

Avaliação fotocatalítica de cristais $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{40}$, obtido por minérios *in natura*, na degradação de norfloxacina

Vitória C. S. Silva^{1*}, Alessandra R. de Oliveira², Meirielle M. de Góis¹, Keurison F. Magalhães², João Maria Soares¹.

¹ Departamento de Física, Universidade do Estado do Rio Grande do Norte, 59625-620, Mossoró/RN, Brasil, vsilva.chris@gmail.com.

² Laboratório de Eletroquímica e Química Analítica, Departamento de Química, Universidade do Estado do Rio Grande do Norte, 59625-620, Mossoró/RN, Brasil.

Resumo/Abstract

RESUMO - A fotocatalise tem se destacado como um método promissor para o tratamento de águas contaminadas, por meio da degradação de compostos orgânicos residuais. Dentre os diversos semicondutores investigados como fotocatalisadores, destacam-se as silenitas de ferro. Neste trabalho, cristais do tipo silenita $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{40}$ foram produzidos por reação no estado sólido, utilizando minérios *in natura* como sólidos precursores. Medidas de difração de raios X confirmaram a formação predominante da fase silenita. A carga superficial do catalisador foi investigada por meio da análise do potencial zeta, sendo determinado um valor de -19,8 mV para pH 3 e -45,8 mV para pH 7. Análises de absorvância indicando que a amostra é capaz de absorver na região de comprimento de onda luz visível, além de um *band gap* de 2,56 eV. A atividade fotocatalítica da amostra foi avaliada a partir da degradação do fármaco norfloxacina (NOR). Observou-se que para reações em pH neutro, a eficiência do catalisador na degradação da NOR é melhor do que em meio mais ácido, com uma eficiência de fotodegradação de 42,2%.

Palavras-chave: $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{40}$, hematita, silenita de bismuto, reação no estado sólido, fotocatalise.

ABSTRACT - Photocatalysis has emerged as a promising method for the treatment of contaminated waters by degrading residual organic compounds. Among the various semiconductors investigated as photocatalysts, iron silenites stand out. In this work, crystals of the silenite type $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{40}$ were produced by solid-state reaction, using natural ores as precursor solids. X-ray diffraction measurements confirmed the predominant formation of the silenite phase. The surface charge of the catalyst was investigated by analyzing the zeta potential, and a value of -19.8 mV was determined for pH 3 and -45.8 mV for pH 7. Absorbance analyses indicated that the sample is capable of absorbing visible light in the wavelength region, in addition to a band gap of 2.56 eV. The photocatalytic activity of the sample was evaluated based on the degradation of the drug norfloxacin. It was observed that for reactions at neutral pH, the catalyst efficiency in NOR degradation is better than in more acidic media, with a photodegradation efficiency of 42.2%.

Keywords: $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{40}$, hematite, bismuth silenite, solid state reaction, photocatalysis.

Introdução

A contínua contaminação da água potável por compostos químicos nocivos, provenientes de diversas atividades humanas, como, por exemplo, dos setores agrícola, têxtil e farmacêutico, tem gerado uma crescente preocupação quanto aos impactos negativos sobre o meio ambiente e a saúde humana. Diante desse cenário, e considerando que a radiação solar é a principal fonte de energia do planeta, há um esforço significativo por parte dos cientistas no desenvolvimento de tecnologias sustentáveis que aproveitem essa fonte energética, visando aplicações no tratamento de águas residuais e na degradação de poluentes em meio aquoso (1, 2). Nesse contexto, um dos métodos que se destaca é a fotocatalise, um processo oxidativo avançado (POA) baseado na geração de radicais livres, especialmente o radical hidroxila ($\cdot\text{OH}$), altamente reativo, capazes de promover a degradação eficiente de poluentes.

