FTO/ $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{BiOI}@\text{BiOBr}$  é rapidamente afetada, como apresentado na Figura 18. A menor concentração de HA causa uma inibição catalítica do eletrodo de aproximadamente 39,2 %, enquanto a maior quantidade do composto na célula contribui para uma desaceleração da degradação em 53,5 %, como mostrado na Figura 19A. Este resultado sugere que o ácido húmico é um potencial interferente para a degradação do CIP, pois pode competir por espécies reativas de oxigênio e fótons, dificultando a remoção de antibióticos [124].

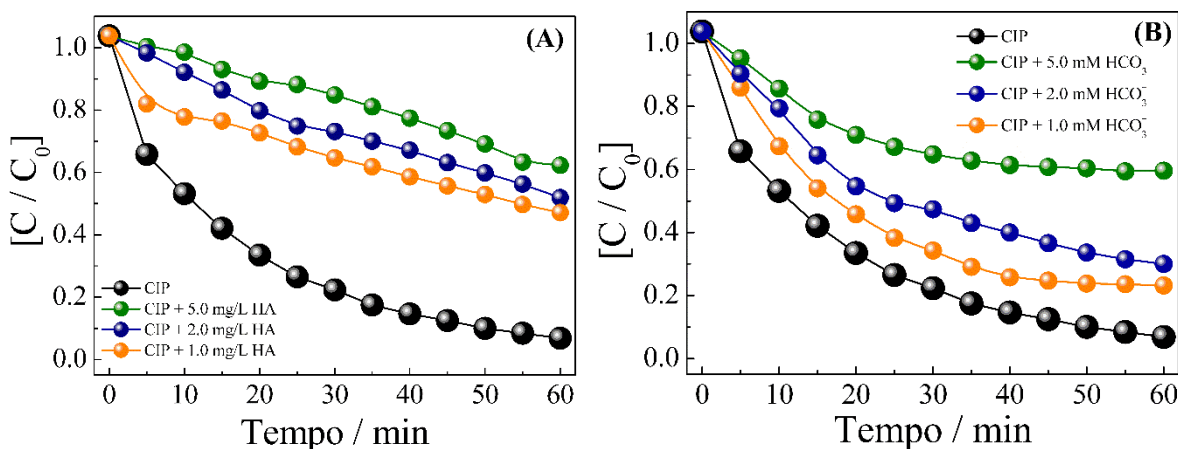


FIGURA 19 – Dados de decaimento da concentração de CIP na presença (A) de ácido húmico e (B) do íon carbonato.

Por outro lado, quando o bicarbonato foi introduzido no sistema de degradação, observou-se que também houve interferência. Neste teste, foi estudada a influência de três concentrações:  $0,50 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ ,  $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$  e  $5,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ . A baixa quantidade de bicarbonato não apresentou alta inibição catalítica (28,9 %), enquanto a maior quantidade de bicarbonato fez com que a degradação do CIP fosse mais lenta (42,5 %, Figura 19B). Este resultado mostra que o bicarbonato interfere menos na degradação do que o ácido húmico, o que pode ser atribuído ao fato de que a composição orgânica do meio pode competir com espécies oxidantes inibitórias.

#### 4.4. Vias e mecanismo de degradação da ciprofloxacina

##### 4.4.1. Degradação de CIP: fotoanodos $\text{FTO}/\text{Fe}_2\text{O}_3$ e $\text{FTO}/\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{BiOI}@/\text{BiOBr}$

Para este conjunto de experimentos, a degradação fotoeletroquímica foi realizada usando o fotoanodo  $\text{FTO}/\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{BiOI}@/\text{BiOBr}$  comparado com a resposta do fotoanodo  $\text{FTO}/\text{Fe}_2\text{O}_3$ . Assim, durante toda a 1 hora de degradação, alíquotas foram retiradas a cada 5 minutos, e as concentrações de CIP foram monitoradas usando UV-vis. Conforme apresentado na Figura 20A, a aplicabilidade do fotoanodo

FTO/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> na degradação de fármacos, apresentou uma ligeira taxa de decaimento, especialmente nos minutos iniciais. Após 20 minutos, foi observado um aumento na taxa de degradação.

Foi observado que durante a degradação, até 15 minutos de eletrólise, houve uma diminuição relativamente baixa (3,90 %), enquanto ao final de uma hora, houve uma queda de 57,3 % no sinal analítico (Figuras 20A 20C). Este apresentou um valor de constante cinética em torno de  $1,74 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$ , o que corresponde a uma meia-vida próxima a 39,8 min. Portanto, embora a hematita seja considerada um material com pouca responsividade a este tipo de aplicação quando submetida a condições energeticamente favoráveis é possível promover reações plausíveis de transferência de elétrons para oxidar moléculas, como neste trabalho, que conseguiu reduzir quase pela metade o valor proposto de concentração de CIP.

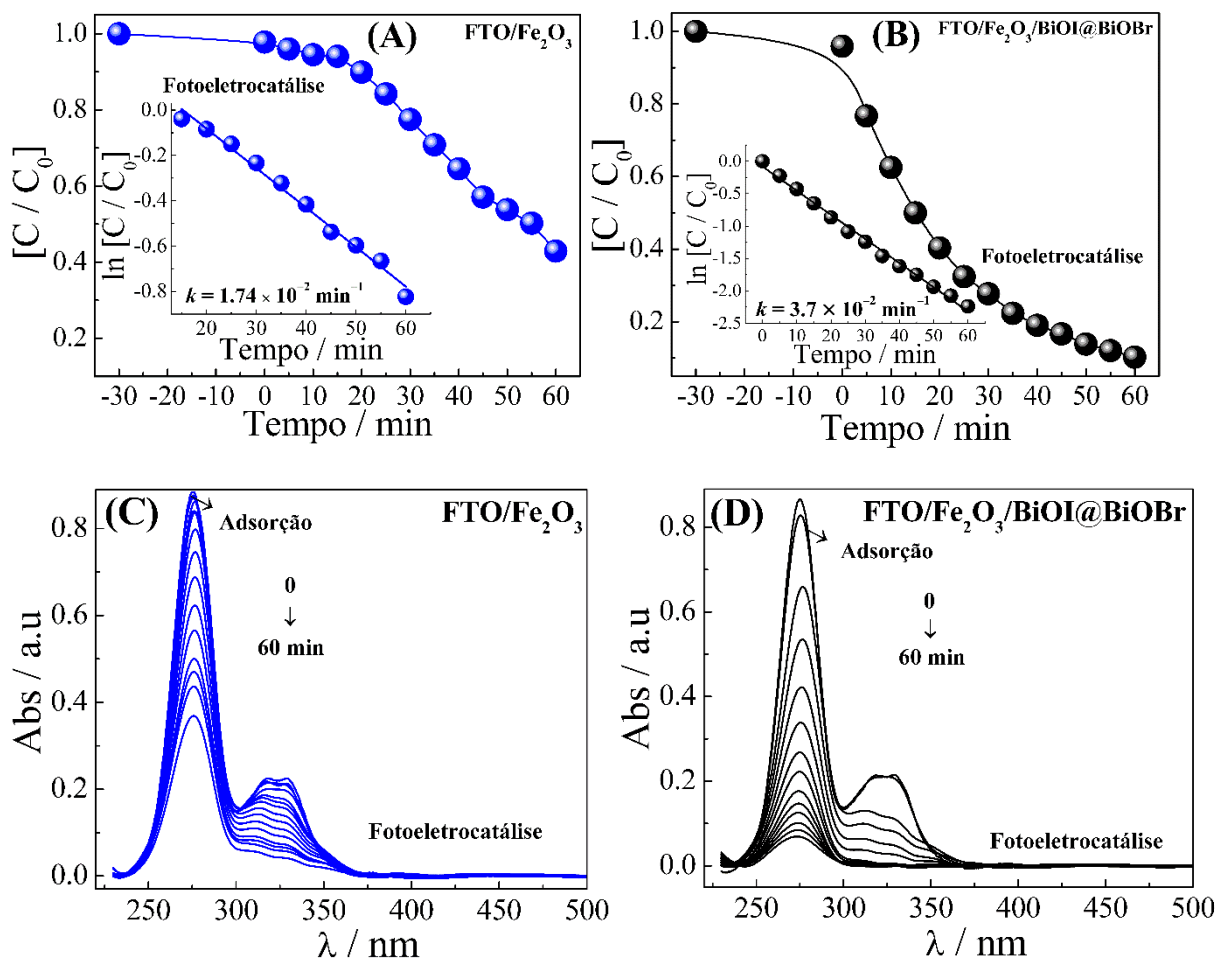


FIGURA 20 – Espectros de UV-vis do decaimento de  $30 \mu\text{mol L}^{-1}$  de CIP pelo método de fotoeletrocatalise usando os fotoânodos (A) e (C) FTO/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e (B) e (D) FTO/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/BiOI@BiOBr sob irradiação ultravioleta e aplicação de 2,0 V por 1 hora. Gráficos internos: determinação da constante cinética de pseudo primeira ordem.

Por outro lado, a degradação de ciprofloxacina com o fotoanodo modificado com oxi-iodeto e brometo de oxi-bismuto (FTO/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/BiOI@BiOBr) promoveu uma maior taxa de degradação, ao contrário do que foi observado na degradação anterior. Nos tempos iniciais, houve uma taxa de decaimento muito mais rápida do que nos últimos minutos. Assim, até 30 min de foto-eletrocatalise houve uma diminuição de aproximadamente 73,2 % na concentração do fármaco, enquanto nos 30 minutos finais, houve uma diminuição na taxa de degradação, mas ao final de 60 minutos, totalizou 92,9 % (Figuras 20B e 20D). Este resultado permitiu estimar um

valor da constante cinética em torno de  $3,72 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$ , o que corresponde a uma meia-vida em torno de 18,6 min. Assim, o decaimento de ciprofloxacina foi 2,14 vezes mais rápido quando o eletrodo modificado foi utilizado em comparação ao eletrodo FTO/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, sendo considerado eficiente para remoção de ciprofloxacina de matrizes aquosas. Vale ressaltar que todos os experimentos de degradação foram iniciados após 30 minutos de agitação magnética no escuro, considerando a proporção de adsorção de ciprofloxacina na superfície do semicondutor, que é mínima.

#### *4.4.2. Estabilidade do fotoânodo FTO/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/BiOI@BiOBr*

Foram realizados experimentos consecutivos de degradação da molécula de ciprofloxacina, com a finalidade de demonstrar a estabilidade do compósito do fotoânodo FTO/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/BiOI@BiOBr. Para isso, a primeira degradação foi realizada nas condições otimizadas anteriormente e após a primeira degradação, mais quatro degradações sucessivas foram realizadas com o mesmo fotoânodo, como apresentado na Figura 21.

Os experimentos de degradação foram realizados sem submeter o fotoânodo a nenhuma etapa de pré-tratamento após o primeiro uso, onde a única condição para reutilização foi a lavagem do reator. Após o eletrodo ser submetido a essa bateria de experimentos, observou-se que a atividade do material foi afetada em uma média de 10,9 %. Também foi visto que a primeira degradação apresentou uma taxa de decaimento em torno de 92,1 %, enquanto a segunda, terceira, quarta e quinta degradação totalizaram 83,4 %, 81,1 %, 75,4 % e 73,5 %, respectivamente. Portanto, podemos ver que o fotoânodo apresenta boa estabilidade a processos de corrosão óptica ou eletroquímica e pode ser utilizado para o tratamento de efluentes por um longo período.

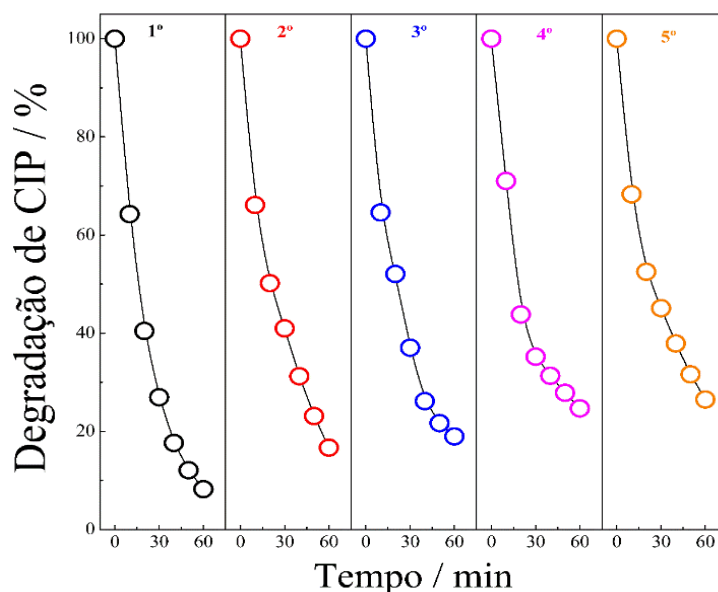


FIGURA 21 – Taxa de decaimento do CIP usando um eletrodo FTO/ $\text{Fe}_2\text{O}_3$ /BiOI@BiOBr em cinco degradações consecutivas sem nenhuma etapa de tratamento de fotoanodo, apenas lavagem do sistema e utilização de eletrólito e solução padrão de CIP recém preparadas.

Como resultado, nenhuma alteração do material devido à mudança de cor foi fisicamente observada, mesmo quando o eletrodo foi submetido a estágios sucessivos de radiação e potencial aplicação. Para confirmar instrumentalmente, o material FTO/ $\text{Fe}_2\text{O}_3$ /BiOI@BiOBr foi caracterizado por MEV e  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ /BiOI@BiOBr foi removido da superfície do FTO para caracterizar por XRD, como apresentado na Figura 22 e 23.

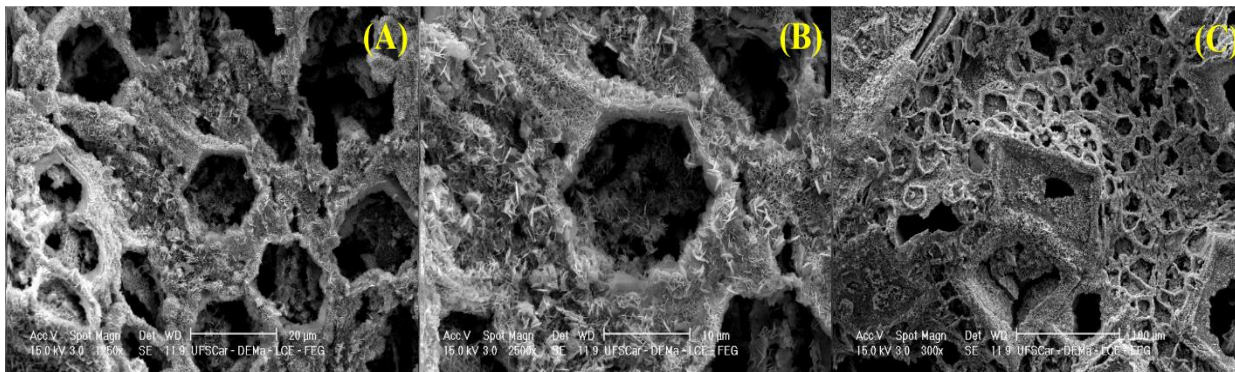


FIGURA 22 – Imagens de MEV para o fotoanodo FTO/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/BiOI@BiOBr reciclado. Em (A) 100 μm, (B) 20 μm e (C) 10 μm.

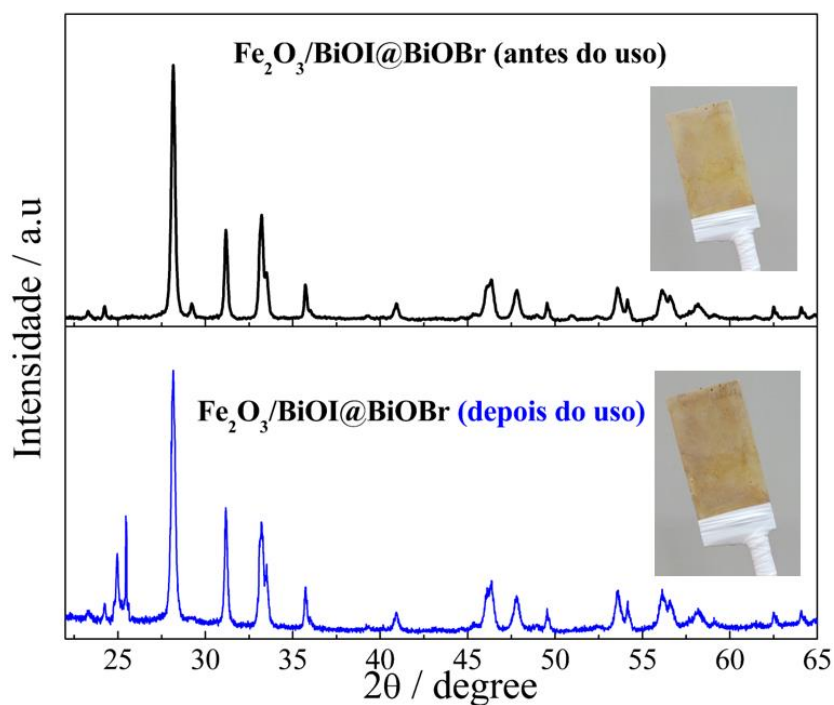


FIGURA 23 – Padrões de XRD para o fotoanodo reciclado Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/BiOI@BiOBr.

