



INFLUÊNCIA DA MODIFICAÇÃO COM COBALTO NA ATIVIDADE FOTOCATALÍTICA DO $\text{Bi}_4\text{O}_5\text{BrCl}$ PARA DEGRADAÇÃO DE CIPROFLOXACINA

Anne K. G. Pestana¹; Taíssa K. A. Gonçalves²; Alan S. de Menezes²; Márcio A. P. Almeida^{2*}; Aline A. C. França¹

¹Universidade Estadual do Maranhão, (DQM/CECEN), São Luís – MA, Brasil, CEP: 65055-310

²Universidade Federal do Maranhão, (DEFIS/CCET), ^{2*}Interdisciplinar em Ciência e Tecnologia (CCET), São Luís – MA, Brasil, CEP: 65080-805

anne.pestana24@gmail.com

Palavras-Chave: Ciprofloxacina, Fotocatálise heterogênea, Semicondutores de bismuto.

Introdução

A presença de contaminantes emergentes em ambientes aquáticos tem despertado preocupação devido aos possíveis impactos ambientais e à saúde humana. Entre esses contaminantes, destacam-se os fármacos, que podem alcançar os corpos d'água por meio do descarte inadequado e da baixa eficiência dos processos convencionais de tratamento de efluentes. A ciprofloxacina (CIP), um antibiótico da classe das fluoroquinolonas, apresenta ampla utilização e tem sido detectada em diferentes ambientes aquáticos, o que reforça a necessidade de desenvolver métodos eficientes para sua remoção e degradação (Ikehata; Naghashkar; El-Din, 2006).

Nesse contexto, os processos oxidativos avançados (POAs) apresentam-se como uma alternativa para o tratamento de águas contaminadas, pois são baseados na geração de espécies oxidantes capazes de promover degradação de compostos orgânicos. Entre esses processos, a fotocatálise heterogênea destaca-se pelo uso de materiais semicondutores que, sob irradiação com energia adequada, promovem a formação de pares elétron-lacuna. Esses portadores de carga podem participar de reações na superfície do material, contribuindo para a formação de espécies reativas responsáveis pela degradação de contaminantes orgânicos (Nogueira; Jardim, 1998; Andreozzi *et al.*, 1999).

Entre os semicondutores estudados para aplicações fotocatalíticas, os materiais à base de bismuto têm recebido atenção devido às suas propriedades estruturais e ópticas e ao potencial de aplicação na degradação de poluentes orgânicos. Entretanto, fatores como a recombinação dos pares elétron-lacuna podem limitar a eficiência do processo fotocatalítico. Modificações na composição dos materiais semicondutores têm sido investigadas com o objetivo de alterar suas propriedades e favorecer os processos envolvidos na separação e transferência de cargas, podendo contribuir para o aumento da atividade fotocatalítica (Hassan *et al.*, 2022; Li *et al.*, 2023).



Em estudo anterior, a avaliação de diferentes composições à base de bismuto permitiu identificar o $\text{Bi}_4\text{O}_5\text{BrCl}$ como material de melhor desempenho na degradação fotocatalítica da ciprofloxacina. A partir desse resultado, torna-se relevante investigar se a heterojunção desse material com diferentes teores de Co_3O_4 pode alterar suas propriedades e influenciar sua atividade fotocatalítica. Assim, este trabalho tem como objetivo investigar a influência da modificação do $\text{Bi}_4\text{O}_5\text{BrCl}$ com 5, 10 e 20% de Co_3O_4 sobre suas propriedades estruturais e vibracionais e sobre atividade fotocatalítica na degradação da ciprofloxacina.

Material e Métodos

O $\text{Bi}_4\text{O}_5\text{BrCl}$ foi sintetizado a partir de misturas de soluções de KBr, KCl e $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$, nas proporções molares correspondentes à composição desejada (0,2163 g, 0,015 g e 0,9899 g, respectivamente), utilizando tratamento hidrotérmico a 160 °C em reator selado. Após o tratamento, o material foi separado por centrifugação, lavado com água deionizada para remoção de impurezas, seco em estufa a 60 °C por 12h e calcinado a 550 °C por 5h.