Entre os materiais com potencial aplicação fotocatalítica, estão silenita com fórmula geral $\text{Bi}_{12}\text{MO}_{20}$ (M = Si, Ti, Ge, entre outros), que têm despertado grande interesse da comunidade científica devido às suas propriedades, tais como: eletro-ópticas, piezoelétricas, fotocondutivas e

fotorrefrativas (3, 4, 5, 6). Em particular, cristais de silenita de ferro, como a $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{40}$, têm se mostrado promissores como fotocatalisadores ideais sob radiação de luz visível, devido à elevada mobilidade de cargas fotogeradas, ao estreito band gap ($< 2,8$ eV) e à alta capacidade oxidativa dos buracos fotoinduzidos (3). As propriedades fotocatalíticas desse material têm sido amplamente exploradas na literatura, especialmente na produção de materiais heteroestruturados contendo a silenita de ferro, com aplicações na degradação de diversos compostos sob irradiação visível, como tetraciclina, 4-clorofenol, rodamina B, azul de metileno, entre outros (1, 7, 8, 9).

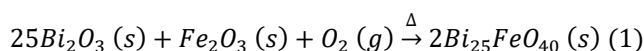
A $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{40}$ possui uma estrutura cúbica de corpo centrado (CCC), com grupo espacial $I23$ não-centrossimétrico. Sua célula unitária é composta por poliedros distorcidos de Bi-O, nos quais os íons Bi^{3+} estão coordenados a cinco átomos de oxigênio, além de um par de elétrons não ligantes $6s^2$. Já os íons Fe^{3+} estão localizados nos vértices e no centro do cubo, formando unidades tetraédricas com os átomos de oxigênio. Diversos métodos para a obtenção da $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{40}$, têm sido reportados na literatura, incluindo coprecipitação, reação no estado sólido, método hidrotérmico e síntese por combustão (10, 11, 12).

Neste estudo, cristais do tipo silenita $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{40}$ foram preparados por meio da reação no estado sólido, utilizando como precursores minérios *in natura* de bismuto e ferro, extraídos de jazidas localizadas no estado do Rio Grande do Norte, Brasil. Caracterizações estruturais foram realizadas com o objetivo de identificar a composição elementar e os parâmetros cristalográficos da amostra. O difratograma de raios X revelou a predominância da fase correspondente à silenita de ferro. O valor do *band gap* foi estimado a partir de medidas de absorbância, enquanto o potencial zeta foi determinado a fim de se conhecer a carga superficial do material em diferentes valores de pH. As análises preliminares serviram de base para avaliarmos a atividade fotocatalítica do composto na degradação do fármaco norfloxacin (NOR).

Experimental

Preparação da silenita BFO

A amostra $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{40}$ (BFO) foi preparada por meio da reação no estado sólido, um método que consiste no aquecimento de uma mistura de sólidos precursores para a formação de um novo composto com propriedades distintas dos reagentes de origem (13). Para esse fim, foram utilizados como precursores os pós dos minérios *in natura* de bismuto e ferro, previamente selecionados. Inicialmente, uma quantia de 0,01 g de minério de Fe foi adicionada a 0,98 g de minério de Bi. Os pós foram homogeneizados manualmente em almofariz e pistilo de ágata, por aproximadamente 30 minutos. Em seguida, a mistura foi submetida a um tratamento térmico em forno tipo mufla, à temperatura de 700 °C por 2 horas, a uma taxa de aquecimento de 10 °C/min, seguido de resfriamento rápido (*quenching*), a partir da remoção brusca da amostra no interior da mufla para o ambiente externo à temperatura de 25 °C, com o objetivo de evitar a formação das fases secundárias atribuídas ao polímorfo Bi_2O_3 . A reação encontra-se representada pela Equação 1.



Caracterizações da silenita BFO

Para determinar a composição elementar da amostra BFO, foram realizadas análises por Espectroscopia de Fluorescência de Raios X por Energia Dispersiva (EDXRF), à vácuo, utilizando o equipamento modelo EDX-7000 da Shimadzu Corporation. O sistema possui tubo de raios X com alvo de ródio (Rh), operando na faixa de 4–50 kV, com colimador de 10 mm de diâmetro. A análise das fases cristalinas e dos parâmetros cristalográficos foi realizada a partir do difratograma obtido em difração de raios X (DRX), utilizando o modelo AXRD - Benchtop da PROTO, com fonte de radiação $\text{Cu K}\alpha$, operando a 30 kV e 20 mA. A varredura foi feita no intervalo 2θ entre 10° e 80°, passo de 0,015° e tempo de incidência de 3 segundos. Para determinar o potencial zeta, foi utilizado o Zeta-Meter

System 3.0+ que tem como base o princípio da eletroforese. As análises para a amostra BFO foram realizadas à temperatura de 25 °C para valores de pH que variaram de 1,3 à 12, o qual era ajustado por intermédio de soluções de HCl (0,01 mol/L) e NaOH (0,01 mol/L). A absorbância e o *band gap* da BFO foram obtidos por medidas Espectrofotômetro UV-Vis Cary 4000 da Agilent.

