

UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA
CURSO DE BACHARELADO EM QUÍMICA

ISADORA ROBERTA VERDI

**ESTRUTURAS CORE@SHELL NiFe₂O₄@TiO₂-Fe APLICADAS NA
DEGRADAÇÃO FOTOCATALÍTICA DE GLIFOSATO EM MEIO
AQUOSO**

TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO

PATO BRANCO

2021

ISADORA ROBERTA VERDI

**ESTRUTURAS CORE@SHELL NiFe₂O₄@TiO₂-Fe APLICADAS NA
DEGRADAÇÃO FOTOCATALÍTICA DE GLIFOSATO EM MEIO
AQUOSO**

**NiFe₂O₄@TiO₂-Fe CORE@SHELL STRUCTURES APPLIED TO THE
PHOTOCATALYTIC DEGRADATION OF GLYPHOSATE IN AQUEOUS
MEDIUM**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado como requisito parcial à obtenção do título de Bacharel em Química, do Departamento de Química, da Universidade Tecnológica Federal do Paraná.

Orientador: Prof. Dr. Rodrigo Brackmann

Co-orientador: Prof^a. Dr^a. Raquel Dalla Costa da Rocha

PATO BRANCO

2021



Esta licença permite download e compartilhamento do trabalho desde que sejam atribuídos créditos ao(s) autor(es), sem a possibilidade de alterá-lo ou utilizá-lo para fins comerciais. Conteúdos elaborados por terceiros, citados e referenciados nesta obra não são cobertos pela licença.



Ministério da Educação
Universidade Tecnológica Federal do Paraná
Pato Branco
Departamento de Química
Curso de Bacharelado em Química



TERMO DE APROVAÇÃO

ESTRUTURAS *CORE@SHELL* NiFe₂O₄@TiO₂-Fe APLICADAS NA
DEGRADAÇÃO FOTOCATALÍTICA DE GLIFOSATO EM MEIO AQUOSO

por

ISADORA ROBERTA VERDI

Este Trabalho de Conclusão de Curso (TCC) foi apresentado em 29 de novembro de 2021 às 17 horas e 30 minutos como requisito parcial para a obtenção do título de Bacharel em Química. A candidata foi arguida pela Banca Examinadora composta pelos professores abaixo assinados. Após deliberação, a Banca Examinadora considerou o trabalho aprovado.

Rodrigo Brackmann
Prof. Orientador

Lilium Cristina Angelo
Membro titular

Mariana de Souza Sikora
Membro titular

- Nota: O documento original e assinado pela Banca Examinadora encontra-se no SEI processo 23064.050677/2021-82

Aos meu pais, que sempre me apoiaram e
me incentivaram nessa jornada.

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus pela vida e por me conceder forças para traçar esta jornada.

Agradeço aos meus pais e irmã, por nunca medirem esforços para a conquista dos meus objetivos, pela paciência e pelo carinho que têm por mim.

Ao meu orientador Prof. Rodrigo Brackmann, por aceitar fazer parte deste projeto, por estar ao meu lado desde 2018 como meu orientador de iniciação científica, pela paciência, pela amizade, pelas risadas e por todos os ensinamentos. Serei grata eternamente por acreditar no meu potencial.

À minha coorientadora Profa. Raquel Dalla Costa da Rocha, pela amizade, pela paciência, pelos conselhos, por todos os ensinamentos e pelas contribuições para a realização deste trabalho.

A todos meus amigos e familiares que torceram por mim, me apoiaram e sempre estiveram ao meu lado. A todos que conheci durante a graduação, principalmente aos meus colegas de turma, por todos as risadas e aprendizagem que compartilhamos. Obrigada por fazerem desses cinco anos inesquecíveis.

Agradeço especialmente a Igor Frassoni Guedes do Santos, por estar sempre ao meu lado, me consolando e dando forças em momentos difíceis. Serei eternamente grata.

Agradeço aos professores, especialmente do Departamento de Química, e aos demais professores da UTFPR que participaram, de alguma forma, da minha formação.

Agradeço à Central de Análises da UTFPR-PB, ao Centro de Caracterização Multiusuário em Pesquisa e Desenvolvimento de Materiais (C²MMa) do campus Ponta Grossa da UTFPR, ao Laboratório Central Analítica (LABCA) da UTFPR campus Toledo, ao Laboratório de Espectroscopia de Polímeros – LEPOL, do Departamento de Física da Universidade Federal de Santa Maria (UFSM), ao Laboratório de Magnetometria do Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas (CBPF). Por fim, agradeço à Universidade Tecnológica Federal do Paraná por todo o suporte.

RESUMO

VERDI, Isadora Roberta. **Estruturas Core@Shell NiFe₂O₄@TiO₂-Fe Aplicadas Na Degradação Fotocatalítica De Glifosato Em Meio Aquoso**. 2021. p.118. Trabalho de Conclusão de Curso (Bacharelado em Química) - Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Pato Branco, 2021.