Para a obtenção do Co_3O_4 , foram utilizados 5,81 g de acetato de cobalto e 10 mL de água, seguidos da adição de 20 mL de NaOH 0,5 mol L⁻¹ sob agitação lenta. A mistura foi mantida sob agitação magnética por 10 min e aquecida a 80 °C. Em seguida, foi transferida para um reator e submetida a tratamento térmico por 180° C por 5h. O material obtido foi lavado com água, centrifugado cinco vezes a 3500 rpm, seco em estufa a 60 °C por 12h e calcinado a 550 °C por 5h. Posteriormente, o material $\text{Bi}_4\text{O}_5\text{BrCl}$ foi combinado com diferentes proporções de Co_3O_4 , correspondentes a 5, 10 e 20%, obtendo-se as amostras $\text{Bi}_4\text{O}_5\text{BrCl}/\text{Co}-5$, $\text{BOBCl}/\text{Co}-10$ e $\text{BOBCl}/\text{Co}-20$.

A caracterização dos materiais foi realizada por difração de raios X (DRX) e espectroscopia Raman. Os difratogramas foram obtidos em equipamento Bruker D8 Advance, utilizando radiação Cu-K α ($\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$), com tensão de 40 kV e corrente de 40mA, no intervalo de 2θ entre 5° e 60°, passo de 0,02° e tempo de contagem de 0,5 s por passo. Os espectros Raman foram obtidos à temperatura ambiente em espectrômetro Bruker RFS100, utilizando laser Nd: YAG de 1064 nm e potência nominal de 100mW. A atividade fotocatalítica foi avaliada pela degradação da CIP em solução, sob irradiação UV-Vis e temperatura controlada em 25 °C. Alíquotas de 6 mL foram coletadas em intervalos regulares e analisadas por espectroscopia UV-Vis, acompanhando-se a variação da absorbância em 275 nm durante o processo de degradação.

Resultados e Discussão

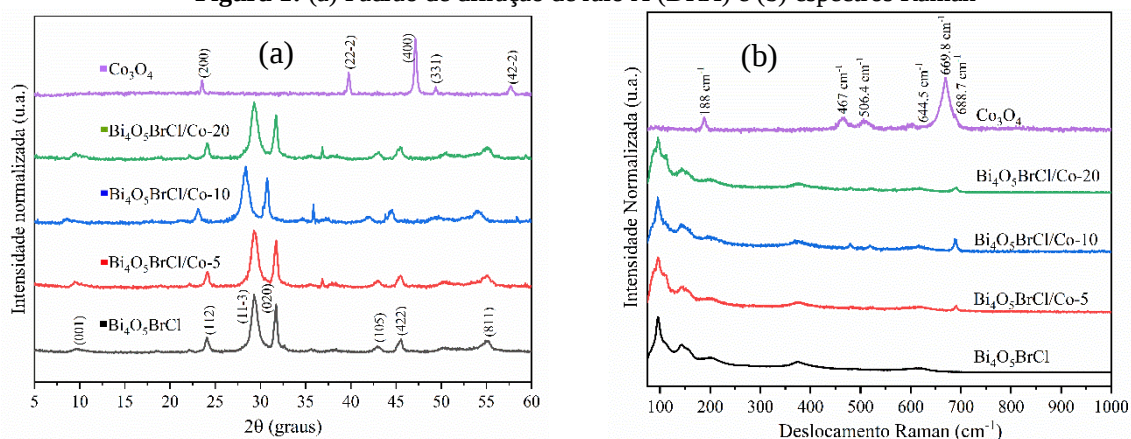
Caracterização vibracional e estrutural dos materiais