Aplicação da silenita BFO na fotodegradação da NOR

Os experimentos de fotodegradação foram realizados uma única vez para cada condição experimental, utilizando-se uma solução aquosa de NOR com concentração de 20 ppm. As condições experimentais foram divididas em três processos, sendo a fotólise e fotocatalises com pH ácido (pH 3) e neutro (pH 7). A concentração do fotocatalisador BFO foi mantida constante em 500 ppm nos ensaios fotocatalíticos. Uma lâmpada de vapor de mercúrio de alta pressão com potência de 80 W (marca OSRAM, sem bulbo), conectada a um reator externo da marca Intral. O volume da solução em cada experimento foi de 100 mL. A solução contendo o catalisador foi mantida sob agitação constante em um reator batelada aberto.

No experimento de fotólise, a solução de NOR (pH 7) foi exposta diretamente à radiação sem adição de catalisador. Nos ensaios fotocatalíticos, a BFO foi previamente disperso na solução do fármaco e o sistema foi mantido em agitação no escuro por 30 minutos, a fim de atingir o equilíbrio de adsorção entre o contaminante e a superfície do catalisador (14). Durante os experimentos, alíquotas de 5 mL foram coletadas em tempos regulares de 0, 15, 30, 60, 90, 120, 150, 180, 210 e 240 minutos. Após cada coleta, foram realizadas medições de pH e condutividade das soluções, tanto do branco quanto daqueles contendo o catalisador. As alíquotas retiradas das soluções com o catalisador foram reintroduzidas no reator, juntamente com o material catalítico, para a continuidade do processo.

A eficiência da fotodegradação foi monitorada por meio de medidas espectrofotométricas, utilizando um Espectrofotômetro UV-Vis Cary 50 (Varian), com o uso de uma cubeta de quartzo de 1,0 cm de caminho ótico. Os espectros de absorção foram registrados na faixa de comprimento de onda de 200 a 800 nm. As amostras foram submetidas a centrifugação para separar o catalisador e evitar a dispersão de luz. A identificação de subprodutos gerados ao longo do processo de fotodegradação, especialmente ácidos carboxílicos, foi realizada por cromatografia iônica. Utilizou-se um cromatógrafo de íons modelo IC 850 Professional com detector de condutividade e um Autoamostrador IC 919, ambos da Metrohm. Para a obtenção dos cromatogramas, uma coluna destinada à separação de ácidos orgânicos (Metrosep Organic Acids – 250/7.8, Metrohm) foi empregada, mantida a uma temperatura de 60 °C. Utilizou-se uma solução de H_2SO_4 (0,05 mmol L⁻¹) como eluente à um fluxo de 0,5 mL min⁻¹ e uma pressão de 5,0 Mpa. O supressor empregado foi uma

solução de LiCl 20 mmol L⁻¹, e o volume de injeção de amostra foi de 20 µL. Esses procedimentos permitiram a avaliação comparativa da eficiência da fotólise e da fotocatalise heterogênea sob diferentes condições de acidez, contribuindo para a compreensão dos efeitos do pH sobre a atividade do BFO na degradação da NOR.

Resultados e Discussão

Caracterização estrutural por DRX e EDXRF da BFO

A determinação da composição elementar dos pós precursores e da amostra BFO foi realizada por meio da análise de fluorescência de raios X por energia dispersiva (EDXRF). Conforme dados da Tabela 1, um elevado teor de bismuto foi identificado no minério precursor com fase predominantemente relativa a γ -Bi₂O₃, bem como o Fe, no minério de ferro, associado à fase hematita (α -Fe₂O₃).

Tabela 1. Composição elementar dos sólidos precursores.