Morfologicamente, o material manteve o mesmo padrão geométrico da amostra pura, mostrando alta estabilidade superficial do composto, conforme observado na Figura 22. Na caracterização estrutural (Figura 23), é possível observar que houve a introdução de dois sinais de difração entre 24 e 25 ( $2\theta$ ) que podem ser característicos de impurezas relacionadas à solução, como o sulfato de sódio presente no meio ou até mesmo a presença de estanho, uma vez que o filme foi retirado da

superfície do FTO por raspagem. A cristalinidade do material se manteve estável durante o processo catalítico, pois os principais sinais de ambos os materiais foram detectados.

#### 4.4.3. Degradação de CIP: Fotocatálise e Eletrocatalise

Após avaliar a aplicabilidade do fotoanodo FTO/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/BiOI@BiOBr para degradação fotoeletroquímica da molécula de CIP, foram realizados estudos adicionais de remoção do antibiótico sob condições idênticas, variando o uso da radiação luminosa e o potencial aplicado separadamente. A Figura 24A e 24B mostra os resultados para eletrocatalise (EC) e fotocatalise (PC), respectivamente. Observa-se que, para EC, houve uma menor taxa de decaimento de 8,73 % em comparação à PC, que alcançou 24,2 %.

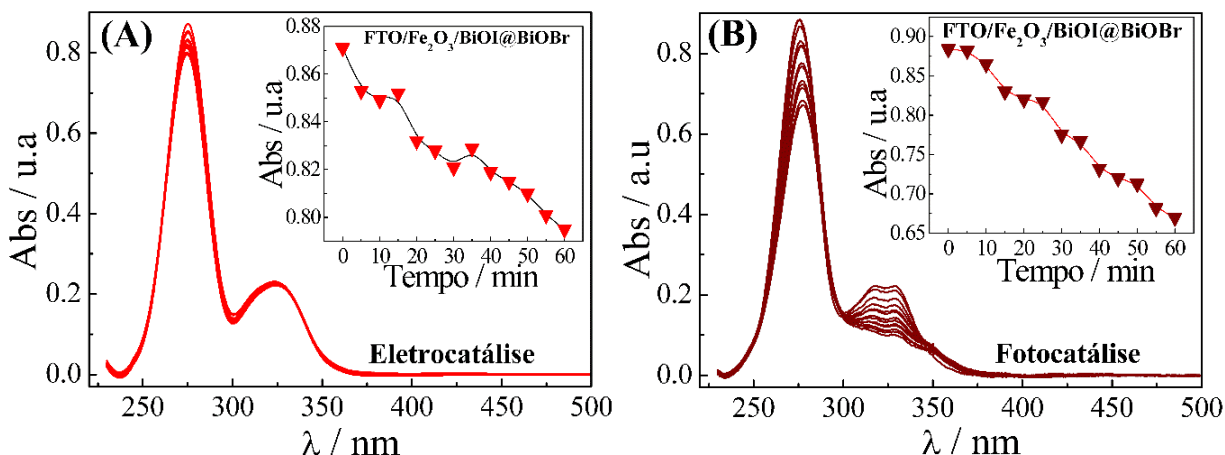


FIGURA 24 – Espectros UV-vis de decaimento de CIP de 30  $\mu\text{mol L}^{-1}$  usando o fotoânodo FTO/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/BiOI@BiOBr por (A) eletrocatalise e (B) fotocatalise.

Esses métodos apresentam menor eficiência energética em relação à PEC, devido à possibilidade de recombinação das espécies geradas durante o processo de oxidação, o que dificulta a transferência de radicais. Adicionalmente, essas espécies radicalares podem interagir com os sítios catalíticos da molécula orgânica contida no meio, reduzindo a eficiência da reação. Portanto, a combinação da radiação com a

polarização do eletrodo no método PEC promove uma maior eficiência, otimizando o processo e reduzindo o tempo necessário para a decomposição de CIP.

#### 4.4.4. Degradação de CIP: Mineralização e consumo de energia

Para avaliar o poder de mineralização de CIP nos métodos PEC, PC e EC usando os fotoanodos  $\text{FTO}/\text{Fe}_2\text{O}_3$  e  $\text{FTO}/\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{BiOI}@/\text{BiOBr}$ , foi realizada análise do carbono orgânico total (TOC). Essa análise foi conduzida comparando as concentrações iniciais e finais de TOC após a aplicação de cada método, conforme apresentado na Figura 25A.

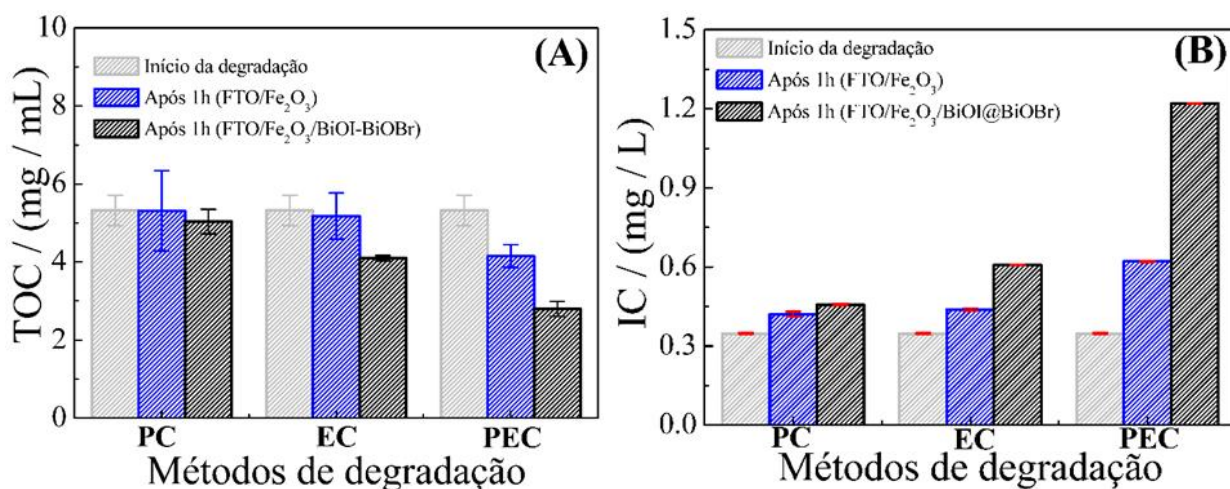


FIGURA 25 – (A) Dados de TOC e (B) IC para amostras iniciais e finais de degradações por fotocatalise (PC), electrocatalise (EC) e foto-electrocatalise (PEC) usando fotoanodos  $\text{FTO}/\text{Fe}_2\text{O}_3$  e  $\text{FTO}/\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{BiOI}@/\text{BiOBr}$ .

Os dados da análise do carbono orgânico total (TOC) foram organizados em colunas distintas para facilitar a comparação. A coluna cinza apresenta os dados de carbono antes do início da degradação. A coluna azul mostra a concentração de carbono após 1 hora de degradação utilizando o fotoanodo  $\text{FTO}/\text{Fe}_2\text{O}_3$ , enquanto a coluna preta representa os dados obtidos após 1 hora de degradação usando o fotoanodo  $\text{FTO}/\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{BiOI}@/\text{BiOBr}$  para os métodos de fotocatalise (PC), electrocatalise (EC) e foto-electrocatalise (PEC), respectivamente.

Para as amostras catalisadas por FTO/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, as taxas de mineralização por PC, EC e PEC foram de 0,21 %, 2,70 % e 21,96 %, respectivamente. Com isso, esses resultados demonstram que o efeito sinérgico entre a radiação ultravioleta e aplicação de potencial elétrico contribuiu de forma significativa para a transformação da matéria orgânica no meio. Em contrapartida, ao utilizar o fotoânodo modificado FTO/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/BiOI@BiOBr, as taxas de mineralização por PC, EC e PEC foram de aproximadamente 5,38 %, 22,97 % e 52,59 %, respectivamente. Esses dados evidenciam que o fotoânodo modificado, além de aumentar a taxa de remoção da ciprofloxacina, foi capaz de promover a mineralização de quase metade da matéria orgânica em inorgânica (CO<sub>2</sub>) em apenas 1 hora. Essa maior eficiência está diretamente relacionada à maior concentração de carbono inorgânico (CI) no meio, sendo o maior valor registrado para o FTO/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/BiOI@BiOBr utilizando a técnica PEC (Figura 25B).

Considerando o custo operacional da energia elétrica necessária para implementar métodos avançados de oxidação, é necessário avaliar o consumo energético associado à fotoeletrocatalise. Figuras de mérito padrão já foram estabelecidas em literatura para comparar o consumo de energia, independentemente da natureza da tecnologia utilizada [137]. Nesse contexto, a energia elétrica por ordem ( $E_{EO} = \text{kWh m}^{-3} \text{ ordem}^{-1}$ ) é uma métrica amplamente utilizada, que indica a quantidade de energia elétrica em quilowatts/hora necessária para degradar uma molécula orgânica (nesta tese, ciprofloxacina) por uma ordem de grandeza em um volume unitário (m<sup>3</sup>) para reações com perfis cinéticos de primeira ordem, conforme mostrado na Equação 18:

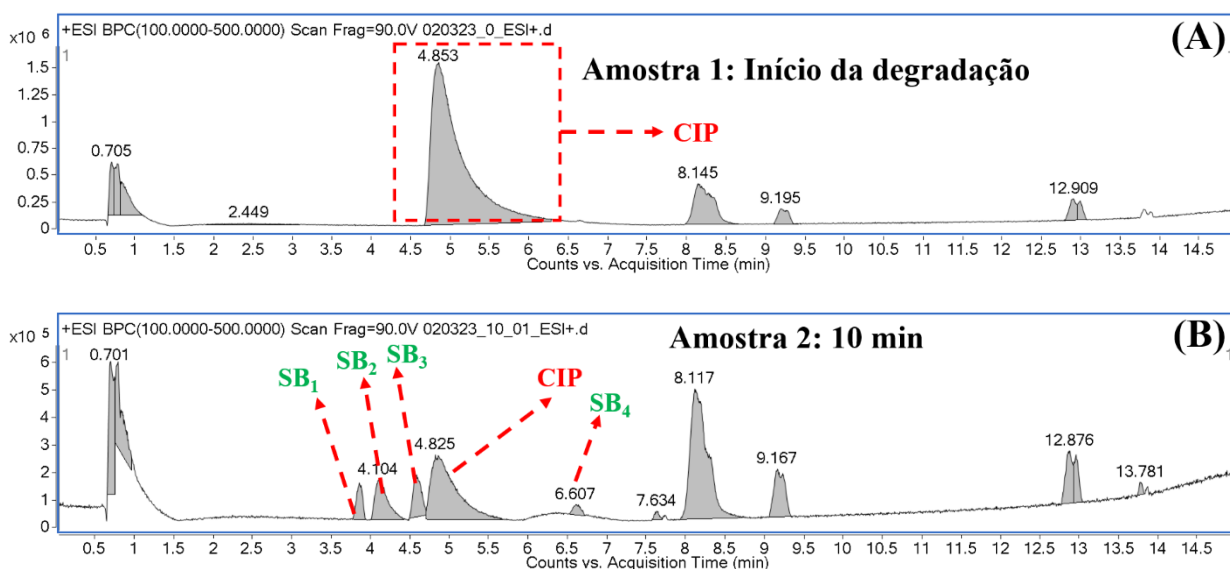
$$E_{EO} = \frac{P \times t \times 1000}{V \times \log \frac{C_i}{C_f}} \quad \text{Eq. 18}$$

Onde  $P$  representa a potência nominal (kW), que é obtida pela soma da potência da lâmpada utilizada e do equipamento (potenciostato),  $t$  é o tempo de degradação,  $V$  é

o volume do sistema (L), e  $C_i$  e  $C_f$  ( $\text{mg L}^{-1}$ ) representam às concentrações de CIP no início e no final do tratamento. Com base nesses parâmetros, o consumo de energia elétrica por ordem (EEO) para o método de PEC foi calculado em  $20,2 \text{ kW h}^{-1} \text{ m}^{-3} \text{ ordem}^{-1}$  utilizando o fotoânodo  $\text{FTO/Fe}_2\text{O}_3/\text{BiOI@BiOBr}$  e em  $60,9 \text{ kW h}^{-1} \text{ m}^{-3} \text{ ordem}^{-1}$  para o fotoânodo  $\text{FTO/Fe}_2\text{O}_3$ . Os consumos energéticos para os métodos desacoplados (PC e EC) não foram calculados, pois a mineralização de CIP nesses casos foi inferior a 50 %.

#### 4.4.5. Determinação de subprodutos de CIP e vias de degradação

Com o objetivo de explorar as etapas envolvidas na degradação fotoeletroquímica do ciprofloxacina, foi realizada a análise por UHPLC-Q-ToF-MS. As amostras foram coletadas em diferentes tempos: no tempo zero (antes de iniciar a catálise) e após 10, 20, 30, 40, 50 e 60 min. Essas amostras foram avaliadas para identificar os compostos intermediários formados durante o processo de degradação. Assim, quatorze produtos de degradação foram detectados, com a maioria sendo formada nos primeiros 10 minutos de aplicação do processo de degradação, como evidenciado pelos cromatogramas de pico base apresentados na Figura 26 (A-G).



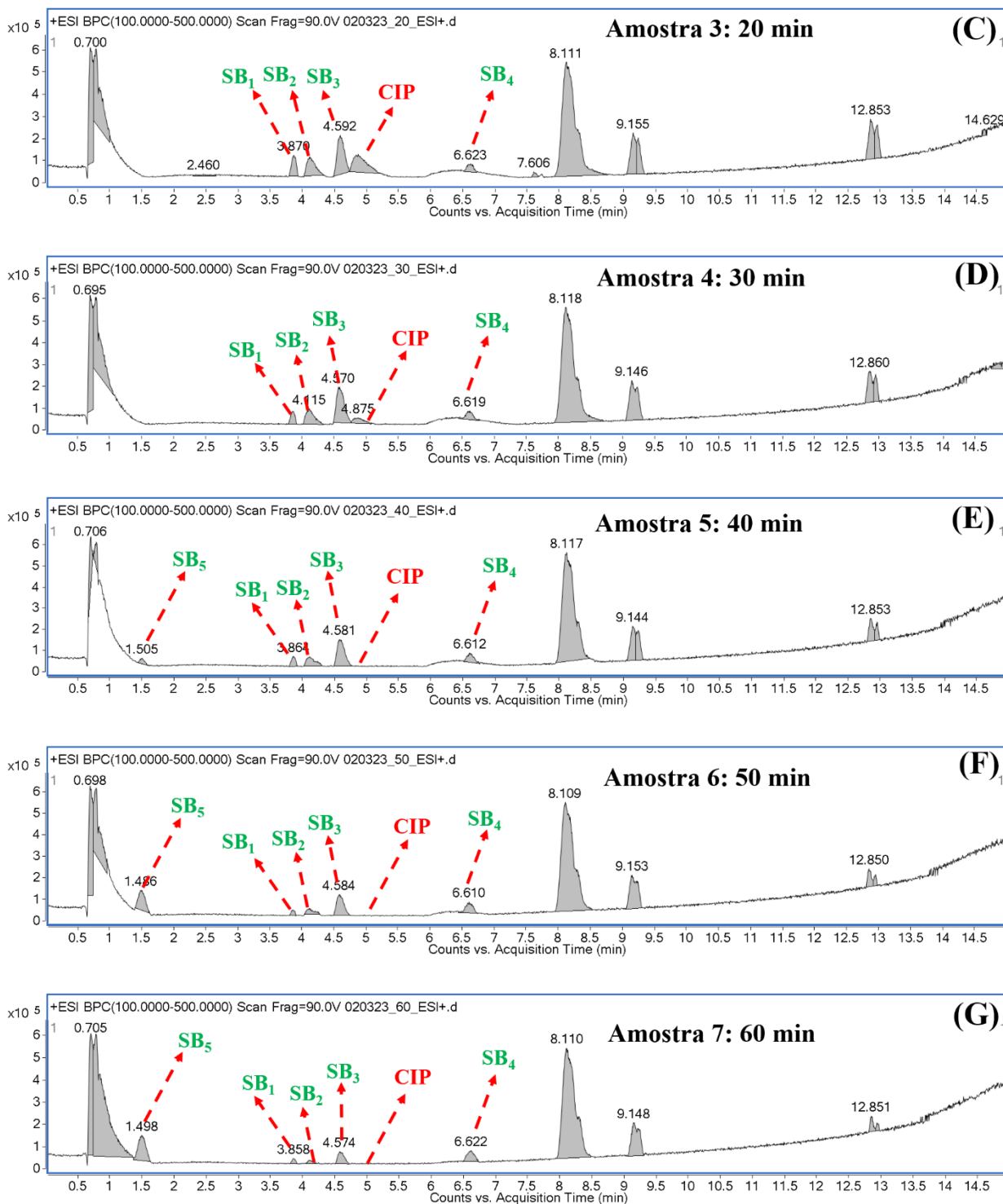


FIGURA 26 – Cromatogramas de pico base para CIP por UHPLC-QToF-MS: (A) antes da degradação e após (B) 10 min; (C) 20 min; (D) 30 min; (E) 40 min; (F) 50 min e (G) 60 min.