A Figura 1a apresenta os difratogramas de raios X (DRX) do $\text{Bi}_4\text{O}_5\text{Br}_2\text{Cl}$, das amostras $\text{Bi}_4\text{O}_5\text{BrCl}/\text{Co}-5$, $\text{Bi}_4\text{O}_5\text{BrCl}/\text{Co}-10$ e $\text{Bi}_4\text{O}_5\text{BrCl}/\text{Co}-20$, além do padrão de referência do Co_3O_4 . O difratograma do $\text{Bi}_4\text{O}_5\text{BrCl}$ apresenta as reflexões características da fase de bismuto. Após a incorporação de Co_3O_4 , observam-se alterações no perfil dos difratogramas das

amostras modificadas e o surgimento de reflexões atribuídas à fase Co_3O_4 , especialmente para a amostra $\text{Bi}_4\text{O}_5\text{BrCl}/\text{Co}-20$, indicando a coexistência das fases no sistema.

Os resultados de DRX são complementados pelos espectros Raman apresentados na Figura 1b. O espectro do Co_3O_4 apresenta bandas características nas regiões de aproximadamente 467 e $640\text{-}690\text{ cm}^{-1}$. Nas amostras modificadas, observam-se bandas associadas aos modos vibracionais do Co_3O_4 , cuja contribuição se torna mais evidente com o aumento de sua proporção. Dessa forma, os resultados obtidos por DRX e Raman confirmam a presença da fase Co_3O_4 nas amostras $\text{Bi}_4\text{O}_5\text{BrCl}/\text{Co}-5$, $\text{Bi}_4\text{O}_5\text{BrCl}/\text{Co}-10$ e $\text{Bi}_4\text{O}_5\text{BrCl}/\text{Co}-20$, com maior contribuição dessa fase nos materiais contendo maiores teores do óxido. A formação de sistemas compostos pode modificar as propriedades do semiconductor e favorecer processos de transferência de carga, entretanto, o efeito depende da composição e da interação entre as fases (Balakumar *et al.*, 2022; Li *et al.*, 2023).

Figura 1: (a) Padrão de difração de raio X (DRX) e (b) espectros Raman



Fonte: Autores (2026)