O glifosato é considerado, atualmente, o principal insumo agrícola comercializado no Brasil e no mundo. Apesar de ser considerado pouco tóxico, o uso intensivo do glifosato e dos herbicidas à base de glifosato pode comprometer o solo e o ambiente aquático, modificando a integridade dos ecossistemas existentes. Dessa forma, metodologias capazes de degradar esse composto vêm sendo desenvolvidas ao longo das últimas décadas. Uma classe de processos tecnológicos, eficazes e de custo relativamente baixo são Processos Oxidativos Avançados (POAs), dentre os quais se ressalta a fotocatalise heterogênea. O dióxido de titânio (TiO₂) é o semicondutor mais utilizado no ramo da fotocatalise. Porém, o TiO₂ demanda uso de radiação UV, o que inviabiliza o seu emprego em processos que ocorrem sob radiação visível. Além disso, o TiO₂ não é facilmente removido do meio reacional ao final das reações, o que implica em uma baixa taxa de reutilização. Afim de melhorar as propriedades fotocatalíticas do TiO₂, é possível associar este semicondutor a outros materiais que diminuam a energia de *band gap* do fotocatalisador e que facilitem sua remoção do meio reacional. Nesse sentido, este trabalho visou a síntese e caracterização de nanopartículas de estrutura *core@shell*, onde o *core* contempla a ferrita de níquel (NiFe₂O₄) e o *shell*, o TiO₂ dopado com diferentes teores de ferro, formando estruturas NiFe₂O₄@TiO₂-Fe, com o objetivo de se avaliar a influência do teor de Fe dopado no componente *shell* sobre a degradação fotocatalítica do glifosato (Roundup®) em meio aquoso. Os fotocatalisadores foram preparados pelo método de Pechini adaptado e calcinados a 700 °C. Pelas análises de difratometria de raios X e refinamento de Rietveld, foram identificadas as fases NiFe₂O₄, NiO, α-Fe₂O₃ e os polimorfos do TiO₂, anatase e rutilo. Observou-se também que a dopagem do TiO₂ com Fe e sua associação com a NiFe₂O₄ favoreceram a formação do polimorfo rutilo. Através dos dados obtidos pela análise de microscopia eletrônica de varredura (MEV-EDS), verificou-se que o recobrimento da ferrita pelo TiO₂ não ocorreu de forma homogênea. Quanto aos testes fotocatalíticos de descontaminação de glifosato em meio aquoso sob radiação visível, o fotocatalisador que apresentou melhor desempenho foi a amostra NiFe₂O₄@TiO₂. Porém, foram necessários testes com H₂O₂ para obtenção de resultados satisfatórios no que tange à taxa de conversão de glifosato a fosfato. O H₂O₂ desenvolveu um papel muito importante na degradação fotocatalítica do glifosato e, de acordo com os resultados obtidos, a associação do fotocatalisador com H₂O₂ sob radiação visível foi o sistema que proporcionou melhores resultados na reação de degradação do herbicida glifosato. Por fim, verificou-se que o fotocatalisador apresentou redução da capacidade adsorptiva e fotocatalítica ao longo de 4 testes sequenciais.

Palavras-chave: Fotocatálise heterogênea. Estruturas *core@shell*. Ferrita de níquel. Dióxido de titânio. Glifosato.

ABSTRACT

VERDI, Isadora Roberta. **NiFe₂O₄@TiO₂-Fe Core@Shell Structures Applied To The Photocatalytic Degradation Of Glyphosate in aqueous medium**. 2021. p. 118. Trabalho de Conclusão de Curso (Bacharelado em Química) - Federal Technology University of Paraná - Parana. Pato Branco, 2021.

Glyphosate is currently considered the main agricultural input sold in Brazil and worldwide. Despite being considered low toxic, the intensive use of glyphosate and glyphosate-based herbicides can compromise the soil and aquatic environment, modifying the integrity of existing ecosystems. Thus, methodologies capable of degrading this compound have been developed over the last few decades. Effective and relatively low-cost technologies are the Advanced Oxidative Processes (AOPs), among which heterogeneous photocatalysis stands out. Titanium dioxide (TiO₂) is the most used semiconductor in the field of photocatalysis. However, TiO₂ requires the use of UV radiation, which makes its use in processes that occur under visible radiation unfeasible. Furthermore, TiO₂ is not easily removed from the aqueous medium at the end of the reactions, which implies a low reuse rate. In order to improve the photocatalytic properties of TiO₂, it is possible to associate this semiconductor with other materials that reduce the band gap energy of the photocatalyst and facilitate its removal from the reaction medium. In this sense, this work aimed at the synthesis and characterization of nanoparticles with core@shell structure, where the core is formed by nickel ferrite (NiFe₂O₄) and the shell by TiO₂ doped with different iron contents, forming NiFe₂O₄@TiO₂-Fe structures to evaluate the influence of Fe content on the photocatalytic degradation of glyphosate (Roundup®) in an aqueous solution. The photocatalysts were prepared by the adapted Pechini method and calcined at 700 °C. Through X-ray diffraction analysis and Rietveld refinement, NiFe₂O₄, NiO, α-Fe₂O₃ and the polymorphs of TiO₂, anatase and rutile were identified. It was also observed that the doping of TiO₂ with Fe and its association with NiFe₂O₄ favored the formation of the rutile polymorph. Through the data obtained by scanning electron microscopy (SEM-EDS) analysis, it was verified that the coating of ferrite by TiO₂ did not occur homogeneously. At the photocatalytic tests of decontamination of glyphosate in aqueous medium under visible radiation, the photocatalyst that showed the best performance was the NiFe₂O₄@TiO₂ sample. However, tests with H₂O₂ were necessary to obtain satisfactory results in the conversion rate of glyphosate to phosphate. H₂O₂ played a very important role in the photocatalytic degradation of glyphosate and, according to the obtained results, the association of the photocatalyst with H₂O₂ and visible radiation was the system that provided the best results in the degradation reaction of the glyphosate herbicide. Finally, it was found that the photocatalyst showed a reduction in adsorptive and photocatalytic capacity over 4 sequential tests.