A alíquota coletada no tempo zero apresentou pico no tempo retenção (RT) em 4,85 min, que corresponde ao  $m/z = 332$  da ciprofloxacina. Esse resultado foi confirmado pelo espectro MS de varredura completa (*full scan*), como mostrado na Figura 27B, que revelou a presença de CIP antes de iniciar a reação. O cromatograma de pico base correspondente está ilustrado na Figura 27A, enquanto o espectro MS/MS, utilizado para confirmar a estrutura molecular do íon 332, está apresentado na Figura 27C. Adicionalmente, o comportamento do íon durante o processo fotoeletrocatalítico foi analisado e é mostrado na Figura 27D.

Após 10 minutos de degradação, foram detectados subprodutos principais que indicam o decaimento da molécula original de CIP. Os subprodutos observados incluem:  $m/z = 300$  (SB1/Produto J, apresentado na Figura 28) com RT = 3,38 min,  $m/z = 330$  (SB2/Produto A, apresentado na Figura 29) com RT = 4,14 min,  $m/z = 346$  (SB3/Produto B, apresentado na Figura 30) com RT = 4,61 min, e  $m/z = 316$  (SB4/Produto F, apresentado na Figura 31) com RT = 6,43 min. Esses picos cromatográficos refletem as transformações moleculares ocorridas durante os primeiros 10 minutos de reação e correspondem a subprodutos intermediários formados no processo de degradação fotoeletrocatalítica.

Ao observar a presença do íon  $m/z = 300$  na Figura 28D, verifica-se que ele começa a ser formado aos 10 minutos de reação e é progressivamente decomposto ao longo do processo. Esse comportamento reflete sua instabilidade e rápida transformação em outros subprodutos. Na Figura 29D, o íon  $m/z = 330$  também mostra um padrão similar de decomposição, com formação inicial aos 10 minutos e diminuição gradual à medida que o processo avança, indicando que ele é intermediário na sequência de degradação.

Já na Figura 30D, o íon  $m/z = 346$  apresenta um comportamento estável durante os primeiros 30 minutos, mas sua quantidade diminui significativamente aos 60 minutos, quando uma quantidade relativamente menor é observada. Esse

comportamento é semelhante ao íon  $m/z = 316$ , destacado na Figura 31D, que também, mostra estabilidade inicial antes de começar a se decompor.

Por fim, a partir de 40 minutos, observa-se a formação de uma banda cromatográfica que aumenta de intensidade até os 60 minutos, caracterizando o íon  $m/z = 268$  (SB5/Produto N, apresentado na Figura 32), com  $RT = 4,30$  min. Diferentemente dos outros subprodutos, esse íon se forma progressivamente ao longo do tempo, sugerindo que ele é um produto final ou de longa duração no processo de degradação. Diante disso, apresenta-se a sequência de figuras da Figura 27 à Figura 32, que ilustram os perfis cromatográficos para a ciprofloxacina e seus subprodutos ao longo do processo de degradação. Além desses subprodutos detectados, a Tabela 2 apresenta todos os produtos de degradação, incluindo aqueles que, embora não apresentem bandas cromatográficas significativas, estão presentes na amostra e podem desempenhar um papel importante no mecanismo de degradação.

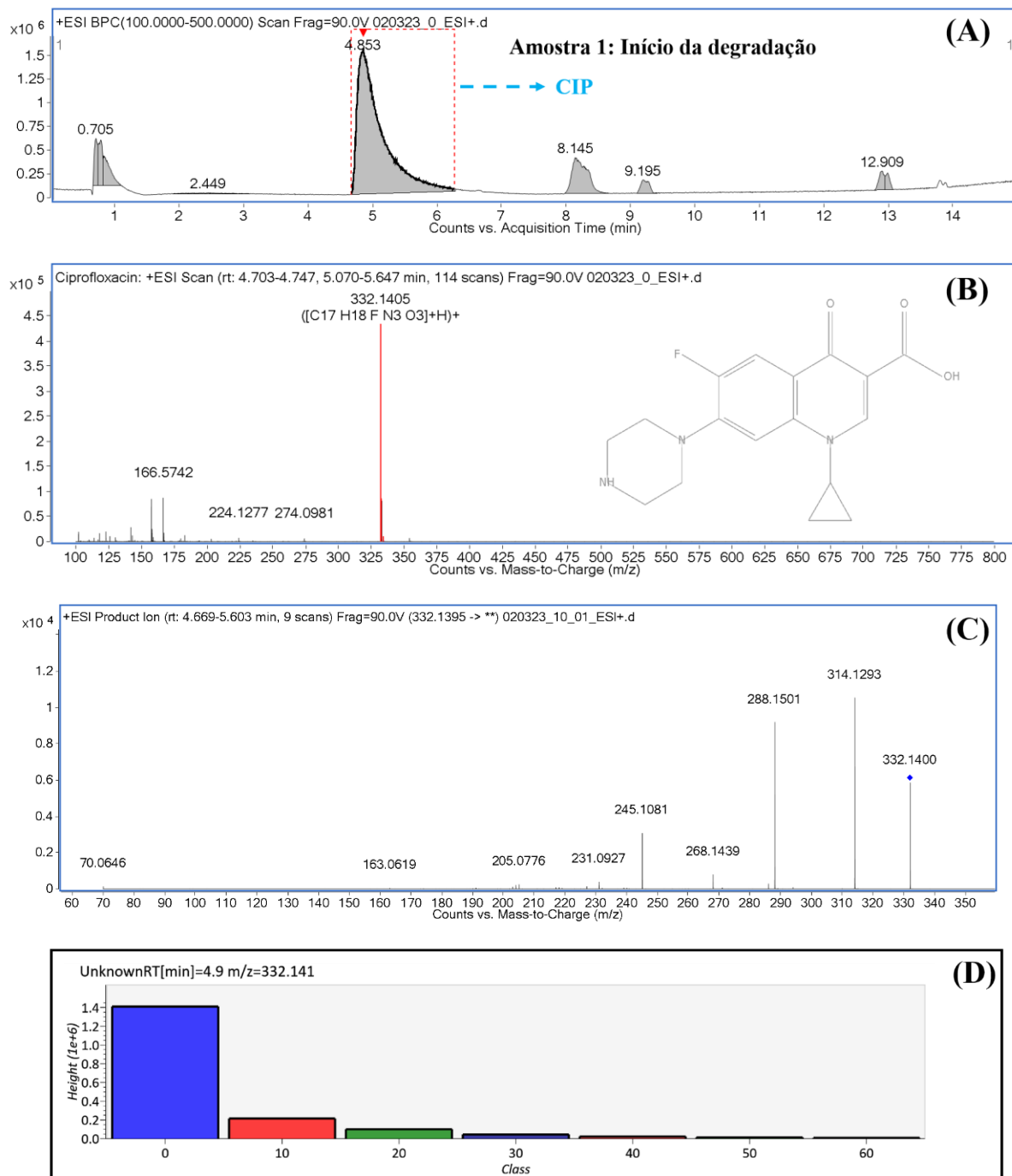


FIGURA 27 – Perfis cromatográficos obtidos para ciprofloxacina (CIP) por UHPLC-QToF-MS antes do início da degradação em (A) cromatograma de pico base de 0 a 15 minutos de varredura; (B) varredura de MS de espectro total para CIP; (C) espectro de MS/MS referente ao íon 332 e (D) comportamento do íon durante o processo fotoeletrocatalítico.

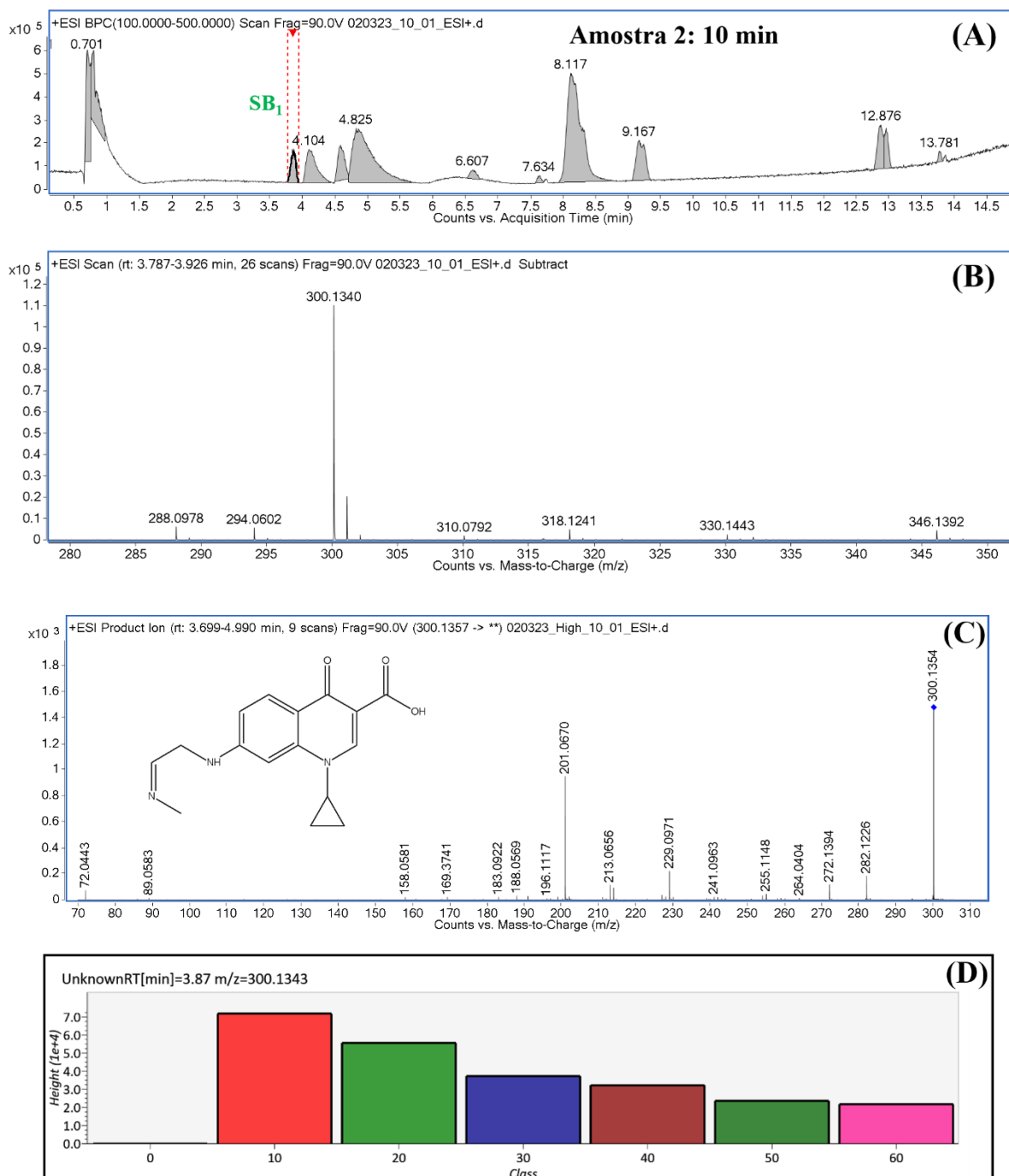


FIGURA 28 – Perfis cromatográficos obtidos para ciprofloxacina (CIP) por UHPLC-QToF MS após 10 minutos de degradação em (A) cromatograma de pico base de 0 a 15 minutos de varredura; (B) varredura de MS de espectro total para SB1; (C) espectro de MS/MS referente ao íon 300 e (D) comportamento do íon durante o processo fotoeletrocatalítico.

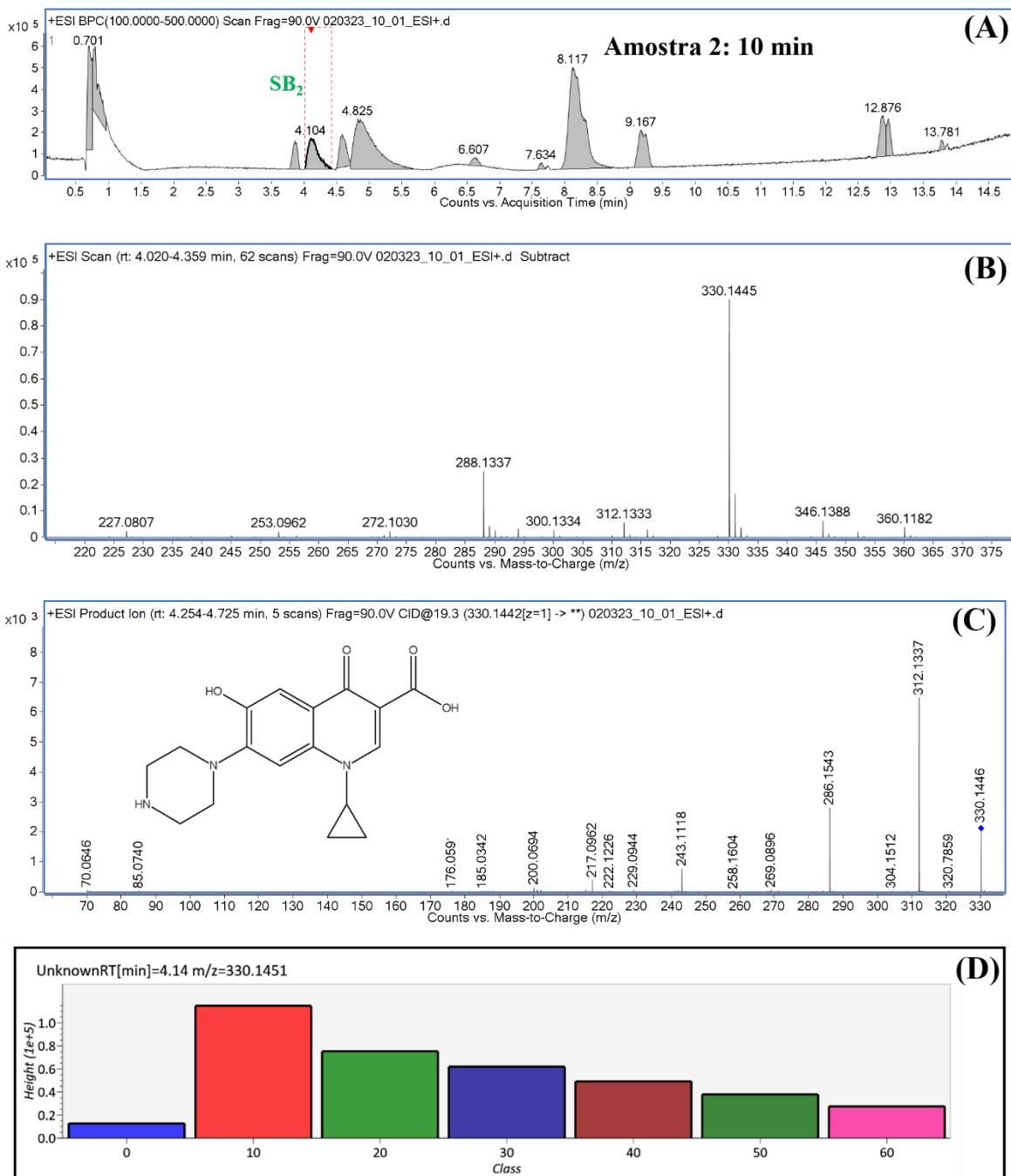


FIGURA 29 – Perfis cromatográficos obtidos para ciprofloxacina (CIP) por UHPLC-QToF MS após 10 minutos de degradação em (A) cromatograma de pico base de 0 a 15 minutos de varredura; (B) varredura de MS de espectro total para SB2; (C) espectro de MS/MS referente ao íon 330 e (D) comportamento do íon durante o processo fotoeletrocatalítico.