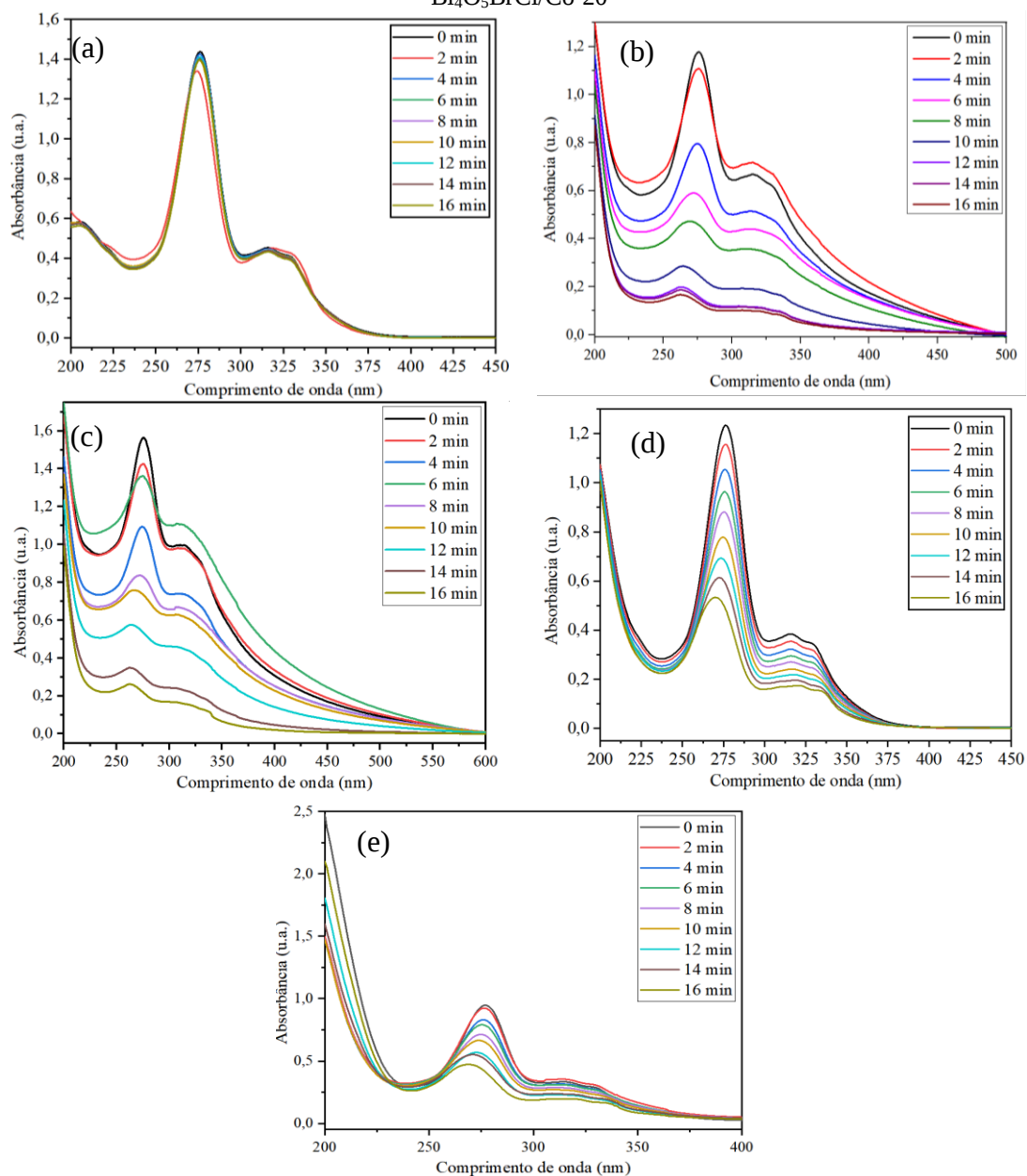
Avaliação da atividade fotocatalítica

A atividade fotocatalítica dos materiais foi avaliada pela degradação da ciprofloxacina (CIP) sob irradiação UV-Vis. Antes do início da irradiação, as suspensões permaneceram por 30 min no escuro para permitir o estabelecimento do equilíbrio entre os processos de adsorção e dessorção. A concentração de CIP após esse período foi considerada como C_0 . Em seguida, iniciou-se a irradiação, sendo coletadas alíquotas em intervalos de 2 min até 16 min para o acompanhamento da degradação por espectroscopia UV-Vis.

A Figura 2 apresenta os espectros de UV-Vis obtidos durante a degradação da CIP. Para os diferentes sistemas, observam-se bandas de absorção principalmente na região de aproximadamente 275-280 nm, além de uma contribuição mais ampla entre 310 e 330 nm. Durante a irradiação, a diminuição da intensidade dessas bandas indica a redução da concentração de CIP na solução. Para o $\text{Bi}_4\text{O}_5\text{BrCl}$ e o $\text{Bi}_4\text{O}_5\text{BrCl}/\text{Co}-5$, essa redução foi mais pronunciada, evidenciando maior remoção do contaminante. Em contraste, as amostras

contendo 10 e 20% de Co_3O_4 apresentaram diminuição menos acentuada das bandas, enquanto o Co_3O_4 praticamente não apresentou alterações espectrais significativas ao longo do tempo de irradiação. De modo geral, não foram observados deslocamentos significativos das principais bandas, predominando a redução de intensidade com o avanço da reação.

Figura 2: Espectros UV-Vis (a) Co_3O_4 ; (b) $\text{Bi}_4\text{O}_5\text{BrCl}$; (c) $\text{Bi}_4\text{O}_5\text{BrCl/Co-5}$; (d) $\text{Bi}_4\text{O}_5\text{BrCl/Co-10}$ e (e) $\text{Bi}_4\text{O}_5\text{BrCl/Co-20}$