Keywords: Heterogeneous photocatalysis. Core@shell structures. Nickel Ferrite. Titanium dioxide. Glyphosate.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 – Estrutura molecular do glifosato. Fonte: (ARANHA; RIBEIRO, 2016).....	16
Figura 2 – Distribuição anual da quantidade, em toneladas, de glifosato comercializado no Brasil, 2009 a 2017. Fonte: (ANVISA, 2019)	18
Figura 3 – Caminho percorrido pelos agrotóxicos em ecossistemas aquáticos. Fonte: adaptado de (MOURA, 2009). Criado com BioRender.com	19
Figura 4 – Estruturas moleculares do glifosato e dos seus principais metabólitos. Fonte: (SILVA et al., 2019)	22
Figura 5 – Biodecomposição do glifosato (A) em sarcosina (B) por meio do processo de hidrólise, e em AMPA (C) por meio do processo de clivagem oxidativa. Fonte: (SILVA et al., 2019)	22
Figura 6 – Sistemas típicos de Processos Oxidativos Avançados. Fonte: adaptado de (FIOREZE; SANTOS; SCHMACHTENBERG, 2014). Criado com BioRender.com	24
Figura 7 – Esquema representativo do mecanismo de atuação de um semicondutor. Fonte: adaptado de (ARANHA; RIBEIRO, 2016). Criado com BioRender.com	26
Figura 8 – Estruturas cristalinas dos principais polimorfos do TiO ₂ : anatase, rutilo e bruquita. Fonte: (BORGES, K. A., 2015)	27
Figura 9 – Mecanismo fotocatalítico do TiO ₂ hv1) puro, hv2) dopado com metal e hv3) dopado com ametal. Fonte: (ZALESKA, 2008).....	30
Figura 10 – Mecanismo do processo fotocatalítico do TiO ₂ -Fe proposto por Komaraiah e colaboradores. Fonte: adaptado de (KOMARAIHAH et al., 2019)	31
Figura 11 – a) Estrutura espinélio das ferritas, b) sítios tetraédricos (A) e sítios octaédricos (B). Fonte: (FRIÁK; SCHINDLMAYR; SCHEFFLER, 2007)	33
Figura 12 – Diagrama esquemático dos momentos magnéticos de <i>spin</i> para a NiFe ₂ O ₄ . Fonte: adaptado de (CALLISTER JR; RETHWISCH, 2014).....	35
Figura 13 – Esquema fotocatalítico dos nanocompósitos de NiFe ₂ O ₄ /Bi ₂₄ O ₃₁ Br ₁₀ proposto por He e colaboradores (2019). Fonte: adaptado de (HE et al., 2019).....	36
Figura 14 – Diagrama de energia de uma heterojunção composta por dois semicondutores, onde CB=banda de condução, VB=banda de valência e R=poluinte orgânico. Fonte: adaptado de (WANG et al., 2014).....	37
Figura 15 – Obtenção da estrutura <i>core@shell</i> NFO/TO. Fonte: autoria própria. Criado com BioRender.com	38
Figura 16 – Obtenção da estrutura <i>core@shell</i> NFO/FTO. Fonte: autoria própria. Criado com BioRender.com	39
Figura 17 – Esquema reacional da síntese dos polímeros precursores das ferritas pelo método de Pechini adaptado. Fonte: adaptado de (GALVÃO, 2010)	42
Figura 18 – Aparato experimental utilizado na síntese da resina polimérica. Fonte: autoria própria. Criado com BioRender.com.....	42
Figura 19 – Rota experimental utilizada na síntese das nanopartículas de NiFe ₂ O ₄ pelo método de Pechini adaptado, onde a) representa a obtenção da resina polimérica e b), o tratamento térmico da resina para obtenção dos óxidos. Fonte: autoria própria. Criado com BioRender.com.....	43