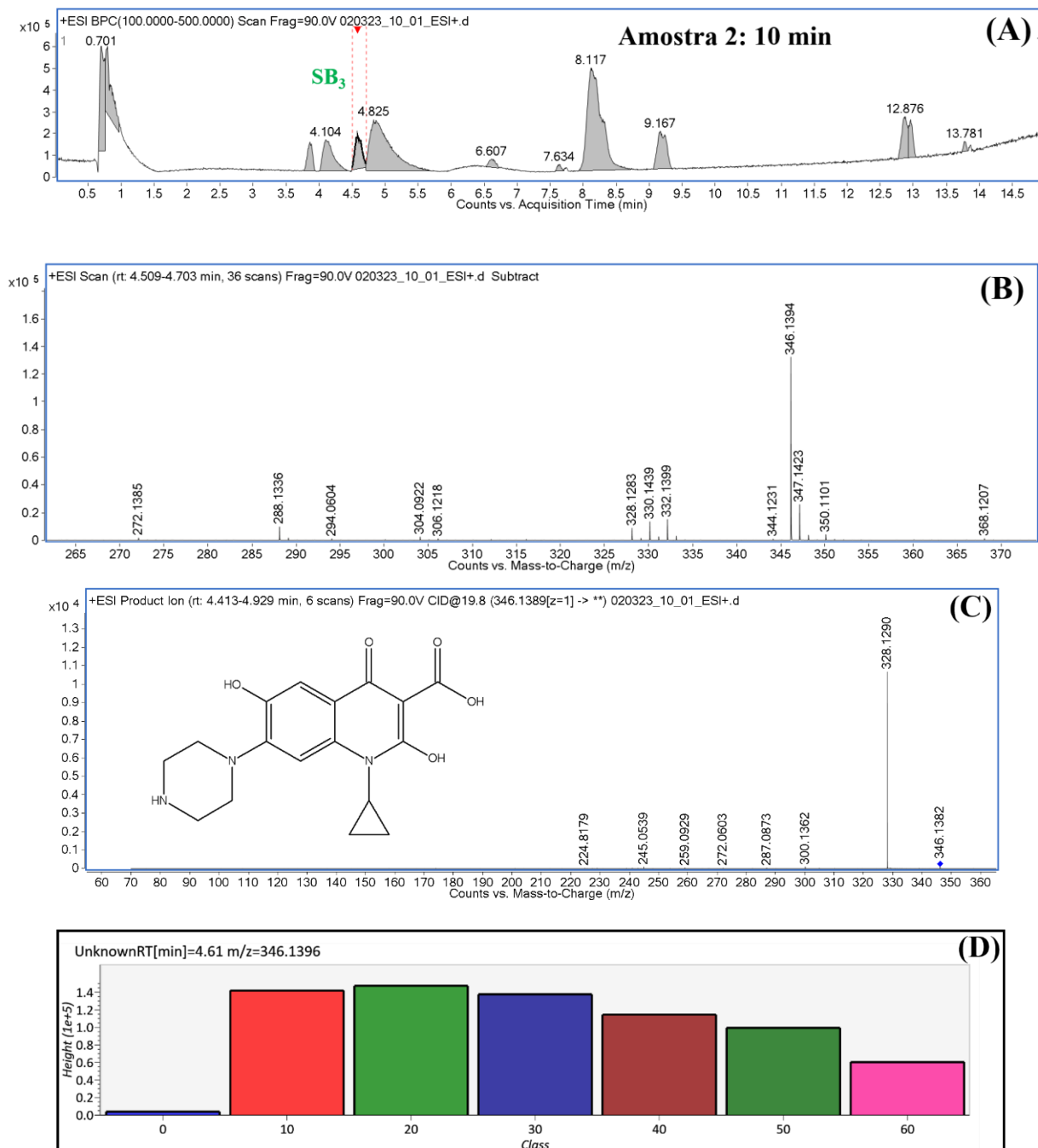


FIGURA 30 – Perfis cromatográficos obtidos para ciprofloxacina (CIP) por UHPLC-QToF MS após 10 minutos de degradação em (A) cromatograma de pico base de 0 a 15 minutos de varredura; (B) varredura de MS de espectro total para SB<sub>3</sub>; (C) espectro MS/MS referente ao íon 346 e (D) comportamento do íon durante o processo fotoeletrocatalítico.

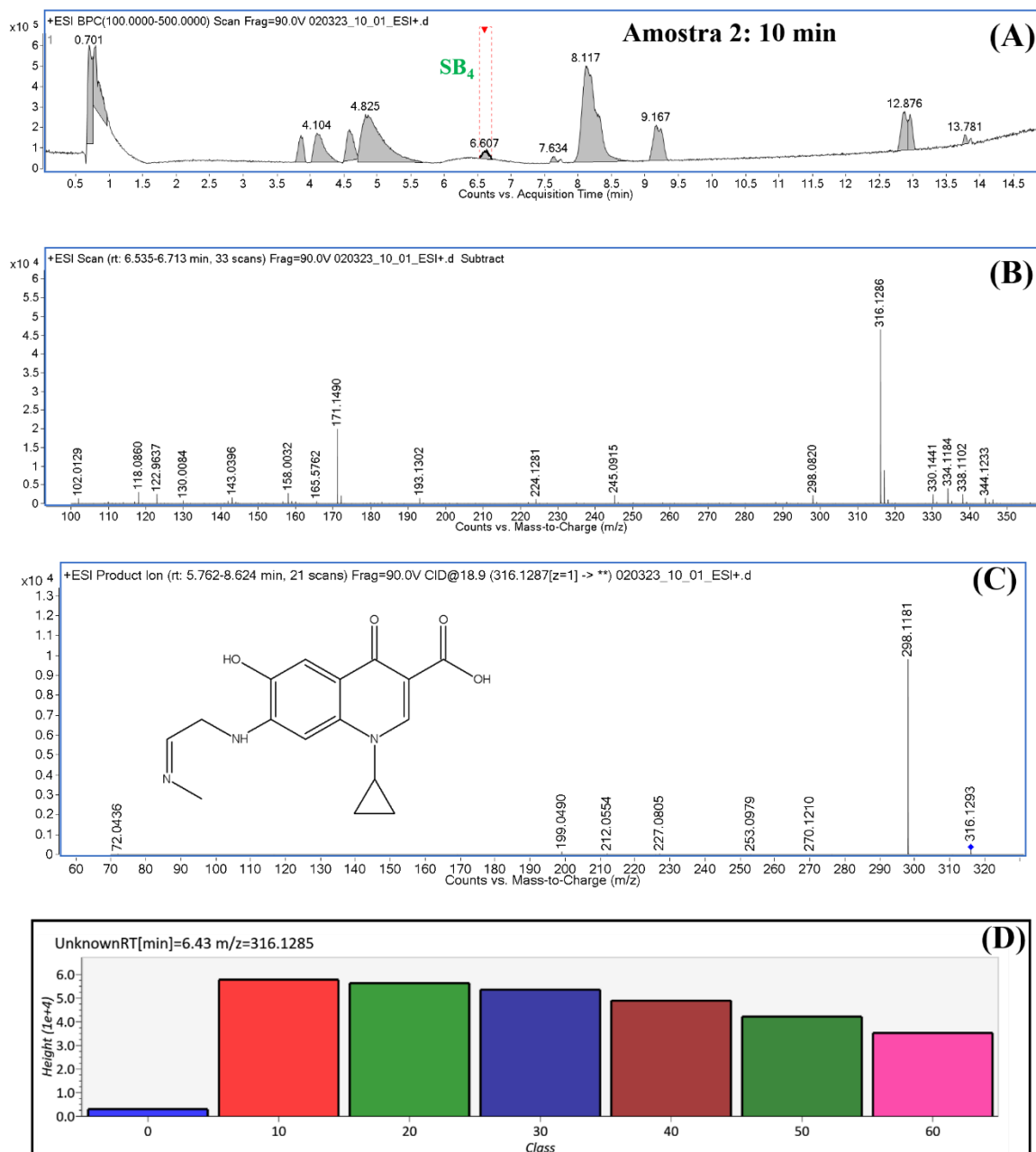


FIGURA 31 – Perfis cromatográficos obtidos para ciprofloxacina (CIP) por UHPLC-QToF MS após 10 minutos de degradação em (A) cromatograma de pico base de 0 a 15 minutos de varredura; (B) varredura de MS de espectro total para SB4; (C) espectro MS/MS referente ao íon 316 e (D) comportamento do íon durante o processo fotoeletrocatalítico.

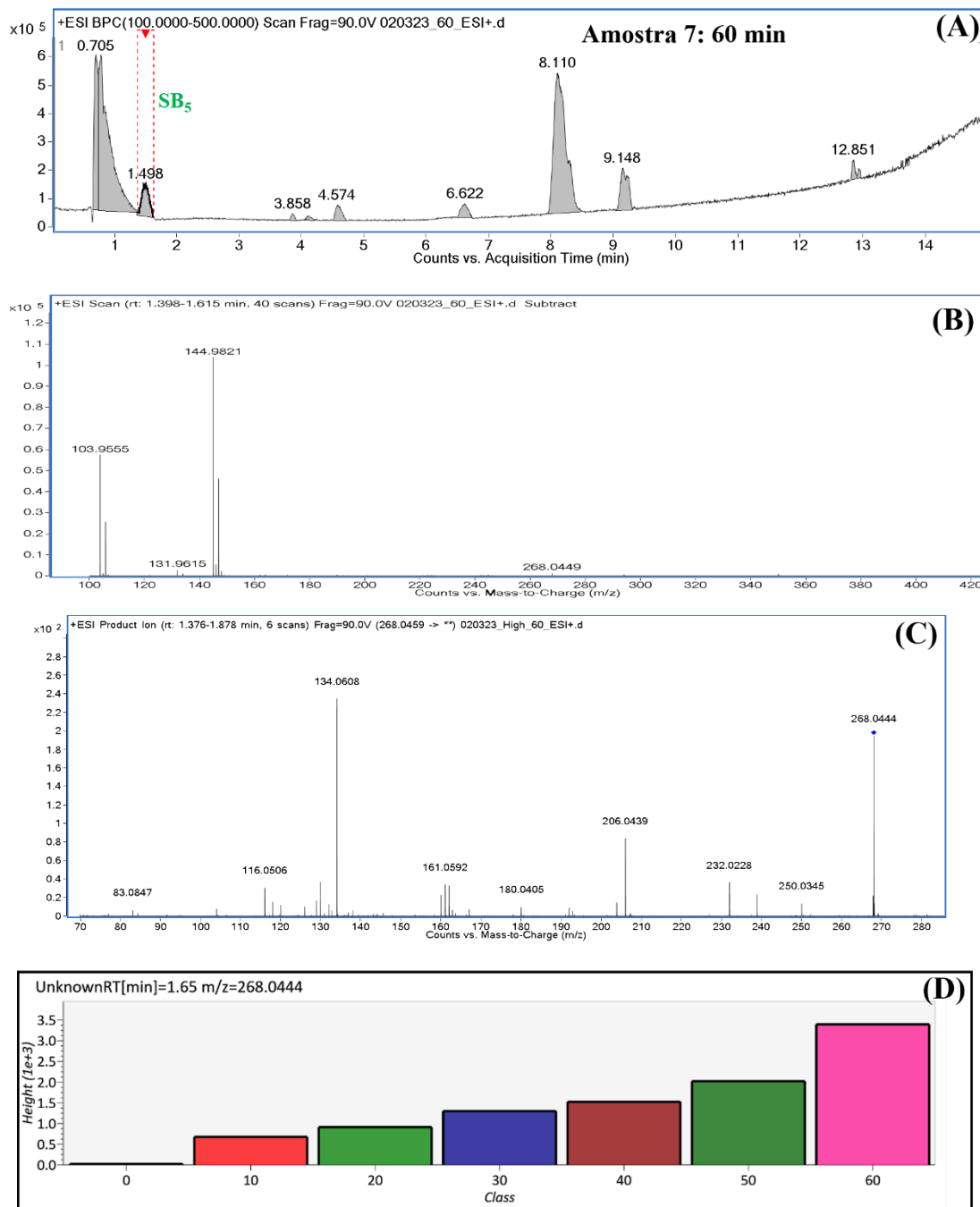


FIGURA 32 – Perfis cromatográficos obtidos para ciprofloxacina (CIP) por UHPLC-QToF MS após 10 minutos de degradação em (A) cromatograma de pico base de 0 a 15 minutos de varredura; (B) varredura de MS de espectro total para SB5; (C) espectro de MS/MS referente ao íon 268 e (D) comportamento do íon durante o processo fotoeletrocatalítico.

TABELA 2 – Fórmula molecular,  $m/z$  teórico e experimental e informações de erro para a molécula de ciprofloxacina e subprodutos obtidos durante a degradação.

Produtos de degradação	RT min	Fórmula molecular	$[M+H]^+$	Precisão (ppm)	MS/MS principais fragmentos
Ciprofloxacina	4.90	$C_{17}H_{18}FN_3O_3$	332.1405	0.0	314, 288, 268, 245
Produto A	4.11	$C_{17}H_{19}N_3O_4$	330.1445	0.90	330, 312, 286, 269, 243, 217 e 185
Produto B	4.61	$C_{17}H_{19}N_3O_5$	346.1394	0.87	346, 328, 300, 272
Produto C	1.03	$C_{17}H_{19}N_3O_6$	362.1348	0.39	344, 326, 298, 288, 276
Produto D	4.30	$C_{17}H_{17}N_3O_6$	360.1183	1.97	342, 314, 296
Produto E	5.47	$C_{17}H_{17}N_3O_5$	344.1237	1.16	326, 298, 227
Produto F	6.40	$C_{16}H_{17}N_3O_4$	316.1288	1.20	298, 253, 227, 199
Produto G	4.30	$C_{15}H_{17}N_3O_3$	288.1340	0.94	270, 199
Produto H	6.80	$C_{13}H_{12}N_2O_3$	245.0917	1.51	227, 201, 186
Produto I	3.57	$C_{16}H_{17}N_3O_4$	316.1293	0.38	298, 270, 255, 245, 199
Produto J	3.87	$C_{16}H_{17}N_3O_3$	300.1343	0.10	282, 255, 229, 201
Produto K	2.59	$C_{17}H_{17}N_3O_4$	328.1282	2.74	300, 283, 230
Produto L	3.31	$C_{13}H_{13}N_3O_3$	260.1024	2.19	243, 215, 189, 171, 138
Produto M	2.71	$C_{12}H_{11}NO_6$	266.0655	1.54	248, 210, 202
Produto N	1.65	$C_{11}H_9NO_7$	268.0449	1.04	250, 232, 206, 134

Dessa forma, a degradação da CIP pode ocorrer por diferentes rotas, devido à presença de múltiplos sítios reativos em sua molécula e nos subprodutos formados, além da ação combinada de radicais hidroxila e outras espécies oxidantes presentes no meio. Portanto, foram sugeridas três vias principais para a degradação de ciprofloxacina na superfície do fotoanodo FTO/ $Fe_2O_3$ /BiOI@BiOBr. Como ilustrado na Figura 33, os subprodutos da ciprofloxacina resultaram de transformações químicas, incluindo a modificação do anel da piperazina, desfluoração, descarburização, descarboxilação e clivagem do grupo ciclopropil.

Na via 1, o primeiro subproduto identificado foi o íon  $m/z$  330 (Produto A), que indica a substituição do átomo de flúor por um grupo hidroxila. A partir desse íon, formam-se dois isômeros com  $m/z$  346 (Produto B), que se decompõem em  $m/z$  362 (Produto C). Esse composto, por sua vez, origina três outros subprodutos:  $m/z$

360 (Produto D),  $m/z$  328 (Produto K) e  $m/z$  266 (Produto M). Esses subprodutos seguem caminhos distintos, dando origem às possíveis vias 2 e 3.

Na via 2, a partir do íon  $m/z$  362 (Produto C), forma-se uma série de, incluindo  $m/z$  360 (Produto D),  $m/z$  344 (Produto E),  $m/z$  316 (Produtos F e I),  $m/z$  300 (Produto J),  $m/z$  288 (Produto G) e  $m/z$  245 (Produto H). Com isso, a principal alteração estrutural observada nesses compostos é a modificação no anel piperazina, com redução de carbono e outras transformações químicas que contribuem para o decaimento da molécula original.

Por fim, a via 3, foi observada a formação de três isômeros em  $m/z$  266 (Produto M), que se decompõem em  $m/z$  268 (Produto N) por meio de um processo de carboxilação. Assim, esse subproduto,  $m/z$  268, tende a aumentar sua concentração ao longo do período de degradação, indicando sua estabilidade como um produto final em uma hora de degradação.