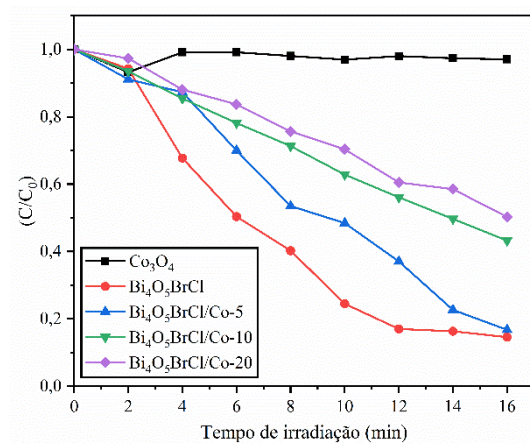


Fonte: Autores (2026)

A Figura 3 apresenta as curvas de degradação da ciprofloxacina em função do tempo de irradiação para os diferentes materiais.



Figura 3: Curvas de degradação fotocatalítica da cirpofloxacina em função do tempo de irradiação para os diferentes materiais.



Fonte: Autores (2026)

Os resultados quantitativos obtidos após 16 min de irradiação são apresentados na Tabela 1.

Tabela 1 – Desempenho fotocatalítico dos materiais na degradação da CIP após 16 min de irradiação UV-Vis

Material	C/C ₀	Degradação (%)
Co ₃ O ₄	0,9708	2,92
Bi ₄ O ₅ BrCl	0,1456	85,44
Bi ₄ O ₅ BrCl/Co-5	0,1676	83,24
Bi ₄ O ₅ BrCl/Co-10	0,4322	56,78
Bi ₄ O ₅ BrCl/Co-20	0,5026	49,74

Fonte: Autores (2026)

Os dados mostram que o Bi₄O₅BrCl apresentou a maior eficiência de degradação, alcançando 85,44%, seguido pelo Bi₄O₅BrCl/Co-5, com 83,24%. Assim, a incorporação de 5% de Co₃O₄ preservou a elevada atividade fotocatalítica do Bi₄O₅BrCl. Entretanto, o aumento da proporção de Co₃O₄ para 10 e 20% resultou em redução da eficiência, com valores de 56,78 e 49,74%, respectivamente. O Co₃O₄ isolado apresentou apenas 2,92% de degradação nas condições estudadas.

A tendência observada demonstra que o aumento da quantidade da segunda fase não promoveu uma melhoria progressiva da atividade fotocatalítica. Estudos envolvendo Bi₄O₅Br₂ modificado com diferentes fases também que a composição e a interação entre os componentes influenciam significativamente o desempenho fotocatalítico, sendo possível a existência de uma proporção mais favorável entre as fases (Di, *et al.*, 2015; Xu, *et al.*, 2021; Lu, *et al.*, 2023; Huang *et al.*, 2024). Nesse sentido, os resultados sugerem que a quantidade de óxido de cobalto exerce papel importante no comportamento fotocatalítico dos compósitos e que teores elevados dessa fase podem comprometer o desempenho do Bi₄O₅BrCl.

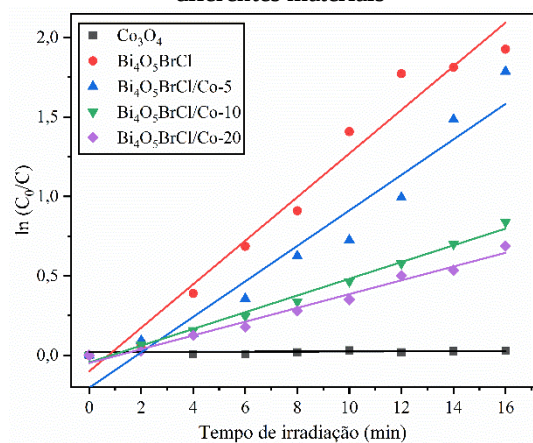
Análise cinética da degradação

A cinética da degradação foi avaliada por meio da relação:

$$\ln \left(\frac{C_0}{C} \right) = k_{app} t$$

em que k_{app} corresponde à constante de velocidade aparente e t ao tempo de irradiação. Os valores de k_{app} foram obtidos a partir do coeficiente angular das regressões lineares de $\ln(C_0/C)$ em função do tempo. A Figura 4 apresenta os ajustes cinéticos de pseudo-primeira ordem para a degradação fotocatalítica da ciprofloxacina pelos diferentes materiais.