Figura 20 – Resina polimérica (primeira imagem) após a secagem em estufa (segunda imagem) e após a calcinação (terceira imagem). Fonte: autoria própria...	44
Figura 21 – Processo simplificado do recobrimento das nanopartículas de NiFe ₂ O ₄ com TiO ₂ -Fe dividido em 2 etapas, onde a) obtenção do complexo ferrita + Ti ⁴⁺ + Fe ³⁺ e b) tratamento térmico das resinas para obtenção dos óxidos NiFe ₂ O ₄ @TiO ₂ -Fe. Fonte: autoria própria. Criado com BioRender.com	45
Figura 22 – Estruturas core shell. Amostra C = NiFe ₂ O ₄ @TiO ₂ ; C1 = NiFe ₂ O ₄ @TiO _{2(0,999)Fe(0,001)} ; C2 = NiFe ₂ O ₄ @TiO _{2(0,995)Fe(0,005)} ; C3 = NiFe ₂ O ₄ @TiO _{2(0,99)Fe(0,01)} . Fonte: autoria própria	46
Figura 23 – TiO ₂ sintetizado. Fonte: autoria própria	46
Figura 24 – Densidade do fluxo magnético (H) em função da intensidade do campo magnético (B) para um material ferrimagnético. Fonte: (CALLISTER JR; RETHWISCH, 2014)	52
Figura 25 – Sistema operacional empregado na reação de degradação do glifosato em meio aquoso. Fonte: autoria própria	54
Figura 26 – Exemplificação do processos de a) fotocatalise heterogênea e b) fotólise. Fonte: autoria própria. Criado com BioRender.com	55
Figura 27 – Difratogramas dos materiais obtidos pelo método de Pechini adaptado. Fonte: autoria própria	58
Figura 28 – Difratogramas de raios X das amostras sintetizadas pelo método dos precursores poliméricos refinados pelo método de Rietveld. Fonte: autoria própria	62
Figura 29 – Comparação da proporção relativa das fases anatase e rutilo determinada pelo método de Spurr-Meyer's e pelo refinamento de Rietveld. Fonte: autoria própria	65
Figura 30 – Proporções mássicas <i>core:shell</i> obtidas para as heterojunções. Fonte: autoria própria	66
Figura 31 – Células unitárias das fases presentes nos materiais sintetizados. Fonte: adaptado de (BORGES, G. C. de C., 2020)	68
Figura 32 – Determinação do ponto de carga zero dos fotocatalisadores sintetizados. Fonte: autoria própria	69
Figura 31 – Estrutura química do glifosato e suas formas iônicas em diferentes condições de pH. Fonte: (ROMANO et al., 2021).....	70
Figura 34 – Espectros de FTIR dos fotocatalisadores A, B e C sintetizados pelo método dos precursores poliméricos. Fonte: autoria própria.....	72
Figura 35 – Espectros de FTIR dos fotocatalisadores C1, C2 e C3 sintetizados pelo método dos precursores poliméricos. Fonte: autoria própria.....	73
Figura 36 – Espectros de FTIR no intervalo de número de onda de 1200 - 400 cm ⁻¹ . Fonte: autoria própria	74
Figura 37 – Espectros de fotoluminescência dos fotocatalisadores sintetizados. Fonte: autoria própria	76
Figura 38 – Magnetização dos fotocatalisadores sintetizados em função do campo magnético aplicado. Fonte: autoria própria.....	78
Figura 39 – Imagens de MEV da amostra NiFe ₂ O ₄ com ampliação de a) 200x, b) 1 kx. Fonte: autoria própria.....	79
Figura 40 – Imagens de MEV da amostra TiO ₂ com ampliação de a) 200x, b) 1 kx. Fonte: autoria própria	80

Figura 41 – Imagens de MEV da amostra $\text{NiFe}_2\text{O}_4@\text{TiO}_2$ com ampliação de a) 200x, b) 1 kx. Fonte: autoria própria	80
Figura 42 – Imagens de MEV da amostra $\text{NiFe}_2\text{O}_4@\text{TiO}_{2(0,999)}\text{-Fe}_{(0,001)}$ com ampliação de a) 200x, b) 1 kx. Fonte: autoria própria.....	81
Figura 43 – Imagens de MEV da amostra $\text{NiFe}_2\text{O}_4@\text{TiO}_{2(0,995)}\text{-Fe}_{(0,005)}$ com ampliação de a) 200x, b) 1 kx. Fonte: autoria própria.....	81
Figura 44 – Imagens de MEV da amostra $\text{NiFe}_2\text{O}_4@\text{TiO}_{2(0,99)}\text{-Fe}_{(0,01)}$ com ampliação de a) 200x, b) 1 kx. Fonte: autoria própria.....	82
Figura 45 – Espectro de EDS de uma região da amostra A. Fonte: autoria própria.	84
Figura 46 – Mapas de distribuição dos elementos ferro (em verde) e níquel (em amarelo) na região da amostra A apresentada. Fonte: autoria própria	84
Figura 47 – Espectro de EDS de região da amostra B. Fonte: autoria própria	85
Figura 48 – Mapas de distribuição dos elementos titânio (em azul) e oxigênio (em verde) na região da amostra A apresentada. Fonte: autoria própria	85
Figura 49 – Espectro de EDS da região apresentada na amostra C. Fonte: autoria própria	86
Figura 50 – Mapas de distribuição dos elementos titânio (em azul), ferro (em verde) e níquel (em amarelo) na região da amostra C apresentada. Fonte: autoria própria	86
Figura 51 – Espectro de EDS da região apresentada da amostra C1. Fonte: autoria própria	87
Figura 52 – Mapas de distribuição dos elementos titânio (em azul), ferro (em verde) e níquel (em amarelo) na região da amostra C1 apresentada. Fonte: autoria própria	87
Figura 53 – Espectro de EDS da região apresentada da amostra C2. Fonte: autoria própria	88
Figura 54 – Mapas de distribuição dos elementos titânio (em azul), ferro (em verde) e níquel (em amarelo) na região da amostra C2 apresentada. Fonte: autoria própria	88
Figura 55 – Espectro de EDS da região apresentada da amostra C3. Fonte: autoria própria	89
Figura 56 – Mapas de distribuição dos elementos titânio (em azul), ferro (em verde) e níquel (em amarelo) na região da amostra C3 apresentada. Fonte: autoria própria	89
Figura 55 – Mineralização do meio, em termos do íon fosfato, durante os testes adsorção-fotocatalíticos como determinação indireta da remoção/degradação do glifosato ao longo do tratamento. Fonte: autoria própria	91
Figura 56 – Mineralização do meio, em termos do íon fosfato, durante os testes fotocatalíticos como determinação indireta da degradação do glifosato ao longo do tratamento, em que $[\text{PO}_4^{3-}]$ no tempo zero é igual a 100%. Fonte: autoria própria....	93
Figura 59 – Mineralização do meio, em termos do íon fosfato, durante os testes adsorção-fotocatalíticos como determinação indireta da remoção/degradação do glifosato ao longo do tratamento na presença de H_2O_2 20 mmol L ⁻¹ . Legenda: NT=amostra C; T=amostra B. Fonte: autoria própria	95
Figura 60 – Possíveis rotas de decomposição do glifosato segundo Garcia-Muñoz et al.(2020). Fonte: adaptado de (GARCIA-MUÑOZ et al., 2020)	96