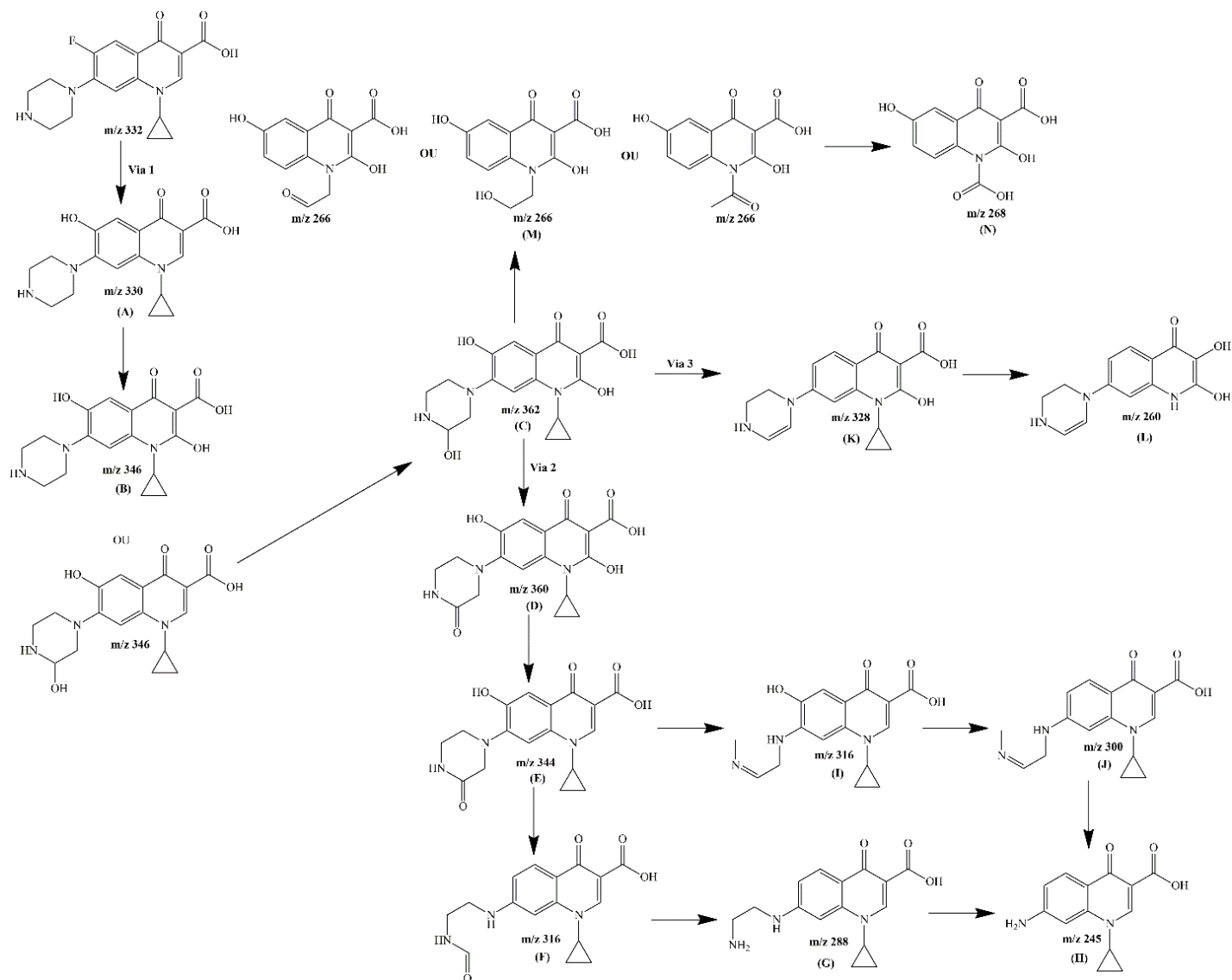


FIGURA 33 – Proposta de vias de degradação por fotoeletrocatalise de ciprofloxacina usando o fotoânodo FTO/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/BiOI@BiOBr

#### 4.4.6. Considerações ambientais

Após a identificação de possíveis subprodutos da degradação, foi utilizado o recurso *Toxicity Estimation Software Tool* (TEST) para avaliar o potencial efeito tóxico dos produtos gerados [138], pois permite uma estimativa rápida da toxicidade aquática aguda com base em metodologias QSAR [139].

Observou-se que a ciprofloxacina é relativamente mais tóxica que os subprodutos gerados quando comparada ao desenvolvimento tóxico, no mesmo sentido de bioacumulação e mutagenicidade indicados na Tabela 3.

TABELA 3 – Dados sobre toxicidade no desenvolvimento, bioacumulação e mutagenicidade do CIP e seus produtos de degradação.

<b>T.E.S.T.</b>			
<b>Composto</b>	<b>Toxicidade no desenvolvimento</b>	<b>Bioacumulação</b>	<b>Mutagenicidade</b>
Ciprofloxacina	1.09	10.95	0.62 / positivo
Produto A	1.02	2.93	0.58 / positivo
Produto B	0.75	1.59	0.55 / positivo
Produto C	0.64	0.96	0.32 / negativo
Produto D	0.61	2.46	0.56 / positivo
Produto E	0.96	1.16	0.55 / positivo
Produto F	1.09	2.32	0.35 / negativo
Produto G	1.04	2.33	0.42 / negativo
Produto H	1.04	3.14	0.36 / negativo
Produto I	0.95	N/A	0.39 / negativo
Produto J	1.03	N/A	0.46 / negativo
Produto K	1.09	4.15	0.55 / positivo
Produto L	0.80	1.11	0.82 / positivo
Produto M	0.88	0.26	0.66 / positivo
Produto N	0.96	0.068	0.34 / negativo

Além desta ferramenta, o *Ecological Structure Activity Relationships Class Program* (ECOSAR) também foi utilizado para estimar a ecotoxicidade. Os organismos avaliados foram Peixes (96 h), *Daphnid* (48 h) e Algas verdes (96 h),

cujos *endpoints* foram LC<sub>50</sub>, LC<sub>50</sub> e EC<sub>50</sub> (toxicidade aguda), respectivamente, bem como ChV (toxicidade crônica) para todos os organismos (Tabela 4). De acordo com o Sistema Globalmente Harmonizado de Classificação e Rotulagem de Produtos Químicos (GHS), a toxicidade pode ser classificada de acordo com a concentração (<10 mg L<sup>-1</sup>, tóxico), (10–100 mg L<sup>-1</sup>, prejudicial) e (>100 mg L<sup>-1</sup>, inofensivo) [140].

TABELA 4 – Dados de toxicidade aguda e crônica para CIP e seus produtos de degradação via ECOSAR.

Composto	Toxicidade aguda (mg/L)			Toxicidade crônica (mg/L)		
	Peixe	Daphnid	Alga verde	Peixe	Daphnid	Alga verde
	LC <sub>50</sub> 96 h	LC <sub>50</sub> 96 h	EC <sub>50</sub> 96 h	ChV	ChV	ChV
Ciprofloxacina	1.31 × 10 <sup>4</sup>	1.24 × 10 <sup>3</sup>	1.62 × 10 <sup>3</sup>	1.55 × 10 <sup>3</sup>	8.13 × 10 <sup>1</sup>	4.55 × 10 <sup>2</sup>
Produto A	3.65 × 10 <sup>4</sup>	3.19 × 10 <sup>3</sup>	4.88 × 10 <sup>3</sup>	5.50 × 10 <sup>3</sup>	1.94 × 10 <sup>2</sup>	1.29 × 10 <sup>3</sup>
Produto B	3.90 × 10 <sup>5</sup>	2.87 × 10 <sup>4</sup>	6.24 × 10 <sup>4</sup>	1.02 × 10 <sup>5</sup>	1.46 × 10 <sup>3</sup>	1.46 × 10 <sup>4</sup>
Produto C	4.93 × 10 <sup>5</sup>	2.97 × 10 <sup>4</sup>	9.94 × 10 <sup>4</sup>	2.29 × 10 <sup>5</sup>	1.29 × 10 <sup>5</sup>	1.92 × 10 <sup>4</sup>
Produto D	2.94 × 10 <sup>4</sup>	1.16 × 10 <sup>4</sup>	3.81 × 10 <sup>3</sup>	1.93 × 10 <sup>3</sup>	6.51 × 10 <sup>2</sup>	6.42 × 10 <sup>2</sup>
Produto E	7.65 × 10 <sup>4</sup>	3.75 × 10 <sup>4</sup>	1.52 × 10 <sup>4</sup>	6.29 × 10 <sup>3</sup>	2.43 × 10 <sup>3</sup>	2.86 × 10 <sup>3</sup>
Produto F	1.34 × 10 <sup>5</sup>	6.38 × 10 <sup>4</sup>	2.29 × 10 <sup>3</sup>	1.06 × 10 <sup>4</sup>	3.81 × 10 <sup>3</sup>	4.06 × 10 <sup>3</sup>
Produto G	6.02 × 10 <sup>4</sup>	5.01 × 10 <sup>3</sup>	8.43 × 10 <sup>3</sup>	1.05 × 10 <sup>4</sup>	2.90 × 10 <sup>2</sup>	2.16 × 10 <sup>3</sup>
Produto H	<b>1.13 × 10<sup>3</sup></b>	<b>4.49 × 10<sup>1</sup></b>	<b>1.39 × 10<sup>2</sup></b>	<b>1.69 × 10<sup>1</sup></b>	<b>5.02 × 10<sup>1</sup></b>	<b>5.64 × 10<sup>1</sup></b>
Produto I	3.44 × 10 <sup>4</sup>	1.74 × 10 <sup>4</sup>	8.04 × 10 <sup>3</sup>	2.94 × 10 <sup>3</sup>	1.23 × 10 <sup>3</sup>	1.63 × 10 <sup>3</sup>
Produto J	<b>1.21 × 10<sup>4</sup></b>	6.40 × 10 <sup>3</sup>	3.55 × 10 <sup>3</sup>	1.90 × 10 <sup>3</sup>	5.12 × 10 <sup>2</sup>	7.94 × 10 <sup>2</sup>
Produto K	5.39 × 10 <sup>4</sup>	3.82 × 10 <sup>3</sup>	8.81 × 10 <sup>3</sup>	1.53 × 10 <sup>4</sup>	1.90 × 10 <sup>2</sup>	2.01 × 10 <sup>3</sup>
Produto L	<b>3.12 × 10<sup>3</sup></b>	<b>2.71 × 10<sup>2</sup></b>	<b>4.19 × 10<sup>2</sup></b>	<b>4.79 × 10<sup>2</sup></b>	<b>1.63 × 10<sup>1</sup></b>	<b>1.11 × 10<sup>2</sup></b>
Produto M	3.42 × 10 <sup>4</sup>	1.55 × 10 <sup>4</sup>	4.53 × 10 <sup>3</sup>	2.56 × 10 <sup>3</sup>	8.05 × 10 <sup>2</sup>	7.18 × 10 <sup>2</sup>
Produto N	1.19 × 10 <sup>8</sup>	4.17 × 10 <sup>7</sup>	4.15 × 10 <sup>6</sup>	6.58 × 10 <sup>6</sup>	1.05 × 10 <sup>6</sup>	3.67 × 10 <sup>5</sup>

Dos dados de toxicidade aguda e crônica para ciprofloxacina e os quatorze produtos de degradação, apenas os produtos H e L apresentaram maior toxicidade tanto em curto quanto em longo prazo para os três diferentes organismos. Destes subprodutos, H ainda apresenta maior toxicidade aguda e crônica em relação à CIP

do que o produto L. A menor toxicidade dos outros subprodutos (A, B, C, D, E, F, G, I, J, K, M, N) pode ser atribuída à modificação estrutural do ciprofloxacina por desfluoração, hidroxilações e modificação do anel piperazínico [141].

#### 4.4.7. Mecanismo de degradação fotoeletroquímica

Neste estudo, diferentes agentes eliminadores foram utilizados para investigar o mecanismo do processo de degradação da ciprofloxacina, uma vez que os reagentes empregados foram *p*-benzoquinona (BZQ), o isopropanol (IPA) [142], oxalato de sódio ( $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ ) [143], e nitrato de prata ( $\text{AgNO}_3$ ) [144], que atuam como sequestradores das espécies reativas de oxigênio (ROS), capturando o radical superóxido ( $\cdot\text{O}_2^-$ ), radical hidroxila ( $\cdot\text{OH}$ ), vacâncias ( $h^+$ ) e elétrons livres ( $e^-$ ), respectivamente.

Conforme mostrado na Figura 34, a eficiência da degradação da CIP foi significativamente pela adição desses sequestradores no meio reacional. Assim, sem a presença de *scavengers* (do inglês, *sequestradores de espécies*), o decaimento da concentração de CIP foi superior a 92,0 %. No entanto, com a adição de *scavengers* de buracos e elétrons livres, o decaimento da concentração foi reduzido para cerca de 84,8 % e 82,6 %, respectivamente. Alternativamente, quando o perfil de degradação foi avaliado com álcool isopropílico ou *p*-benzoquinona, a concentração de CIP diminuiu para 73,9 % no caso da BZQ, sendo mais afetada pela presença de IPA, com uma degradação limitada a apenas 23,9 % em comparação com o cenário sem *scavengers* de radicais. Portanto, esses resultados indicam que os radicais hidroxila são as espécies que mais contribuem para a degradação da molécula de CIP, pois quando um inibidor de radicais hidroxila foi introduzido no meio reacional, a diminuição da concentração de CIP foi consideravelmente lenta, reforçando o papel crítico dessas espécies no processo de degradação.

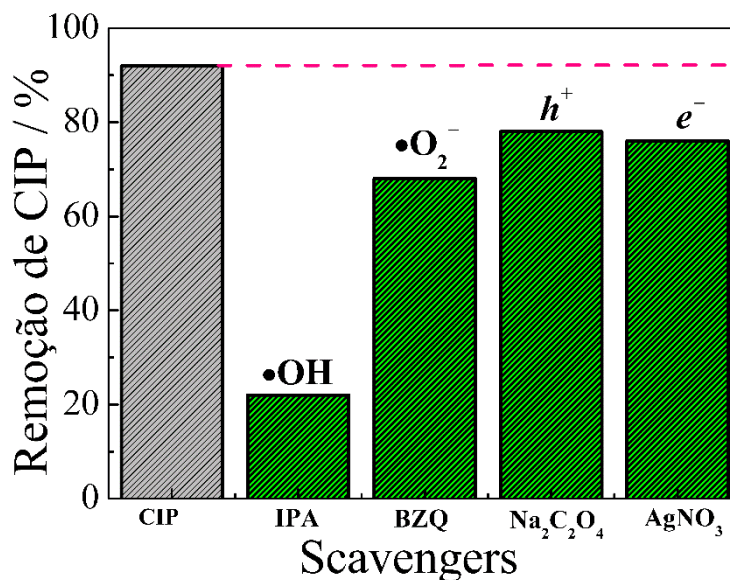


FIGURA 34 – Dados de decaimento de  $30 \mu\text{mol L}^{-1}$  de CIP na presença de espécies reativas de oxigênio.

A técnica Ressonância de Spin Eletrônico (ESR) foi utilizada para caracterizar as amostras durante a degradação de CIP empregando o fotoânodo FTO/ $\text{Fe}_2\text{O}_3$ / $\text{BiOI@BiOBr}$  em duas condições experimentais: 1) contendo apenas eletrólito de suporte com adição do reagente *spin trap* 5,5-dimetil-L-pirolina-N-óxido (DMPO) e 2) contendo CIP na presença de DMPO [145]. O objetivo foi verificar se, além das espécies reativas oxidantes de oxigênio, outras espécies radicais originárias do antibiótico poderiam ser formadas. Além disso, as amostras degradadas foram analisadas separadamente, aplicando-se o potencial de polarização e o sistema de irradiação de forma desacoplada, no qual não foram detectados novos radicais além daqueles presentes no processo PEC, o que levou à apresentar apenas os dados referente à PEC, uma vez que a principal diferença observada em relação aos métodos desacoplados foi a intensidade dos sinais de radicais, indicando maior eficiência em PEC devido à combinação da irradiação e polarização elétrica.