Minério de Bi		Minério de Fe	
Elemento	Res. (%)	Elemento	Res. (%)
Bi	90,59	Fe	96,40
Zr	4,29	Al	2,09
Si	1,24	Si	0,91
Fe	0,86	-	-
Outros	3,03	Outros	0,61

Os resultados obtidos para a amostra BFO (Tabela 2) refletem diretamente a composição dos sólidos precursores, apresentando teores percentuais dentro dos limites de variação estequiométrica do composto final, o que pode favorecer a formação da fase desejada, desde que os demais parâmetros de preparação estejam devidamente controlados.

Tabela 2. Composição elementar da BFO obtida por EDXRF.

Elemento	Res. (%)
Bi	86,76
Zr	3,62
Fe	2,18
Hf	0,55
Ti	0,18
Outros	6,72

A cristalinidade do material foi avaliada por meio de difração de raios X, cujo difratograma experimental está apresentado na Figura 1. Para a determinação dos parâmetros cristalográficos, aplicou-se o método de refinamento de Rietveld utilizando o software MAUD (*Material Analysis Using Diffraction*). A análise revelou predominância da fase cristalina Bi₂₅FeO₄₀ (COD ID 4030661), com estrutura cúbica e grupo espacial I23, correspondendo a 84,80% em fração de peso. Além disso, foram identificadas três fases secundárias em menores proporções: BiClO₂Pb (perita, 6,15%, COD ID 9012425,

sistema ortorrômbico, grupo espacial Bmmb:a-cb), ZrO₂ (baddeleyita, 5,09%, COD ID 1525705, sistema tetragonal, grupo espacial P4₂/nmc:1), e ZrSiO₄ (zircão, 3,96%, sistema tetragonal, grupo espacial I4₁/amd:1, conforme o banco de dados do MAUD). Os resultados corroboram os dados obtidos por EDXRF.

Os valores estimados a partir do refinamento Rietveld para o parâmetro de rede (a_{BFO}), tamanho médio de cristalito (D_{BFO}) e microdeformação da fase Bi₂₅FeO₄₀ foram, respectivamente, $a_{BFO} = 1,013$ nm, $D_{BFO} = 208,76$ nm e $1,22 \times 10^{-6}$. Os resultados estão em concordância com valores previamente reportados na literatura (7, 12).

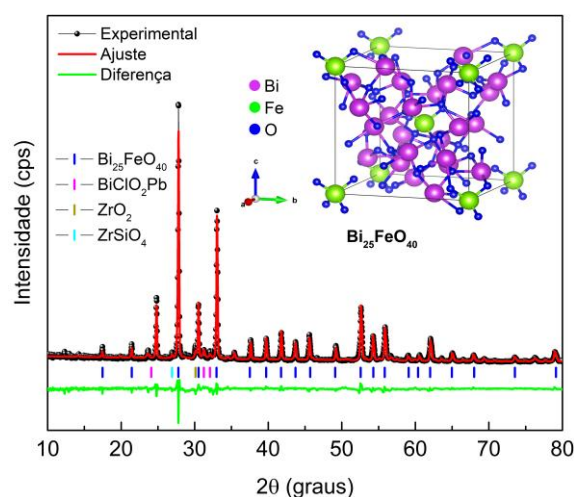


Figura 1. Difratograma de raios X da amostra BFO. O detalhe na imagem ilustra a célula unitária da fase Bi₂₅FeO₄₀.

Potencial zeta (ζ)

Uma vez conhecida a mobilidade eletroforética do material, o potencial zeta pode ser determinado por meio da equação de Smoluchowski (6):

$$\zeta = \frac{\mu_E \eta_0}{\epsilon_0 \epsilon_r}, \quad (2)$$

em que η_0 é a viscosidade do meio de dispersão, μ_E é a mobilidade eletroforética, ϵ_0 é a permissividade elétrica no vácuo e ϵ_r trata-se da permissividade relativa ao meio. A curva do potencial zeta em função do pH da solução está ilustrada na Figura 2. Em condições tanto ácidas quanto alcalinas, o potencial ζ apresenta valores negativos, variando entre -27,5 mV e -74,4 mV. O valor de pH no qual o potencial é nulo foi de aproximadamente 2,2, sendo este conhecido como ponto isoelétrico.