Figura 61 – Mineralização do meio, em termos do íon fosfato, durante os testes fotocatalíticos como determinação indireta da degradação do glifosato ao longo do tratamento, em que $[\text{PO}_4^{3-}]$ no tempo zero é igual a 100%. Legenda: NT=amostra C; T=amostra B. Fonte: autoria própria.....	97
Figura 62 – Testes fotocatalíticos de reciclabilidade conduzidos sob radiação visível com a amostra C ($\text{NiFe}_2\text{O}_4@\text{TiO}_2$), [fotocatalisador] = $0,5 \text{ g L}^{-1}$, [glifosato] = 25 mg L^{-1} e $[\text{H}_2\text{O}_2]$ = 20 mmol L^{-1} . Fonte: autoria própria	99
Figura 63 – Testes fotocatalíticos de reciclabilidade conduzidos sob radiação visível com a amostra C ($\text{NiFe}_2\text{O}_4@\text{TiO}_2$), [fotocatalisador] = $0,5 \text{ g L}^{-1}$, [glifosato] = 25 mg L^{-1} e $[\text{H}_2\text{O}_2]$ = 20 mmol L^{-1} , considerando-se que a $[\text{PO}_4^{3-}]$ no tempo zero é igual a 100%. Fonte: autoria própria.....	100

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	13
2 OBJETIVOS	15
2.1 OBJETIVO GERAL	15
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	15
3 REFERENCIAL TEÓRICO	16
3.1 GLIFOSATO	16
3.1.1 Aspectos Econômicos	17
3.1.2 Toxicidade e Efeitos ao Meio Ambiente	18
3.1.3 Subprodutos	21
3.1.4 Legislação	23
3.2 PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS (POAS)	23
3.2.1 Fotocatálise Heterogênea	25
3.3 DIÓXIDO DE TITÂNIO – TiO ₂	26
3.3.1 Dopagem do TiO ₂	29
3.3.2 Dopagem do TiO ₂ com Ferro (TiO ₂ -Fe)	30
3.4 FERRITAS	32
3.4.1 Ferrita de Níquel (NiFe ₂ O ₄)	34
3.5 ESTRUTURA CORE@SHELL NiFe ₂ O ₄ @TiO ₂ -Fe	36
4 MATERIAL E MÉTODOS	40
4.1 MATERIAIS	40
4.1.1 Reagentes	40
4.2 SÍNTESE DOS FOTOCATALISADORES	40
4.2.1 Síntese das Nanopartículas de NiFe ₂ O ₄	40
4.2.2 Síntese das Nanopartículas de NiFe ₂ O ₄ @TiO ₂ -Fe	44
4.3 CARACTERIZAÇÃO DOS FOTOCATALISADORES	46
4.3.1 Difractometria de Raios X (DRX)	47
4.3.2 Microscopia Eletrônica de Varredura com Detectores de Energia Dispersiva de Raios X (MEV-EDS)	50
4.3.3 Espectroscopia na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)	51
4.3.4 Espectroscopia de Fotoluminescência	51
4.3.5 Magnetometria de amostra vibrante (VSM)	51
4.3.6 Ponto de Carga Zero (PCZ)	52
4.4 TESTES FOTOCATALÍTICOS	53
4.4.1 Sistema Reacional	53
4.4.2 Mineralização Do Herbicida Glifosato	56
4.4.3 Reciclabilidade dos Fotocatalisadores	57
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO	58

5.1 RESULTADOS DA CARACTERIZAÇÃO DOS FOTOCATALISADORES	58
5.1.1 Difratomia de Raios X.....	58
5.1.1.1 Refinamento de Rietveld	61
5.1.2 Ponto de Carga Zero	68
5.1.3 Espectroscopia na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR).....	71
5.1.4 Espectroscopia de Fotoluminescência (PL).....	75
5.1.5 Medidas de Magnetização	76
5.1.6 Microscopia Eletrônica de Varredura com Detectores de Energia Dispersiva de Raios X (MEV-EDS)	78
5.2 TESTES FOTOCATALÍTICOS.....	90
5.2.1 Reciclabilidade dos Fotocatalisadores	97
6 CONCLUSÃO.....	101
7 TRABALHOS FUTUROS.....	101
REFERÊNCIAS.....	103

1 INTRODUÇÃO

Descoberto em 1970 e patenteado pela Monsanto em 1974 como Roundup®, o glifosato é considerado, atualmente, o principal insumo agrícola comercializado no Brasil e no mundo. Este princípio ativo foi o primeiro herbicida considerado de amplo espectro, ou seja, um herbicida não seletivo capaz de eliminar todas as plantas e, a partir disso, no ano de 2000, diversas marcas lançaram, no mercado, centenas de herbicidas à base de glifosato (HBGs).