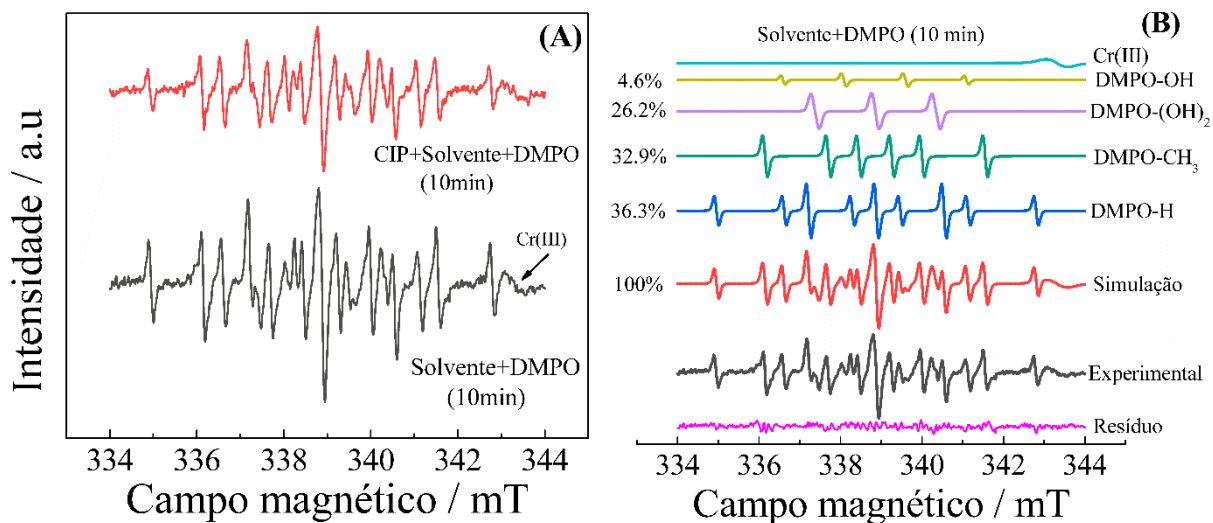
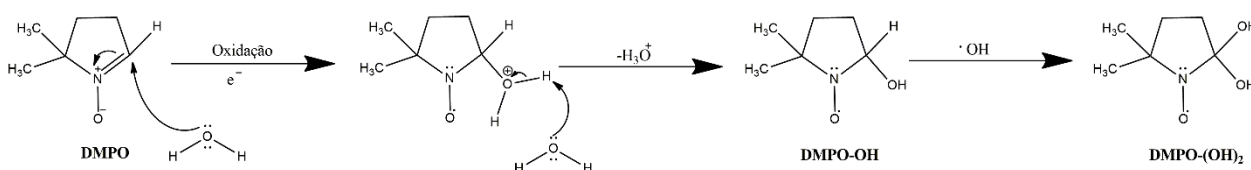


FIGURA 35 – Análise por ESR de amostras degradadas por PEC usando fotoânodo FTO/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/BiOI@BiOBr, 0,10 mol L<sup>-1</sup> Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (solvente/eletrólito), DMPO (200 mol L<sup>-1</sup>), CIP (30 μmol L<sup>-1</sup>) em pH 5,5. Os espectros chamados DMPO-H, DMPO-(OH)<sub>2</sub>, DMPO-HO e DMPO-CH<sub>3</sub> foram simulados usando o software EasySpin [145] e combinados.

De acordo com a Figura 35A, os sinais de ESR para as condições CIP + Solvente + DMPO (10 min) e Solvente + DMPO (10 min) mostram uma diferença significativa na intensidade dos sinais, no qual sugere que a molécula de ciprofloxacina, na presença de DMPO, compete pelas espécies formadas, resultando em menos radicais aprisionados. Além disso, os mesmos radicais detectados na presença de CIP foram observados na solução contendo apenas DMPO durante o processo de fotoeletrocatalise, mostrando que não ocorre formação de novas espécies radicais diretamente derivadas ao antibiótico. Portanto, os resultados foram analisados com base exclusivamente na condição Solvente + DMPO (10 min).

Na Figura 35B, o controle inicial para a mostra sem degradação não apresenta sinais paramagnéticos. Após 10 min de PEC, os principais radicais capturados foram: radical hidrogênio ( $\cdot\text{H}$ ) na maior proporção (36,3 %), formado por elétrons hidratados como DMPO-H, seguido por DMPO-CH<sub>3</sub> (32,9 %), DMPO-(OH)<sub>2</sub> (26,2 %), DMPO-OH (4,6 %). Portanto, observa-se que o radical DMPO-CH<sub>3</sub> é

formado exclusivamente a partir da molécula de DMPO (em excesso) e não a partir da. A soma das proporções de radicais hidroxila detectados (DMPO-OH e DMPO-(OH)<sub>2</sub>) chega a aproximadamente 30,8 % conforme mostrado no esquema 2. Além disso, a quantidade significativa de DMPO-H detectada pode ser atribuída à reação de oxidação eletrocatalítica, que ocorre na interface entre o fotoânodo e a solução aquosa, promovendo a formação de  $H^+ + \bullet OH + e^-$ , reforçando o papel do fotoânodo no processo de geração de espécies reativas



ESQUEMA 2 – Mecanismo de oxidação fotoeletroquímica de DMPO para DMPO-OH e DMPO(OH)<sub>2</sub>.

Neste contexto, é possível correlacionar os dados experimentais obtidos com *scavengers* e *spin trapping*, usados para inibir espécies reativas de oxigênio, ao mecanismo proposto de transferência de carga em materiais semicondutores. Assim, a análise sugere que a transferência do par redox ( $e^-/h^+$ ) segue o mecanismo de heterojunção tipo II, no qual as cargas são direcionadas de acordo com o alinhamento de bandas dos materiais antes do contato, como ilustrado na Figura 36. No caso do híbrido de bismuto, as vacâncias acumuladas na banda de valência (VB) do material FTO/BiOI@BiOBr não foram capazes de oxidar as moléculas de água para formar radicais hidroxila. Isso ocorre devido ao potencial do FTO/BiOI@BiOBr ( $E = +0,81$  V vs. NHE) ser menos positivo que o potencial necessário para a oxidação da água em radicais hidroxila ( $H_2O/\bullet OH$   $E = +2,23$  V vs. NHE). Portanto, essa limitação potencial demonstra que o processo depende de outras vias ou espécies reativas para promover a degradação.

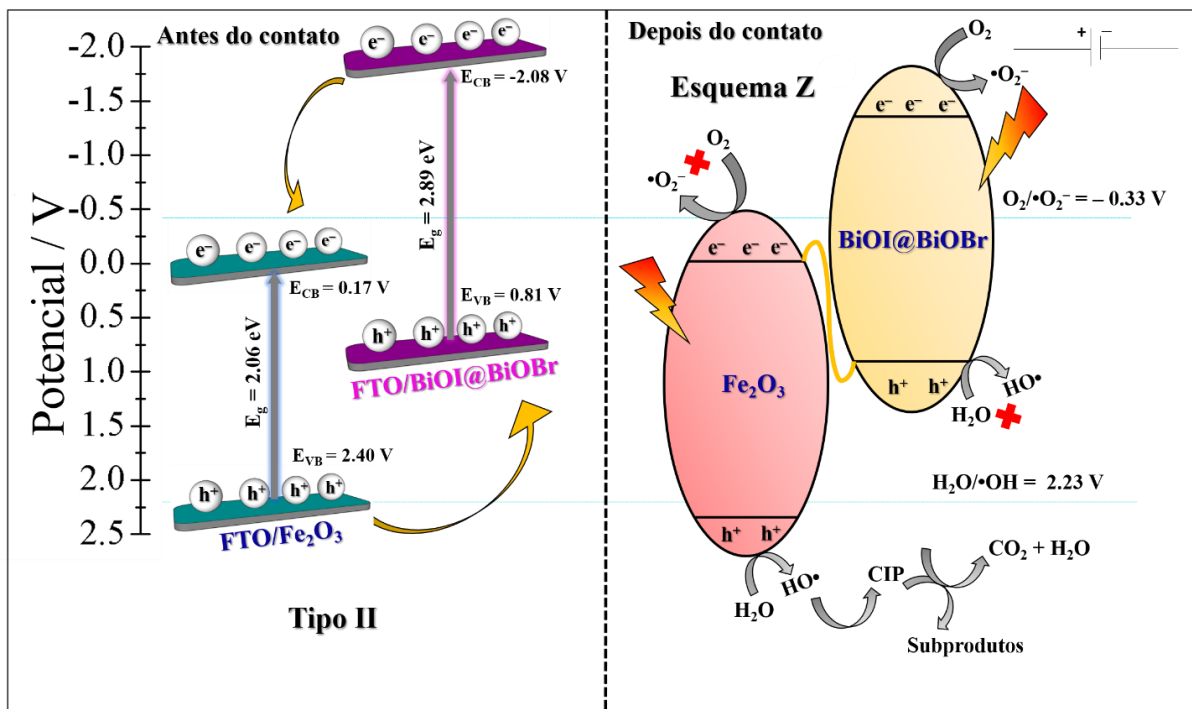


FIGURA 36 – Esquema de representação do possível mecanismo de transferência de carga.

Entretanto, os dados experimentais com *scavengers* sugerem que os radicais hidroxila desempenham um papel significativo na oxidação de ciprofloxacina, uma vez que a presença de álcool isopropílico inibiu a degradação da concentração do contaminante. Com base nesses resultados, o mecanismo baseado no esquema Z propõe que o material à base de bismuto no fotoânodo FTO/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/BiOI@BiOBr atua como um centro de transporte de carga. Nesse sistema, os buracos gerados na banda de valência da hematita estão disponíveis para oxidar as moléculas de água adsorvidas na superfície do semiconductor, formando radicais hidroxila. Esses radicais atacam diretamente as moléculas de ciprofloxacina, quebrando-as em vários subprodutos orgânicos e, eventualmente, transformando-as em CO<sub>2</sub>, em concordância com outros dados experimentais.

Além disso, considerando o potencial de banda de condução do FTO/BiOI@BiOBr (-2,08 eV), os elétrons excitados estariam teoricamente disponíveis para formar radicais superóxidos a partir das moléculas de oxigênio do

meio, uma vez que o sistema não foi desoxigenado. Entretanto, isso não foi confirmado experimentalmente. Quando o oxalato de sódio foi utilizado como inibidor de radicais superóxido, em conjunto com análises de ESR, observou-se que a degradação de ciprofloxacina não foi significativamente alterada, sugerindo que os radicais superóxidos não desempenharam um papel relevante no processo, indicando que o potencial de polarização do fotoânodo direcionou os elétrons livres para a superfície do cátodo, impedindo efetivamente a formação de  $\bullet\text{O}_2^-$  [146, 147].

Por fim, o desempenho do fotoanodo FTO/ $\text{Fe}_2\text{O}_3$ /BiOI@BiOBr foi comparado com outros materiais semicondutores em FTO aplicados à degradação de ciprofloxacina usando tecnologia fotoeletrocatalítica [29, 148-151]. Os resultados dessa comparação relativa deste sistema em relação a outros materiais reportados na literatura estão dispostos na Tabela 5.

TABELA 5 – Comparação de outros materiais semicondutores em FTO para degradação fotoeletrocatalítica de CIP.

Material	Método	Tempo / min	TOC / %	k / min <sup>-1</sup>	Referência
FTO/BiFeO <sub>3</sub> /GNPs	PEC (1.5 V; Xe 100W)	240	56	$6.4 \times 10^{-3}$	68
FTO/ZnO@Ni	PEC (1.8 mA/cm <sup>2</sup> ; UV 6.0 W)	90	83.7	$2.3 \times 10^{-2}$	69
FTO/BiVO <sub>4</sub> /BiOI	PEC (1.5 V; Xe 100W)	120	48.0	$8.8 \times 10^{-3}$	70
FTO/Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /ZnO	PEC (5.0 mA/cm <sup>2</sup> ; Xe 100 W)	180	86.0	$1.2 \times 10^{-2}$	71
FTO/BiVO <sub>4</sub> /MnO <sub>2</sub>	PEC (1.5 V; Xe 100W)	120	71.0	$1.05 \times 10^{-2}$	37
FTO/ $\text{Fe}_2\text{O}_3$ /BiOI@BiOBr	PEC (2.0 V; UVc 9.0 W)	60	52.0	$3.7 \times 10^{-2}$	Este trabalho

É possível observar, a partir dos dados apresentados na Tabela 5, que o método que alcançou a melhor taxa de mineralização (86,0 %) utilizou um material compósito à base de bismuto e zinco, com uma duração de 180 minutos. Um resultado semelhante ao obtido neste trabalho foi alcançado com o uso de vanadato de bismuto modificado com oxi-iodeto de bismuto, atingindo uma taxa de mineralização próxima de 120 minutos.

Por outro lado, o material proposto neste trabalho, embora tenha apresentado uma taxa de mineralização relativamente menor em comparação aos melhores resultados da tabela, destacou-se pela rapidez na degradação, com uma constante cinética de primeira ordem à de outros sistemas. Tais resultados demonstraram que o material FTO/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/BiOI@BiOBr é eficiente para aplicações em processos de fotoeletrocatalise, principalmente em sistemas que demandam rápidas reações de degradação.

## 5. CONCLUSÕES

Nesta pesquisa, foi desenvolvido um material semicondutor do tipo FTO/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/BiOI@BiOBr por meio de síntese eletroquímica e térmica, que foi aplicado como catalisador para a remoção de ciprofloxacina utilizando o método de fotoeletrocatalise.

Os materiais semicondutores foram caracterizados por meio de técnicas morfológicas, estruturais, ópticas e eletroquímica, permitindo a verificação de sua composição. Assim, ao comparar os resultados obtidos com aqueles já reportados na literatura, foi possível confirmar a adequação e qualidade dos materiais sintetizados. Com isso, a hematita, reconhecida por sua capacidade fotocatalítica notável em aplicações fotocatalíticas, teve sua eficácia catalítica significativamente aumentada após a integração dos semicondutores do tipo p BiOI e BiOBr (formando o compósito BiOI@BiOBr) em sua superfície FTO/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Essa modificação resultou em um aumento significativo da fotocorrente em comparação com os sistemas individuais, sendo que o compósito BiOI@BiOBr melhorou expressivamente a resposta eletroquímica e fotoquímica da hematita. Esse efeito sugere uma maior estabilidade do material frente às condições experimentais, além de uma eficiência aprimorada na separação de cargas fotogeradas. Dessa forma, esses fatores indicam que essa apresenta grande potencial para aplicações ambientais, como na remoção de contaminantes emergentes.

A análise detalhada do material permitiu propor um mecanismo baseado em uma heterojunção do tipo II, com transferência de carga ocorrendo em um esquema Z. Neste sentido, esse mecanismo propõe a formação das espécies reativas responsáveis pela degradação, no qual o desempenho do material foi considerado significativo, apresentando boas taxas de degradação em curtos períodos, evidenciando sua eficiência como catalisador em sistemas fotoeletroquímicos. Além

disso, os radicais hidroxila foram identificados como as espécies oxidantes predominantes no processo de degradação.

Nessa perspectiva, o uso do fotoanodo FTO/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/BiOI@BiOBr resultou em uma remoção de CIP superior a 92,0 %, acompanhada por uma mineralização superior a 50,0 %. Esse processo levou à formação de catorze subprodutos primários, cuja decomposição foi gradual ao longo do tempo. Além disso, a análise de toxicidade indicou que, em comparação com a ciprofloxacina, a maioria dos subprodutos não apresenta efeitos tóxicos significativos. No entanto, três subprodutos merecem atenção, pois poderiam ser investigados em estudos futuros para avaliar sua degradabilidade com o aumento do tempo de exposição, uma vez que apresentaram potencial para também serem degradados ao longo do processo.

## 6. CONSIDERAÇÕES FINAIS

O presente trabalho teve como objetivo propor um fotoanodo baseado em semicondutores para aplicações fotoeletrocatalíticas, resultando em uma publicação na *Chemical Engineering Journal* (DOI: 10.1016/j.cej.2024.152291). Vale ressaltar que, ao longo do doutorado, outros trabalhos foram realizados, mas optou-se por apresentar apenas este trabalho na tese devido a quantidade de dados gerados. Além disso, por estar inserida em um grupo de pesquisa com foco em Eletroanalítica, também me envolvi em projetos voltados para o sensoriamento de contaminantes ambientais, o que contribuiu significativamente para o aprimoramento da minha formação científica e proporcionou valiosa experiência em uma área complementar aos estudos de degradação de contaminantes emergentes.

Ao longo desses quatro anos de doutorado, minha trajetória foi marcada por desafios e descobertas significativas, tanto no campo da pesquisa quanto no desenvolvimento profissional. Esse percurso teve início em 2021, um ano em que o país ainda enfrentava momentos críticos da pandemia da COVID-19, o que nos levou a nos reinventar em meio ao isolamento. Uma das principais contribuições dos grupos de pesquisas são os encontros para discussões científicas, até mesmo as informais, que, embora tenham sido limitadas durante a pandemia, continuam sendo fundamentais para o aprimoramento e troca de ideias.