Figura 4: Ajuste cinético de pseudo-primeira ordem para a degradação fotocatalítica da ciprofloxacina pelos diferentes materiais



Fonte: Autores (2026)

Para o $\text{Bi}_4\text{O}_5\text{BrCl}$, $\text{Bi}_4\text{O}_5\text{BrCl}/\text{Co-5}$, $\text{Bi}_4\text{O}_5\text{BrCl}/\text{Co-10}$ e $\text{Bi}_4\text{O}_5\text{BrCl}/\text{Co-20}$, os ajustes apresentaram valores de R^2 superiores a 0,94, indicando boa correlação com o modelo de pseudo-primeira ordem. Os valores obtidos são apresentados na Tabela 2.

Tabela 2 – Parâmetros cinéticos da degradação fotocatalítica da CIP

Material	$k_{app} \text{ (min}^{-1}\text{)}$	R^2
Co_3O_4	0,00027*	0,0052
$\text{Bi}_4\text{O}_5\text{BrCl}$	0,1371	0,9711
$\text{Bi}_4\text{O}_5\text{BrCl}/\text{Co-5}$	0,1116	0,9411
$\text{Bi}_4\text{O}_5\text{BrCl}/\text{Co-10}$	0,0526	0,9906
$\text{Bi}_4\text{O}_5\text{BrCl}/\text{Co-20}$	0,0433	0,9817

Fonte: Autores (2026)

*Nota: Para o Co_3O_4 , o baixo valor de R^2 indica que os dados não apresentaram ajuste satisfatório ao modelo de pseudo-primeira ordem, portanto, o valor de k_{app} deve ser interpretado com cautela.

A análise cinética mostrou que o $\text{Bi}_4\text{O}_5\text{BrCl}$ apresentou a maior constante de velocidade aparente ($0,1371 \text{ min}^{-1}$), seguido pelo $\text{Bi}_4\text{O}_5\text{BrCl}/\text{Co-5}$ ($0,1116 \text{ min}^{-1}$). Com o aumento do teor



de Co_3O_4 , observou-se a redução de k_{app} , alcançando $0,0526 \text{ min}^{-1}$ para o $\text{Bi}_4\text{O}_5\text{BrCl/Co-10}$ e $0,0433 \text{ min}^{-1}$ para o $\text{Bi}_4\text{O}_5\text{BrCl/Co-20}$. Essa tendência é consistente com os valores de degradação obtidos após 16 min e reforça que o aumento da proporção de Co_3O_4 não favoreceu a atividade fotocatalítica nas condições empregadas.

Para o Co_3O_4 , o valor muito baixo de R^2 (0,0052) demonstra que a evolução de $\ln(C_0/C)$ não apresentou comportamento linear satisfatório. Isso está associado à pequena variação de concentração observada durante a irradiação e é consistente com a baixa eficiência de degradação de 2,92%.