Apesar de ser considerado pouco tóxico, o uso intensivo do glifosato e dos HBGs pode comprometer o solo e o ambiente aquático, modificando a integridade dos ecossistemas existentes. Aos seres humanos, estudos reportaram que a exposição ao glifosato pode acarretar problemas como câncer, microcefalia e anencefalia e, além disso, a Organização Mundial da Saúde, em 2015, classificou o glifosato como possível cancerígeno. Porém, devido à questão econômica, o uso dos HBGs segue desenfreado e sem a devida atenção por parte das autoridades responsáveis.

Dessa forma, metodologias capazes de degradar esse composto vêm sendo desenvolvidas ao longo das últimas décadas. Dentre estas, pode-se citar os Processos Oxidativos Avançados (POAs), tecnologias de custo relativamente baixo e que se caracterizam pela formação e emprego de radicais com elevado poder oxidativo na degradação eficiente de inúmeros compostos. Dentre os POAs, a fotocatalise heterogênea ganha notoriedade por se apresentar como uma maneira efetiva de degradação de compostos orgânicos. Consiste em um processo que utiliza um semicondutor sólido e uma fonte de radiação (UV ou Vis), sendo o dióxido de titânio (TiO_2), sem dúvida, o semicondutor mais estudado no ramo da fotocatalise heterogênea por apresentar características como atoxicidade, estabilidade química e baixo custo. Porém, o TiO_2 demanda uso de radiação UV, o que inviabiliza o seu emprego em processos que ocorrem sob radiação visível. Além disso, o TiO_2 não é facilmente removido do meio reacional ao final das reações, o que implica em uma baixa taxa de reutilização.

No que tange à diminuição da energia necessária para fotoativação do TiO_2 (energia de *band gap*), a dopagem, que consiste na inserção de um elemento estranho na rede cristalina de um óxido a fim de substituir alguns átomos originais, surge como uma técnica simples e eficiente. Quando a dopagem é realizada com um metal de transição, as propriedades fotocatalíticas do TiO_2 são aprimoradas, devido à

diminuição da energia de *band gap* e maior eficiência na produção de espécies oxidantes. Nesse sentido, o ferro (Fe) se destaca como um dopante adequado uma vez que possui as características necessárias, como raio iônico semelhante ao do Ti^{4+} , para ser inserido na rede cristalina do TiO_2 e resultar em maior desempenho fotocatalítico do semicondutor.

Nesse trabalho, além da dopagem com o Fe, o TiO_2 foi acoplado a um material magnético, a ferrita de níquel ($NiFe_2O_4$), com o objetivo de se facilitar a remoção do fotocatalisador do meio reacional ao final das reações. A $NiFe_2O_4$ foi associada ao TiO_2 por um método de síntese sol-gel buscando-se a obtenção de uma estrutura *core@shell* do tipo $NiFe_2O_4@TiO_2$.

Nesse contexto, este trabalho visou a síntese e caracterização de nanopartículas de $NiFe_2O_4@TiO_2-Fe$, com diferentes teores de Fe dopados no material *shell* com o objetivo de se avaliar a influência do teor de Fe na degradação fotocatalítica do glifosato (Roundup®) em meio aquoso.

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

Avaliar a eficiência de estruturas *core@shell* $\text{NiFe}_2\text{O}_4@\text{TiO}_2\text{-Fe}$ na degradação fotocatalítica de glifosato em meio aquoso.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Sintetizar a ferrita de níquel (NiFe_2O_4) pelo método de Pechini adaptado, também conhecido como método dos precursores poliméricos;
- Recobrir a ferrita de níquel com dióxido de titânio puro (TiO_2) e dopado com diferentes teores de ferro ($\text{TiO}_{2(1-x)}\text{-Fe}_x$, onde $x = 0; 0,001; 0,005$ e $0,01$) para obtenção das estruturas *core@shell* $\text{NiFe}_2\text{O}_4@\text{TiO}_2\text{-Fe}$;
- Caracterizar a NiFe_2O_4 e os óxidos mistos $\text{NiFe}_2\text{O}_4@\text{TiO}_2\text{-Fe}$ em relação às suas propriedades estruturais, morfológicas, óticas e magnéticas;
- Avaliar o desempenho fotocatalítico dos óxidos mistos $\text{NiFe}_2\text{O}_4@\text{TiO}_2\text{-Fe}$ na descontaminação fotocatalítica de glifosato em meio aquoso empregando radiação visível;
- Investigar a influência do teor de ferro na estrutura dos óxidos $\text{NiFe}_2\text{O}_4@\text{TiO}_2\text{-Fe}$ sobre as suas propriedades físico-químicas e seu desempenho fotocatalítico;
- Analisar a influência da adição de peróxido de hidrogênio sobre a atividade fotocatalítica dos materiais;
- Examinar a possível alteração da atividade fotocatalítica dos materiais magnéticos após diversos ciclos sequenciais de reação.