Portanto, para a conclusão deste projeto, enfrentamos dificuldades técnicas e experimentais, que foram superadas graças ao incentivo e às oportunidades oferecidas pelo Departamento de Química e pelos grupos parceiros. Com esse apoio, foi possível apresentar trabalhos em congressos nacionais e internacionais, além de participar de encontros de socialização científica, que foram essenciais para o desenvolvimento do senso crítico científico.

## 7. REFERÊNCIAS

1. Giri, S., *Water quality prospective in Twenty First Century: Status of water quality in major river basins, contemporary strategies and impediments: A review*. Environmental Pollution, 2021. **271**: p. 116332.
2. Uddin, M.G., S. Nash, and A.I. Olbert, *A review of water quality index models and their use for assessing surface water quality*. Ecological Indicators, 2021. **122**: p. 107218.
3. Magesh, N.S., et al., *Groundwater quality assessment using WQI and GIS techniques, Dindigul district, Tamil Nadu, India*. Arabian Journal of Geosciences, 2013. **6**(11): p. 4179-4189.
4. Lobato, T.C., et al., *Construction of a novel water quality index and quality indicator for reservoir water quality evaluation: A case study in the Amazon region*. Journal of Hydrology, 2015. **522**: p. 674-683.
5. Brasil, M.d.M.A. *Saneamento e Qualidade das Águas*. 2019; Available from: <https://antigo.mma.gov.br/agenda-ambiental-urbana/saneamento-e-qualidade-das-%C3%A1guas.html>.
6. Nations, U. *UN World Water Development Report 2021*. 2021; Available from: <https://www.unwater.org/publications/un-world-water-development-report-2021>.
7. Egbuna, C., et al., *Emerging pollutants in Nigeria: A systematic review*. Environmental Toxicology and Pharmacology, 2021. **85**: p. 103638.
8. Enyoh, C.E., et al., *An overview of emerging pollutants in air: Method of analysis and potential public health concern from human environmental exposure*. Trends in Environmental Analytical Chemistry, 2020. **28**: p. e00107.
9. Du, B., et al., *Comparison of contaminants of emerging concern removal, discharge, and water quality hazards among centralized and on-site wastewater treatment system effluents receiving common wastewater influent*. Science of The Total Environment, 2014. **466-467**: p. 976-984.
10. Kosek, K., et al., *Implementation of advanced micropollutants removal technologies in wastewater treatment plants (WWTPs) - Examples and challenges based on selected EU countries*. Environmental Science & Policy, 2020. **112**: p. 213-226.
11. Dubey, M., et al., *Occurrence, fate, and persistence of emerging micropollutants in sewage sludge treatment*. Environmental Pollution, 2021. **273**: p. 116515.
12. Ben, W., et al., *Occurrence, removal and risk of organic micropollutants in wastewater treatment plants across China: Comparison of wastewater treatment processes*. Water Research, 2018. **130**: p. 38-46.

13. Eregowda, T. and S. Mohapatra, *Fate of Micropollutants in Engineered and Natural Environment*, in *Resilience, Response, and Risk in Water Systems : Shifting Management and Natural Forcings Paradigms*, M. Kumar, et al., Editors. 2020, Springer Singapore: Singapore. p. 283-301.
14. Luo, Y., et al., *A review on the occurrence of micropollutants in the aquatic environment and their fate and removal during wastewater treatment*. *Science of The Total Environment*, 2014. **473-474**: p. 619-641.
15. Tan, C., et al., *Kinetic degradation of anti-inflammatory drugs in ozone combined free active chlorine system*. *Separation and Purification Technology*, 2021. **256**: p. 117767.
16. García, L., et al., *A review of the adsorption-biological hybrid processes for the abatement of emerging pollutants: Removal efficiencies, physicochemical analysis, and economic evaluation*. *Science of The Total Environment*, 2021. **780**: p. 146554.
17. Taoufik, N., et al., *Removal of emerging pharmaceutical pollutants: A systematic mapping study review*. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2020. **8**(5): p. 104251.
18. Gerbaldo, M.V., et al., *Degradation of anti-inflammatory drug diclofenac using cobalt ferrite as photocatalyst*. *Chemical Engineering Research and Design*, 2021. **166**: p. 237-247.
19. Lin, L., et al., *Ultrasensitive and simultaneous detection of 6 nonsteroidal anti-inflammatory drugs by colloidal gold strip sensor*. *Journal of Dairy Science*, 2021. **104**(3): p. 2529-2538.
20. Castro, G., et al., *Identification and determination of emerging pollutants in sewage sludge driven by UPLC-QTOF-MS data mining*. *Science of The Total Environment*, 2021. **778**: p. 146256.
21. Samadi, A., et al., *Polyaniline-based adsorbents for aqueous pollutants removal: A review*. *Chemical Engineering Journal*, 2021. **418**: p. 129425.
22. Kar, P., et al., *Semiconductor based photocatalysts for detoxification of emerging pharmaceutical pollutants from aquatic systems: A critical review*. *Nano Materials Science*, 2021. **3**(1): p. 25-46.
23. Tang, W., et al., *Efficient denitrification and removal of natural organic matter, emerging pollutants simultaneously for RO concentrate based on photoelectrocatalytic radical reaction*. *Separation and Purification Technology*, 2020. **234**: p. 116032.
24. Kovalakova, P., et al., *Occurrence and toxicity of antibiotics in the aquatic environment: A review*. *Chemosphere*, 2020. **251**: p. 126351.
25. Langbehn, R.K., C. Michels, and H.M. Soares, *Antibiotics in wastewater: From its occurrence to the biological removal by environmentally conscious technologies*. *Environmental Pollution*, 2021. **275**: p. 116603.

26. Lima, V.B., et al., *Degradation of antibiotic ciprofloxacin by different AOP systems using electrochemically generated hydrogen peroxide*. Chemosphere, 2020. **247**: p. 125807.
27. Manaia, C.M., et al., *Ciprofloxacin Resistance in Domestic Wastewater Treatment Plants*. Water, Air, and Soil Pollution, 2010. **208**(1): p. 335-343.
28. Githinji, L.J.M., M.K. Musey, and R.O. Ankumah, *Evaluation of the Fate of Ciprofloxacin and Amoxicillin in Domestic Wastewater*. Water, Air, & Soil Pollution, 2011. **219**(1): p. 191-201.
29. Orimolade, B.O., et al., *Solar photoelectrocatalytic degradation of ciprofloxacin at a FTO/BiVO<sub>4</sub>/MnO<sub>2</sub> anode: kinetics, intermediate products and degradation pathway studies*. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2020. **8**(1): p. 103607.
30. An, T., et al., *Kinetics and mechanism of advanced oxidation processes (AOPs) in degradation of ciprofloxacin in water*. Applied Catalysis B: Environmental, 2010. **94**(3): p. 288-294.
31. Ghangrekar, M.M., G.D. Bhowmick, and S.M. Sathe, *12 - An overview of membrane bioreactor coupled bioelectrochemical systems*, in *Integrated Microbial Fuel Cells for Wastewater Treatment*, R. Abbassi, et al., Editors. 2020, Butterworth-Heinemann. p. 249-272.
32. Cocha, M., et al., *Advanced oxidation processes in the removal of organic substances from produced water: Potential, configurations, and research needs*. Chemical Engineering Journal, 2021. **414**: p. 128668.
33. Barbosa, M.O., et al., *Occurrence and removal of organic micropollutants: An overview of the watch list of EU Decision 2015/495*. Water Research, 2016. **94**: p. 257-279.
34. Tufail, A., et al., *A critical review of advanced oxidation processes for emerging trace organic contaminant degradation: Mechanisms, factors, degradation products, and effluent toxicity*. Journal of Water Process Engineering, 2021. **40**: p. 101778.
35. Soldevila, S. and F. Bosca, *Photoreactivity of Fluoroquinolones: Nature of Aryl Cations Generated in Water*. Organic Letters, 2012. **14**(15): p. 3940-3943.
36. Sirtori, C., et al., *Effect of water-matrix composition on Trimethoprim solar photodegradation kinetics and pathways*. Water Research, 2010. **44**(9): p. 2735-2744.
37. Ge, L., et al., *New insights into the aquatic photochemistry of fluoroquinolone antibiotics: Direct photodegradation, hydroxyl-radical oxidation, and antibacterial activity changes*. Science of The Total Environment, 2015. **527-528**: p. 12-17.

38. Rueda-Marquez, J.J., et al., *A critical review on application of photocatalysis for toxicity reduction of real wastewaters*. Journal of Cleaner Production, 2020. **258**: p. 120694.
39. Ohtani, B., *Chapter 10 - Photocatalysis by inorganic solid materials: Revisiting its definition, concepts, and experimental procedures*, in *Advances in Inorganic Chemistry*, R.v. Eldik and G. Stochel, Editors. 2011, Academic Press. p. 395-430.
40. Li, Q. and F.-t. Li, *Recent advances in molecular oxygen activation via photocatalysis and its application in oxidation reactions*. Chemical Engineering Journal, 2021. **421**: p. 129915.
41. Soni, V.K., et al., *Generation of N-Centered Radicals via a Photocatalytic Energy Transfer: Remote Double Functionalization of Arenes Facilitated by Singlet Oxygen*. Journal of the American Chemical Society, 2019. **141**(26): p. 10538-10545.
42. Anglada, J.M., et al., *Interconnection of Reactive Oxygen Species Chemistry across the Interfaces of Atmospheric, Environmental, and Biological Processes*. Accounts of Chemical Research, 2015. **48**(3): p. 575-583.
43. Vaya, D. and P.K. Surolia, *Semiconductor based photocatalytic degradation of pesticides: An overview*. Environmental Technology & Innovation, 2020. **20**: p. 101128.
44. Concina, I., Z.H. Ibupoto, and A. Vomiero, *Semiconducting metal oxide nanostructures for water splitting and photovoltaics*. Advanced Energy Materials, 2017. **7**(23): p. 1700706.
45. Byrne, J.A., et al., *Immobilisation of TiO<sub>2</sub> powder for the treatment of polluted water*. Applied Catalysis B: Environmental, 1998. **17**(1): p. 25-36.
46. Farhan Hanafi, M. and N. Sapawe, *An overview of recent developments on semiconductor catalyst synthesis and modification used in photocatalytic reaction*. Materials Today: Proceedings, 2020. **31**: p. A151-A157.
47. Jeevanandam, J., et al., *Review on nanoparticles and nanostructured materials: history, sources, toxicity and regulations*. Beilstein Journal of Nanotechnology, 2018. **9**: p. 1050-1074.
48. Khan, I., K. Saeed, and I. Khan, *Nanoparticles: Properties, applications and toxicities*. Arabian Journal of Chemistry, 2019. **12**(7): p. 908-931.
49. Cruz-Martínez, H., et al., *Mexican contributions for the improvement of electrocatalytic properties for the oxygen reduction reaction in PEM fuel cells*. International Journal of Hydrogen Energy, 2019. **44**(24): p. 12477-12491.
50. Debe, M.K., *Electrocatalyst approaches and challenges for automotive fuel cells*. Nature, 2012. **486**(7401): p. 43-51.
51. Jacob, T., *The mechanism of forming H<sub>2</sub>O from H<sub>2</sub> and O<sub>2</sub> over a Pt catalyst via direct oxygen reduction*. Fuel cells, 2006. **6**(3-4): p. 159-181.

52. Rajput, H., et al., *Photoelectrocatalysis as a high-efficiency platform for pulping wastewater treatment and energy production*. Chemical Engineering Journal, 2021. **412**: p. 128612.
53. Yang, W., et al., *Strategies for enhancing the photocurrent, photovoltage, and stability of photoelectrodes for photoelectrochemical water splitting*. Chemical Society Reviews, 2019. **48**(19): p. 4979-5015.
54. Chen, Z., H.N. Dinh, and E. Miller, *Photoelectrochemical water splitting*. Vol. 344. 2013: Springer.
55. Hisatomi, T., J. Kubota, and K. Domen, *Recent advances in semiconductors for photocatalytic and photoelectrochemical water splitting*. Chemical Society Reviews, 2014. **43**(22): p. 7520-7535.
56. Joy, J., J. Mathew, and S.C. George, *Nanomaterials for photoelectrochemical water splitting—review*. International Journal of hydrogen energy, 2018. **43**(10): p. 4804-4817.
57. Jiang, C., et al., *Photoelectrochemical devices for solar water splitting—materials and challenges*. Chemical Society Reviews, 2017. **46**(15): p. 4645-4660.
58. Al-Hakkani, M.F., G.A. Gouda, and S.H. Hassan, *A review of green methods for phyto-fabrication of hematite ( $\alpha$ - $Fe_2O_3$ ) nanoparticles and their characterization, properties, and applications*. Heliyon, 2021. **7**(1).
59. Chen, L., et al., *Optoelectronic modeling of the Si/ $\alpha$ - $Fe_2O_3$  heterojunction photoanode*. Nano Energy, 2018. **43**: p. 177-183.
60. Adhikari, S., S. Selvaraj, and D.-H. Kim, *Construction of heterojunction photoelectrode via atomic layer deposition of  $Fe_2O_3$  on  $Bi_2WO_6$  for highly efficient photoelectrochemical sensing and degradation of tetracycline*. Applied Catalysis B: Environmental, 2019. **244**: p. 11-24.
61. Li, J., et al., *Controlled synthesis of  $Fe_2O_3$  modified  $Ag-010BiVO_4$  heterostructures with enhanced photoelectrochemical activity toward the dye degradation*. Applied Surface Science, 2017. **399**: p. 1-9.
62. Xia, L., et al., *High-performance  $BiVO_4$  photoanodes cocatalyzed with an ultrathin  $\alpha$ - $Fe_2O_3$  layer for photoelectrochemical application*. Applied Catalysis B: Environmental, 2017. **204**: p. 127-133.
63. Ghane, N. and S. Sadrnezhad, *Combustion synthesis of g- $C_3N_4/Fe_2O_3$  nanocomposite for superior photoelectrochemical catalytic performance*. Applied Surface Science, 2020. **534**: p. 147563.
64. Ng, K.H., et al., *A new method for the fabrication of a bilayer  $WO_3/Fe_2O_3$  photoelectrode for enhanced photoelectrochemical performance*. Materials Research Bulletin, 2018. **98**: p. 47-52.
65. Yan, Y., et al.,  *$Ag_3PO_4/Fe_2O_3$  composite photocatalysts with an n–n heterojunction semiconductor structure under visible-light irradiation*. Ceramics International, 2014. **40**(7): p. 9095-9100.

66. Crini, G. and E. Lichtfouse, *Advantages and disadvantages of techniques used for wastewater treatment*. Environmental Chemistry Letters, 2019. **17**(1): p. 145-155.
67. Yao, W.F., et al., *Synthesis and photocatalytic property of bismuth titanate  $Bi_4Ti_3O_{12}$* . Materials Letters, 2003. **57**(13-14): p. 1899-1902.
68. Kusuma, K., et al., *Probe sonicated synthesis of bismuth oxide ( $Bi_2O_3$ ): photocatalytic application and electrochemical sensing of ascorbic acid and lead*. Journal of Nanomaterials, 2022. **2022**(1): p. 3256611.
69. Haruna, A., I. Abdulkadir, and S. Idris, *Photocatalytic activity and doping effects of  $BiFeO_3$  nanoparticles in model organic dyes*. Heliyon, 2020. **6**(1).
70. Priya, A., et al., *Synthesis of  $BiFeWO_6/WO_3$  nanocomposite and its enhanced photocatalytic activity towards degradation of dye under irradiation of light*. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2018. **559**: p. 83-91.
71. Samsudin, M.F.R., S. Sufian, and B. Hameed, *Epigrammatic progress and perspective on the photocatalytic properties of  $BiVO_4$ -based photocatalyst in photocatalytic water treatment technology: A review*. Journal of Molecular Liquids, 2018. **268**: p. 438-459.
72. Zhang, L., et al.,  *$Bi_2WO_6$  micro/nano-structures: synthesis, modifications and visible-light-driven photocatalytic applications*. Applied Catalysis B: Environmental, 2011. **106**(1-2): p. 1-13.
73. Bi, J., et al., *Simple solvothermal routes to synthesize nanocrystalline  $Bi_2MoO_6$  photocatalysts with different morphologies*. Acta Materialia, 2007. **55**(14): p. 4699-4705.
74. Sun, S., et al., *Visible light-induced photocatalytic oxidation of phenol and aqueous ammonia in flowerlike  $Bi_2Fe_4O_9$  suspensions*. The Journal of Physical Chemistry C, 2009. **113**(29): p. 12826-12831.
75. Sun, H., et al., *Ni, Eu-Co doping effect on the photocatalytic activity and magnetic recyclability in multifunctional single-phase photocatalysts  $Bi_5FeTi_3O_{15}$* . Journal of colloid and interface science, 2019. **534**: p. 499-508.
76. Chen, F., Y. Cao, and D. Jia, *Facile synthesis of  $Bi_2S_3$  hierarchical nanostructure with enhanced photocatalytic activity*. Journal of colloid and interface science, 2013. **404**: p. 110-116.
77. Cheng, H., B. Huang, and Y. Dai, *Engineering  $BiOX$  ( $X= Cl, Br, I$ ) nanostructures for highly efficient photocatalytic applications*. Nanoscale, 2014. **6**(4): p. 2009-2026.
78. Ye, L., et al., *Recent advances in  $BiOX$  ( $X= Cl, Br$  and  $I$ ) photocatalysts: synthesis, modification, facet effects and mechanisms*. Environmental Science: Nano, 2014. **1**(2): p. 90-112.