Conclusões

Os resultados demonstraram que a incorporação de Co_3O_4 ao $\text{Bi}_5\text{O}_4\text{Br}_2\text{Cl}$ promoveu alterações estruturais e vibracionais, confirmadas pelas técnicas de DRX e Raman, com maior contribuição da fase Co_3O_4 à medida que sua proporção foi aumentada. Na avaliação fotocatalítica, o $\text{Bi}_4\text{O}_5\text{BrCl}$ apresentou a maior eficiência de degradação da ciprofloxacina, alcançando 85,44% após 16 min de irradiação, enquanto a amostra $\text{Bi}_4\text{O}_5\text{BrCl/Co-5}$ apresentou desempenho próximo, com 83,24%. Entretanto, o aumento do teor de Co_3O_4 para 10 e 20% resultou em redução da eficiência, para 56,78 e 49,74%, respectivamente. A análise cinética confirmou essa tendência, com redução de k_{app} de $0,1371 \text{ min}^{-1}$ para o $\text{Bi}_4\text{O}_5\text{BrCl}$ para $0,1116$, $0,0526$ e $0,0433 \text{ min}^{-1}$ nas amostras contendo 5, 10 e 20% de Co_3O_4 , respectivamente. Assim, nas condições estudadas, a heterojunção entre o $\text{Bi}_4\text{O}_5\text{BrCl}$ e o Co_3O_4 , com maiores teores do óxido de cobalto não promoveu melhoria do desempenho fotocatalítico, sendo o $\text{Bi}_4\text{O}_5\text{BrCl}$ puro, o material de maior atividade. Além disso, este estudo tenha sido desenvolvido por meio de métodos experimentais convencionais, os dados obtidos podem contribuir para abordagens de Química Inteligente, constituindo uma base para futuras aplicações de ferramentas de inteligência artificial na previsão da atividade fotocatalítica e na otimização da composição de materiais.

Agradecimentos

Agradecemos à Universidade Estadual do Maranhão e à Universidade Federal do Maranhão pelos espaços cedidos e à FAPEMA pelo apoio financeiro.

Referências

ANDREOZZI, R.; CAPRIO, V.; INSOLA, A.; MAROTTA, R. Advanced oxidation processes (AOP) for water purification and recovery. *Catalysis Today*, v. 53, p. 51–59, 1999. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0920-5861\(99\)00102-9](https://doi.org/10.1016/S0920-5861(99)00102-9).

DI, J.; XIA, J.; JI, M.; YIN, S.; LI, H.; XU, H.; ZHANG, Q.; LI, H. Controllable synthesis of $\text{Bi}_4\text{O}_5\text{Br}_2$ ultrathin nanosheets for photocatalytic removal of ciprofloxacin and mechanism insight. *Journal of Materials Chemistry A*, v. 3, p. 15108–15118, 2015. DOI: <https://doi.org/10.1039/C5TA02388B>.



HASSAN, J. Z.; RAZA, A.; QUMAR, U.; LI, G. Recent advances in engineering strategies of Bi-based photocatalysts for environmental remediation. **Sustainable Materials and Technologies**, v. 33, e00478, 2022. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.susmat.2022.e00478>.

HUANG, L.; QIU, L.; LI, Y.; XIE, H.; ZHU, M.; LIU, S.; FU, Y.; HUANG, J.; LI, Y.; HUANG, L. Construction S-scheme Bi₄O₅Br₂/BiOI composite for accelerated charge separation and enhanced photocatalytic degradation and antibacterial performance. **Process Safety and Environmental Protection**, v. 191, p. 2140–2153, 2024. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.psep.2024.09.092>.

IKEHATA, K.; NAGHASHKAR, N. J.; EL-DIN, M. G. Degradation of aqueous pharmaceuticals by ozonation and advanced oxidation processes: a review. **Ozone: Science & Engineering**, v. 28, n. 6, p. 353–414, 2006. DOI: <https://doi.org/10.1080/01919510600985937>.

LU, J.; ZHANG, Y.; WANG, B.; ZHANG, F. Construction of novel Z-scheme CDs/Bi₄O₅Br₂/ATP heterojunction for photocatalytic degradation of ciprofloxacin. **Inorganic Chemistry Communications**, v. 153, 110759, 2023. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.inoche.2023.110759>.

NOGUEIRA, R. F. P.; JARDIM, W. F. Heterogeneous photocatalysis and its environmental applications. **Química Nova**, v. 21, n. 1, p. 69–72, 1998.

LI, Hui. et al. Recent advances in the application of bismuth-based catalysts for degrading environmental emerging organic contaminants through photocatalysis: A review. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 11, n. 6, p. 110371, 2023. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jece.2023.110371>.

XU, M. et al. Reduced graphene oxide/Bi₄O₅Br₂ nanocomposite with synergetic effects on improving adsorption and photocatalytic activity for the degradation of antibiotics. **Chemosphere**, v. 265, 129013, 2021. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.129013>.