3 REFERENCIAL TEÓRICO

3.1 GLIFOSATO

O comércio de pesticidas cresce a cada ano no Brasil, e um dos principais produtos deste mercado é o herbicida N-(fosfonometil)glicina, popularmente conhecido como glifosato, que pode ser comercializado como Roundup® (glifosato-sesquisódio, patenteado pela Monsanto). Alguns estudos têm demonstrado que o glifosato possui potencial tóxico, podendo causar problemas como câncer (ERIKSSON *et al.*, 2008; LAVILLE *et al.*, 2006), microcefalia, anencefalia e uma série de outros problemas faciais (CAMPAÑA *et al.*, 2010; ROY; CARNEIRO; OCHS, 2016).

O glifosato, de forma molecular $C_3H_8NO_5P$ e estrutura molecular representada na Figura 1, é um sólido cristalino, com ponto de fusão de 200 °C, alta solubilidade em água e baixa solubilidade em solventes orgânicos comuns, como acetona e etanol (AMARANTE JUNIOR *et al.*, 2002; ARANHA; RIBEIRO, 2016).

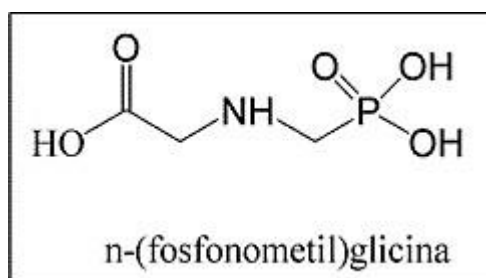


Figura 1 – Estrutura molecular do glifosato. Fonte: (ARANHA; RIBEIRO, 2016)

Este herbicida, largamente empregado para o controle de ervas daninhas na agricultura, quando em contato com a planta, atua interrompendo a biossíntese de ácidos aminoaromáticos essenciais, comprometendo a produção de carotenoides e clorofila, gerando danos irreversíveis nas células da planta e, conseqüentemente, a morte por deficiência metabólica. Como a planta não metaboliza o glifosato, praticamente toda a concentração chega ao solo e nos cursos hídricos (DA SILVA; PERALBA; MATTOS, 2003).

O uso do glifosato aumentou drasticamente no final da década de 1990, devido à introdução de culturas resistentes a esse herbicida (QIU *et al.*, 2020) e, desde então, seus resíduos vêm sendo encontrados em alimentos, na água e até no sangue e urina de humanos (GUYTON *et al.*, 2015). Em 2015, a Agência Internacional de

Pesquisa em Câncer (*International Agency for Research on Cancer – IARC*) e a Organização Mundial da Saúde classificaram o herbicida glifosato e suas formulações como “cancerígeno provável” (IARC, 2015), porém, este princípio ativo ainda divide muitas opiniões quanto ao seu potencial toxicológico.

3.1.1 Aspectos Econômicos

Embora a prática de uso intensivo de agrotóxicos para controle de pragas e doenças exista a mais de meio século, no Brasil essa técnica assumiu grande proporção apenas na década de 2000. Entre 2001 e 2008, a venda de agrotóxicos passou de pouco mais de US\$ 2 bilhões para mais US\$ 7 bilhões, tornando o Brasil o país de maior consumo mundial de venenos. Considerando essa margem, os herbicidas à base de glifosato (HBGs) apresentavam cerca de 30% em volume de todos os defensivos agrícolas usados no país no período de 2001 a 2008 (LONDRES, 2011; NETO, 2009).

Segundo Pignati *et al.* (2017), entre os anos de 2012 e 2016, o herbicida glifosato foi o princípio ativo mais utilizado no Brasil, sendo empregado em larga escala em culturas agrícolas de soja (5,5 litros por hectare), milho (0,4 litros por hectare) e cana-de-açúcar (1,3 litros por hectare). A Figura 2 apresenta a evolução da quantidade comercializada do ingrediente ativo glifosato e seus sais por ano no Brasil, no período de 2009 a 2017.