79. Arumugam, M. and M.Y. Choi, *Recent progress on bismuth oxyiodide (BiOI) photocatalyst for environmental remediation*. Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 2020. **81**: p. 237-268.
80. Liu, Y., et al., *Enhancement of visible light mineralization ability and photocatalytic activity of BiPO<sub>4</sub>/BiOI*. Applied Catalysis B: Environmental, 2015. **163**: p. 547-553.
81. Shan, L.-w., et al., *Photoelectrochemical (PEC) water splitting of BiOI {001} nanosheets synthesized by a simple chemical transformation*. Journal of Alloys and Compounds, 2016. **665**: p. 158-164.
82. Dai, W.-W. and Z.-Y. Zhao, *Electronic structure and optical properties of BiOI as a photocatalyst driven by visible light*. Catalysts, 2016. **6**(9): p. 133.
83. Hu, X., et al., *Step-scheme NiO/BiOI heterojunction photocatalyst for rhodamine photodegradation*. Applied Surface Science, 2020. **511**: p. 145499.
84. Chang, C., et al., *Novel mesoporous graphite carbon nitride/BiOI heterojunction for enhancing photocatalytic performance under visible-light irradiation*. ACS applied materials & interfaces, 2014. **6**(7): p. 5083-5093.
85. Luo, J., et al., *Enhanced visible-light-driven photocatalytic activity of WO<sub>3</sub>/BiOI heterojunction photocatalysts*. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 2015. **410**: p. 168-176.
86. Hu, T., et al., *A novel Z-scheme Bi<sub>2</sub>MoO<sub>6</sub>/BiOBr photocatalyst for enhanced photocatalytic activity under visible light irradiation*. Applied Surface Science, 2018. **456**: p. 473-481.
87. Meng, L., Y. Qu, and L. Jing, *Recent advances in BiOBr-based photocatalysts for environmental remediation*. Chinese Chemical Letters, 2021. **32**(11): p. 3265-3276.
88. Imam, S.S., R. Adnan, and N.H.M. Kaus, *The photocatalytic potential of BiOBr for wastewater treatment: A mini-review*. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2021. **9**(4): p. 105404.
89. Stelo, F., et al., *Recent advances in Bi<sub>2</sub>MoO<sub>6</sub> based Z-scheme heterojunctions for photocatalytic degradation of pollutants*. Journal of Alloys and Compounds, 2020. **829**: p. 154591.
90. Lai, Y.-J. and D.-J. Lee, *Solid mediator Z-scheme heterojunction photocatalysis for pollutant oxidation in water: Principles and synthesis perspectives*. Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers, 2021. **125**: p. 88-114.
91. Jiang, W., et al., *Consciously constructing heterojunction or direct Z-scheme photocatalysts by regulating electron flow direction*. Acs Catalysis, 2018. **8**(3): p. 2209-2217.
92. Wang, H., et al., *Semiconductor heterojunction photocatalysts: design, construction, and photocatalytic performances*. Chemical Society Reviews, 2014. **43**(15): p. 5234-5244.

93. Yang, H., *A short review on heterojunction photocatalysts: Carrier transfer behavior and photocatalytic mechanisms*. Materials Research Bulletin, 2021. **142**: p. 111406.
94. Li, X., et al., *Graphene-based heterojunction photocatalysts*. Applied Surface Science, 2018. **430**: p. 53-107.
95. Gao, Y., et al., *Liposome-mediated in situ formation of type-I heterojunction for amplified photoelectrochemical immunoassay*. Analytical Chemistry, 2022. **94**(11): p. 4859-4865.
96. Shi, W., et al., *Effect of different carbon dots positions on the transfer of photo-induced charges in type I heterojunction for significantly enhanced photocatalytic activity*. Separation and Purification Technology, 2023. **304**: p. 122337.
97. Kshirsagar, A.S. and P.K. Khanna, *CuSbSe<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub>: novel type-II heterojunction nano-photocatalyst*. Materials Chemistry Frontiers, 2019. **3**(3): p. 437-449.
98. Qi, K., et al., *TiO<sub>2</sub>-based photocatalysts from type-II to S-scheme heterojunction and their applications*. Journal of Colloid and Interface Science, 2024. **675**: p. 150-191.
99. Zeng, J., et al., *A novel design of SiH/CeO<sub>2</sub> (111) van der Waals type-II heterojunction for water splitting*. Physical Chemistry Chemical Physics, 2021. **23**(4): p. 2812-2818.
100. Qu, C. and D.-w. Liang, *Novel electrochemical advanced oxidation processes with H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> generation cathode for water treatment: A review*. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2022. **10**(3): p. 107896.
101. Li, J., et al., *Defect-band bridge photothermally activates Type III heterojunction for CO<sub>2</sub> reduction and typical VOCs oxidation*. Applied Catalysis B: Environmental, 2022. **309**: p. 121248.
102. Salazar-Marín, D., et al., *Distinguishing between type II and S-scheme heterojunction materials: A comprehensive review*. Applied Surface Science Advances, 2024. **19**: p. 100536.
103. Xue, W., et al., *Silver-based semiconductor Z-scheme photocatalytic systems for environmental purification*. Journal of hazardous materials, 2020. **390**: p. 122128.
104. Xu, Q., et al., *Direct Z-scheme photocatalysts: Principles, synthesis, and applications*. Materials Today, 2018. **21**(10): p. 1042-1063.
105. Cui, K., et al., *Facile synthesis of intercalated Z-scheme Bi<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> composite photocatalysts for effective removal of 2-Mercaptobenzothiazole: degradation pathways and mechanism*. Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers, 2020. **111**: p. 212-221.

106. Balu, S., et al., *Synthesis of  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> decorated g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/ZnO ternary Z-scheme photocatalyst for degradation of tartrazine dye in aqueous media*. Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers, 2019. **99**: p. 258-267.
107. He, S., et al., *Construction of core-shell heterojunction regulating  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> layer on CeO<sub>2</sub> nanotube arrays enables highly efficient Z-scheme photoelectrocatalysis*. Applied Catalysis B: Environmental, 2020. **276**: p. 119138.
108. He, R., et al., *Room-temperature in situ fabrication and enhanced photocatalytic activity of direct Z-scheme BiOI/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> photocatalyst*. Applied Surface Science, 2019. **465**: p. 964-972.
109. Schrebler, R., et al., *An electrochemical deposition route for obtaining  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> thin films*. Electrochemical and solid-state letters, 2006. **9**(7): p. C110.
110. Cao, J., et al., *Novel BiOI/BiOBr heterojunction photocatalysts with enhanced visible light photocatalytic properties*. Catalysis Communications, 2011. **13**(1): p. 63-68.
111. Rytwo, G. and A.L. Zelkind, *Evaluation of kinetic pseudo-order in the photocatalytic degradation of ofloxacin*. Catalysts, 2021. **12**(1): p. 24.
112. Zhu, M., et al., *Hydrothermal Synthesis of Hematite Nanoparticles and Their Electrochemical Properties*. The Journal of Physical Chemistry C, 2012. **116**(30): p. 16276-16285.
113. Khalil, M., et al., *Hydrothermal synthesis, characterization, and growth mechanism of hematite nanoparticles*. Journal of nanoparticle research, 2014. **16**: p. 1-10.
114. Hou, J., et al., *Ultrathin-layer structure of BiOI microspheres decorated on N-doped biochar with efficient photocatalytic activity*. Frontiers in chemistry, 2019. **7**: p. 378.
115. Shi, X., et al., *Change in photocatalytic NO removal mechanisms of ultrathin BiOBr/BiOI via NO<sub>3</sub><sup>-</sup> adsorption*. Applied Catalysis B: Environmental, 2019. **243**: p. 322-329.
116. Tahir, M., et al., *Investigation of optical, electrical and magnetic properties of hematite  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanoparticles via sol-gel and co-precipitation method*. Journal of King Saud University-Science, 2023. **35**(5): p. 102695.
117. Lu, X.-F., et al.,  *$\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>@PANI core-shell nanowire arrays as negative electrodes for asymmetric supercapacitors*. ACS applied materials & interfaces, 2015. **7**(27): p. 14843-14850.
118. Hou, J., et al., *Micro and nano hierarchical structures of BiOI/activated carbon for efficient visible-light-photocatalytic reactions*. Scientific Reports, 2017. **7**(1): p. 11665.
119. Zhao, C., et al., *3D BiOBr/BiOCl heterostructure microspheres with enhanced photocatalytic activity*. Journal of Materials Science: Materials in Electronics, 2020. **31**: p. 1868-1878.

120. Landi Jr, S., et al., *Use and misuse of the Kubelka-Munk function to obtain the band gap energy from diffuse reflectance measurements*. Solid state communications, 2022. **341**: p. 114573.
121. Kleiman-Shwarsstein, A., et al., *Electrodeposited aluminum-doped  $\alpha$ - $Fe_2O_3$  photoelectrodes: experiment and theory*. Chemistry of Materials, 2010. **22**(2): p. 510-517.
122. Cai, J., et al., *Electrodeposition of Sn-doped hollow  $\alpha$ - $Fe_2O_3$  nanostructures for photoelectrochemical water splitting*. Journal of alloys and compounds, 2013. **574**: p. 421-426.
123. Dhiman, P., et al., *Robust magnetic ZnO- $Fe_2O_3$  Z-scheme heterojunctions with in-built metal-redox for high performance photo-degradation of sulfamethoxazole and electrochemical dopamine detection*. Environmental research, 2021. **197**: p. 111074.
124. Guo, F., et al., *Z-scheme heterojunction g- $C_3N_4$ @PDA/BiOBr with biomimetic polydopamine as electron transfer mediators for enhanced visible-light driven degradation of sulfamethoxazole*. Chemical Engineering Journal, 2020. **386**: p. 124014.
125. Ongaro, M., et al., *Arrays of templated  $TiO_2$  nanofibres as improved photoanodes for water splitting under visible light*. Nanotechnology, 2015. **26**(16): p. 165402.
126. Mihai, S., et al., *Rutile  $Ru_xTi_{1-x}O_2$  nanobelts to enhance visible light photocatalytic activity*. Scientific Reports, 2019. **9**(1): p. 18798.
127. Lu, M., et al., *One-pot hydrothermal fabrication of 2D/2D BiOIO<sub>3</sub>/BiOBr Z-scheme heterostructure with enhanced photocatalytic activity*. Journal of Colloid and Interface Science, 2022. **625**: p. 664-679.
128. Lu, M., X. Xiao, and G. Zeng, *Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub> nanorods and BiOI nanosheets co-modified BiOIO<sub>3</sub> nanosheets: An efficient vis-light response photocatalysts for RhB degradation*. Journal of Alloys and Compounds, 2021. **885**: p. 160996.
129. Wang, S., et al., *A plate-on-plate sandwiched Z-scheme heterojunction photocatalyst: BiOBr-Bi<sub>2</sub>MoO<sub>6</sub> with enhanced photocatalytic performance*. Applied Surface Science, 2017. **391**: p. 194-201.
130. Ren, G., et al., *Z-scheme heterojunction composed of Fe-doped g- $C_3N_4$  and Bi<sub>2</sub>MoO<sub>6</sub> for photo-fenton degradation of antibiotics over a wide pH range: Activity and toxicity assessment*. Environmental Research, 2024. **252**: p. 118886.
131. Xiong, S., et al., *One-step preparation of well-dispersed spindle-like  $Fe_2O_3$  nanoparticles on g- $C_3N_4$  as highly efficient photocatalysts*. Ecotoxicology and Environmental Safety, 2021. **208**: p. 111519.
132. Cao, J., et al., *Chemical etching preparation of BiOI/BiOBr heterostructures with enhanced photocatalytic properties for organic dye removal*. Chemical Engineering Journal, 2012. **185-186**: p. 91-99.

133. Núñez-de la Rosa, Y., et al., *Unraveling the time evolution and post mortem changes of nanometric MnOOH during in situ oxidation of ciprofloxacin by activated peroxymonosulfate*. Applied Catalysis B: Environmental, 2023. **327**: p. 122439.
134. Vasconcelos, T.G., et al., *Photo-degradation of the antimicrobial ciprofloxacin at high pH: identification and biodegradability assessment of the primary by-products*. Chemosphere, 2009. **76**(4): p. 487-493.
135. Wu, Q., et al., *Adsorption and intercalation of ciprofloxacin on montmorillonite*. Applied Clay Science, 2010. **50**(2): p. 204-211.
136. Fatibello Filho, O., *Equilíbrio iônico: aplicações em química analítica*. 2023: EdUFSCar.
137. Cardoso, J.C., G.G. Bessegato, and M.V.B. Zanoni, *Efficiency comparison of ozonation, photolysis, photocatalysis and photoelectrocatalysis methods in real textile wastewater decolorization*. Water research, 2016. **98**: p. 39-46.
138. Wang, Q., et al., *Facile synthesis of direct Z-scheme PPy/NH<sub>2</sub>-UiO-66 heterojunction for enhanced photocatalytic Cr (VI) reduction, industrial electroplating wastewater treatment, and tetracycline degradation*. Applied Catalysis B: Environmental, 2024. **344**: p. 123669.
139. Li, Q., et al., *Boosting photo-self-Fenton-like reaction via ferric-ellagate complex for environmental remediation*. Separation and Purification Technology, 2024. **338**: p. 126450.
140. He, H., S. Wang, and J. Wang, *Degradation of 3-methylindole by ionizing radiation: Performance and pathway*. Separation and Purification Technology, 2021. **278**: p. 119515.
141. Zhang, H., et al., *Unraveling the Toxicity Associated with Ciprofloxacin Biodegradation in Biological Wastewater Treatment*. Environmental Science & Technology, 2022. **56**(22): p. 15941-15952.
142. Wang, L., et al., *S-scheme MOF-on-MOF heterojunctions for enhanced photo-Fenton Cr(VI) reduction and antibacterial effects*. Chemosphere, 2023. **344**: p. 140277.
143. Fu, Y., et al., *Multi-functional Ag/Ag<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>/AgPMo with S-scheme heterojunction for boosted photocatalytic performance*. Separation and Purification Technology, 2023. **317**: p. 123922.
144. Xue, B., et al., *Ferric-ellagate complex: A promising multifunctional photocatalyst*. Chemosphere, 2023. **332**: p. 138829.
145. Stoll, S. and A. Schweiger, *EasySpin, a comprehensive software package for spectral simulation and analysis in EPR*. Journal of Magnetic Resonance, 2006. **178**(1): p. 42-55.
146. Cong, Y., et al., *Fabrication of Z-Scheme Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MoS<sub>2</sub>-Cu<sub>2</sub>O Ternary Nanofilm with Significantly Enhanced Photoelectrocatalytic Performance*. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2018. **57**(3): p. 881-890.

147. Garcia-Segura, S. and E. Brillas, *Applied photoelectrocatalysis on the degradation of organic pollutants in wastewaters*. Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews, 2017. **31**: p. 1-35.
148. Nkwachukwu, O.V., et al., *Perovskites in photoelectrocatalytic water treatment: Bismuth ferrite - graphite nanoparticles composite photoanode for the removal of ciprofloxacin in water*. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 2023. **434**: p. 114275.
149. Hosseini, M., et al., *Degradation of ciprofloxacin antibiotic using photoelectrocatalyst process of Ni-doped ZnO deposited by RF sputtering on FTO as an anode electrode from aquatic environments: Synthesis, kinetics, and ecotoxicity study*. Microchemical Journal, 2020. **154**: p. 104663.
150. Orimolade, B.O., et al., *Visible light driven photoelectrocatalysis on a FTO/BiVO<sub>4</sub>/BiOI anode for water treatment involving emerging pharmaceutical pollutants*. Electrochimica Acta, 2019. **307**: p. 285-292.
151. Jayeola, K.D., et al., *The design and characterisation of a Z-scheme Bi<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S/ZnO heterojunction photoanode for the photoelectrochemical removal of ciprofloxacin in synthetic and real wastewater*. Chemical Engineering Journal, 2024. **479**: p. 147482.