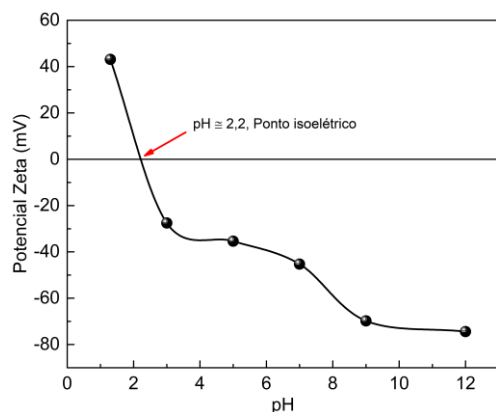


Figura 2. Curva do potencial zeta em função do pH da suspensão contendo a amostra BFO com indicação do ponto isoelétrico.

Sistema com valores de potencial zeta entre ± 30 mV são considerados instáveis, uma vez que predominam as forças atrativas de Van der Waals entre as partículas, o que pode resultar em fenômenos como aglomeração, floculação ou coagulação das mesmas (15). Dessa forma, espera-se instabilidade do sistema na faixa de pH entre 1,64 e 3,63. Fora dessa faixa, ou seja, para valores de pH menores que 1,64 ou maiores que 3,63, a repulsão eletrostática tende a ser predominante, reduzindo as chances de agregação das partículas e promovendo a estabilidade coloidal do sistema. Para o pH de 2,8 a carga é de -19,8 mV, enquanto para um pH neutro é de -45,8 mV.

Refletância difusa

O valor de *band gap* da BFO foi estimado pela equação de Tauc (Equação 3), assumindo-se uma transição eletrônica direta:

$$(ah\nu)^2 = A(h\nu - E_g), \quad (3)$$

onde α é o coeficiente de absorção óptica, $h\nu$ é a energia do fóton incidente, A é a constante do material e E_g é a energia de *gap* óptico.

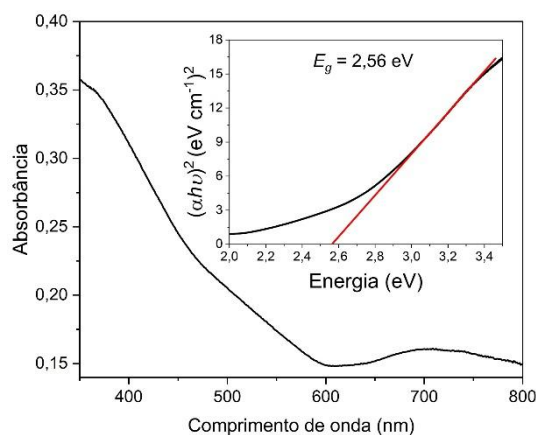


Figura 3. Absorância em função do comprimento de onda da luz incidente e *band gap* da BFO.

A partir da extrapolação linear obteve-se um valor de energia de *band gap* de 2,56 eV (ver Figura 3). Assim, a BFO é capaz de absorver eficientemente radiação na faixa do visível, característica desejável para sistemas fotocatalíticos operando sob luz solar ou fontes artificiais com ampla distribuição espectral (16).

Processos de fotodegradação da NOR

Para o processo fotocatalítico conduzido com a presença da BFO em pH 7 (Figura 4a), observou-se uma redução considerável da intensidade do pico 276 nm, associado à estrutura aromática da NOR, indicando um processo de degradação mais eficiente. Em comparação, a mesma reação realizada em pH 3 (Figura 4b) apresentou uma diminuição menos acentuada da absorância, sugerindo que o desempenho do catalisador foi inferior nesta condição. A Figura 5 mostra a razão de absorância ao longo do tempo de reação.

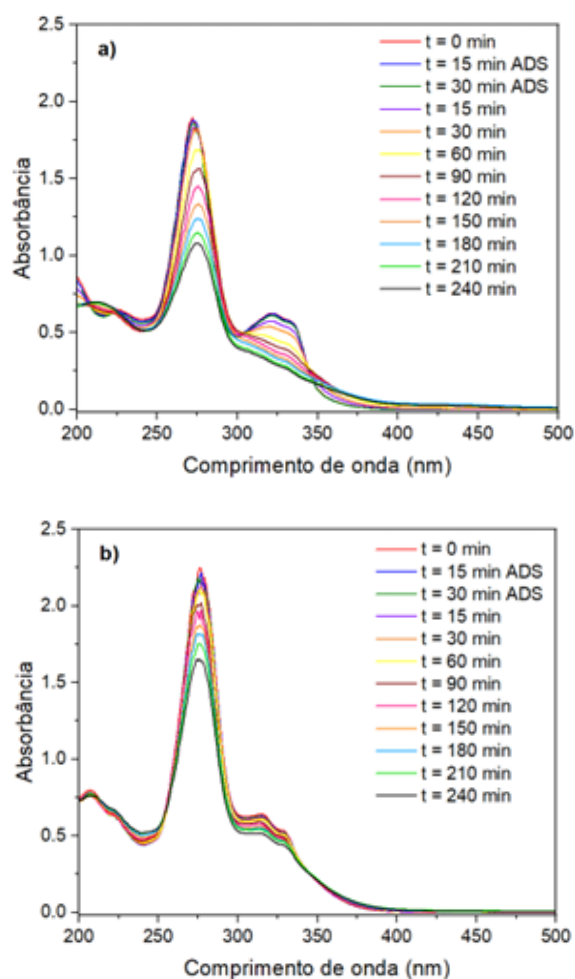


Figura 4. Espectro de absorção em (a) meio neutro, (b) meio ácido no processo de fotodegradação da NOR.

A degradação fotocatalítica da NOR em pH 7 atingiu 42,2% após 240 minutos, enquanto no pH 3, o valor foi de

apenas 23,0%, sendo superior ao da fotólise (21,8%). Esse comportamento pode ser explicado pelas interações eletrostáticas entre a superfície do catalisador e a NOR. Em pH 3, a BFO apresenta carga mais próxima a neutralidade, o que desfavorece a aproximação e adsorção da NOR, que também se encontra majoritariamente em sua forma catiônica nessa condição, conforme mostra a Figura 6 (17). Já em pH 7, a carga superficial negativa do catalisador favorece a interação com espécies neutras ou ligeiramente catiônicas da NOR, promovendo uma adsorção mais eficiente e, por consequência, maior a degradação da molécula (17).

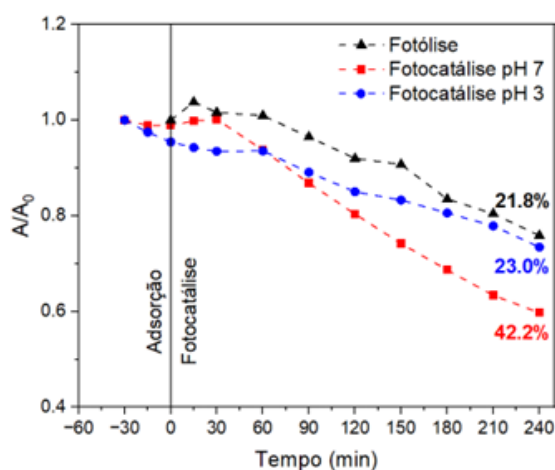


Figura 5. Variação da razão da absorbância em 276 nm durante os testes de fotólise e fotocatalise (pH 3 e 7).

A cinética da fotodegradação da molécula de NOR foi avaliada em função da relação entre absorbância e o tempo de irradiação (Figura 7). Neste estudo, foram aplicados modelos cinéticos, e o que teve melhor ajuste, considerando o coeficiente de correlação R^2 como referência, foi o de pseudo-primeira ordem, conforme mostra a Equação 4.

$$\ln(A_0/A) = -kt \quad (4)$$

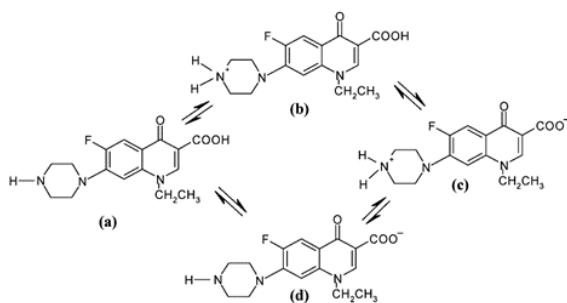


Figura 6. Diferentes estados de protonação da NOR dependendo do pH: (a) neutro, (b) cátion, (c) zwitterion e (d) ânion (3).

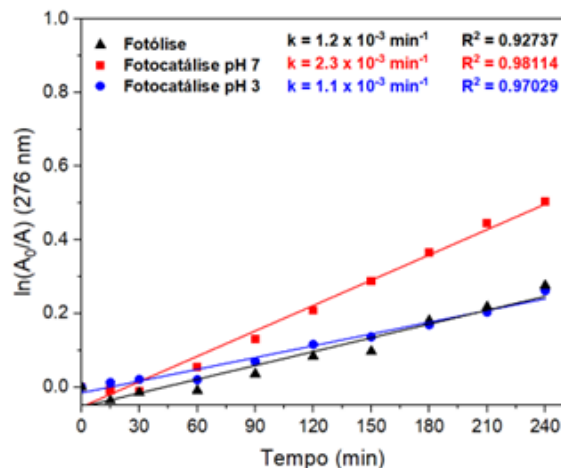


Figura 7. Estudo cinético das reações de fotólise e fotocatalise (pH 3 e 7) em função do tempo de irradiação durante a degradação da NOR (20 ppm).

A constante de velocidade (k) obtida para a reação em pH 7 foi de $2,3 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$, a maior entre as condições avaliadas. Por outro lado, os valores de k para a fotólise e fotocatalise em pH 3 foram $1,2 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ e $1,1 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$, respectivamente. Isso demonstra que, apesar da presença do fotocatalisador, o ambiente ácido limita seu desempenho catalítico, possivelmente devido à repulsões eletrostáticas entre a superfície da BFO e da norfloxacin em sua forma protonada. A Figura 8 mostra os resultados da formação de ácidos durante o processo de degradação de 20 ppm da NOR.

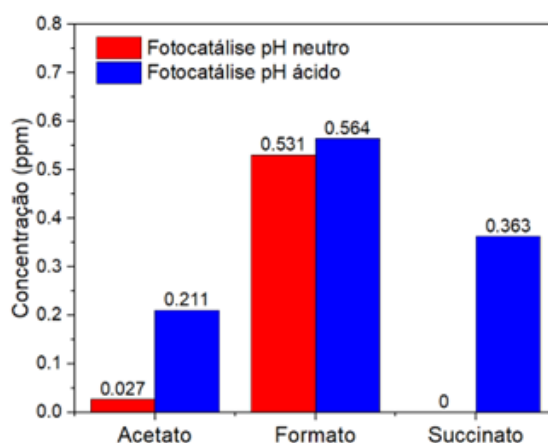


Figura 8. Concentração dos subprodutos correspondentes aos ânions dos ácidos orgânicos acetato, formato e succinato nos tempos inicial e final do processo de fotodegradação da NOR 20 ppm com BFO 500 ppm.

Ao analisar o gráfico da concentração dos ânions dos ácidos orgânicos da fotocatalise em meio neutro ao longo de 240 minutos, observa-se a formação de acetato (0,027 ppm)

e formato (0,531 ppm). O formato, é um intermediário frequentemente observado antes da mineralização completa de compostos orgânicos exibe um acréscimo significativo nos dois processos de fotodegradação.

Além disso, observou-se que a geração de subprodutos em meio ácido foi mais intensa, com a formação de acetato (0,211 ppm), formato (0,564 ppm) e succinato (0,363 ppm). Isso ocorre devido à redução de transferência de carga que promove a formação de intermediários que dificulta a mineralização do contaminante, possivelmente ocorre devido a menor eficiência do fotocatalisador em meio ácido, como foi discutido anteriormente. Os ácidos acético e fórmico apresentam uma toxicidade reduzida, além de serem subprodutos empregados em diversos campos de pesquisa e com valor agregado no setor industrial (18).

Conclusões

Neste trabalho, foi possível produzir cristais silenita do tipo $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{40}$ a partir de minérios *in natura*. A formação da fase foi observada através da análise do difratograma de raios X, com uma fração de peso de aproximadamente 85%. O surgimento de fases secundárias está associado aos demais elementos identificados nos sólidos precursores através da análise de EDXRF. A carga superficial da amostra BFO corresponde a -19,8 mV e -45,8 mV para os valores de pH 3 e 7, respectivamente. Conforme verificado nas medidas de reflectância difusa, a BFO é capaz de absorver radiação no comprimento de onda do visível, apresentando um band gap de 2,56 eV, o que a torna promissora para aplicações fotocatalíticas. Uma menor intensidade de absorção em função do comprimento de onda observada para o catalisador em pH 3 sugere desempenho inferior em meios mais ácidos. Após 240 minutos de irradiação, a degradação do fármaco norfloxacino (NOR) em pH 7 foi de 42,2%, valor um pouco inferior ao dobro do obtido em pH 3 (23,0%). Esse resultado pode estar relacionado a uma melhor interação da carga superficial negativa da BFO com as espécies neutras ou catiônicas do fármaco em meio neutro. A constante de velocidade (k) também foi maior para a reação em pH 7, com valor de $2,3 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$. Em pH neutro, foram identificados acetato e formato como subprodutos, enquanto em meio ácido, além desses dois, também foi detectado succinato.

Agradecimentos

Ao Laboratório de Eletroquímica e Química Analítica (LEQA) da Universidade do Estado do Rio Grande do Norte.

Referências

1. A. Sun; H. Chen; C. Song; F. Jiang; X. Wang; Y. Fu, RSC Adv. 2013, 3(13), 4332-4340.

2. O. Baaloudj; H. Kenfoud; A. K. Badawi; A. A. Assadi; A. El Jery; A. A. Assadi; A. Amrane, Catalysts 2022, 12(5), 500.
3. H. Jebari; N. Tahiri; M. Boujnah; O. El Bounagui; M. Taibi; H. Ez-Zahraouy, Phase Transit. 2021, 94(3-4), 147-158.
4. L. Boutsikaris; S. Mailis; N. Vainos, J. Opt. Soc. Am. B 1998, 15(3), 1042-1051.
5. M. Peltier; F. Micheron, J. Appl. Phys. 1977, 48(9), 3683-3690.
6. S. Yan; M. Zhao; C. Wang; D. Yu; Y. Wang; L. Wang; Z. Gai; C. Wang, J. Alloys Compd. 2020, 774, 471-476.
7. T. Jiang; Y. Wang; Z. Guo; H. Luo; C. Zhan; Y. Wang; Z. Wang; F. Jiang; H. Chen, J. Clean. Prod. 2022, 341, 130908.
8. X. Li; Y. Qiu; Z. Zhu; H. Zhang; D. Yin, Chem. Eng. J. 2022, 429, 132130.
9. Y. Wang; K. Miao; W. Zhao; H. Jiang; L. Liu; D. Hu; B. Cui; Y. Li; Y. Sun, Adv. Powder Technol. 2022, 33(5), 103579.
10. M. Gao; D. Zhu; X. Zhang; Y. Liu; X. Gao; X. Zhou; W. Wen, ACS Omega 2019, 4(1), 2344-2352.
11. M. M. de Góis; W. de Paiva Araújo; R. B. da Silva; G. E. da Luz Jr; J. M. Soares, J. Alloys Compd. 2019, 785, 598-602.
12. R. Köferstein; T. Buttlar; S. G. Ebbinghaus, J. Solid State Chem. 2014, 217, 50-56.
13. A. Kudo in Photocatalysis: Applications, M. A. Fox; M. T. Dulay, Eds.; Elsevier, Amsterdam, 2016; Cap. 3, 45-70.
14. L. Y. Zhang; Y. Meng; T. Dai; Y. Yao; H. Shen; B. Xie; Z. Ni; S. Xia. Applied Clay Science. 2022, 219, 106435.
15. Malvern Instruments, Zeta Potential: An Introduction in 30 Minutes, Zetasizer Nano Series Tech. Note MRK654, 2011, 1(2), 1-6.
16. M. Fioreze; E. P. dos Santos; N. Schmachtenberg. Revista Eletrônica em Gestão, Educação e Tecnologia Ambiental. 2014, 18, 79-91.
17. K. A. Musa; L. A. Eriksson. The Journal of Physical Chemistry A. 2009, 113, 10803-10810.
18. A. A. C. T. Hijo; G. J. Maximo; M. C. Costa; E. A. C. Batista; A. J. A. Meirelles. ACS Sustainable Chemistry & Engineering. 2016, 4, 5347-5369.