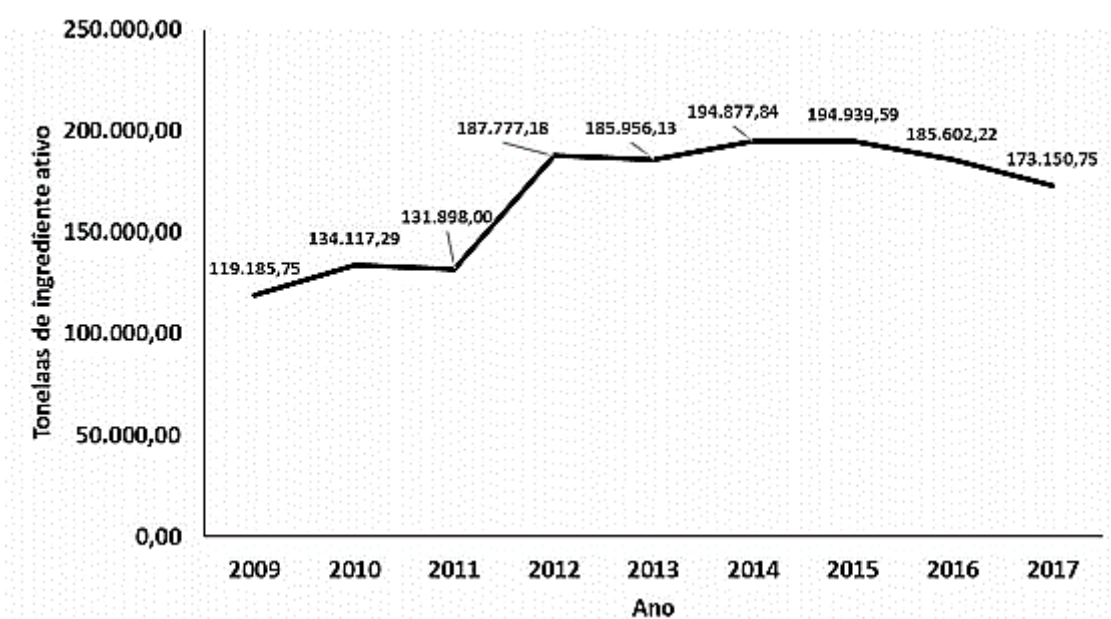


Figura 2 – Distribuição anual da quantidade, em toneladas, de glifosato comercializado no Brasil, 2009 a 2017. Fonte: (ANVISA, 2019)

Segundo a Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA, 2019), em 2017, foram comercializadas mais de 170 mil toneladas de HBGs. Em 2015 registrou-se a maior quantidade de glifosato consumido no Brasil, aproximadamente 195 mil toneladas.

3.1.2 Toxicidade e Efeitos ao Meio Ambiente

A descarga de efluentes domésticos, industriais ou agrícolas são comumente associados à poluição aquática. Em áreas agrícolas, os agrotóxicos podem alcançar o ambiente aquático por meio da lixiviação, escoamento superficial, deriva e aplicação intencional, e potencializam a vulnerabilidade natural desse meio. A contaminação do ambiente aquático por glifosato ocorre por meio do escoamento superficial, e seus efeitos são acentuados com o aumento da temperatura e do pH, sendo os animais presentes nesse meio os mais suscetíveis a este herbicida (AMARANTE JUNIOR *et al.*, 2002; MOURA, 2009). A Figura 3 apresenta os possíveis caminhos de contaminação do ambiente aquático por agrotóxicos.

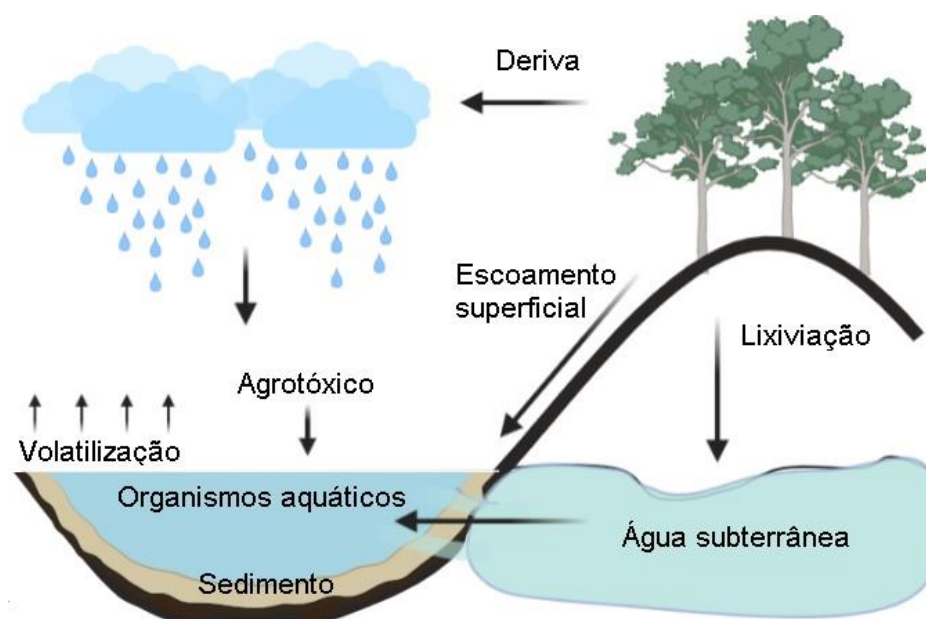


Figura 3 – Caminho percorrido pelos agrotóxicos em ecossistemas aquáticos. Fonte: adaptado de (MOURA, 2009). Criado com BioRender.com

Segundo Rocha *et al.* (2015), herbicidas podem estimular o estresse ambiental em ecossistemas aquáticos e conseqüentemente reduzir a capacidade de absorção de oxigênio por peixes, ocasionando danos em seu sistema respiratório. Yusof *et al.* (2014) estudaram os efeitos toxicológicos do glifosato (Roundup®) em uma espécie de peixe nativo da região costeira do sudeste Asiático. Os peixes cultivados em laboratório apresentaram, após a exposição a diferentes concentrações do herbicida, diminuição da sobrevivência e taxa de eclosão, além de malformações no corpo.

Outros estudos verificaram que o glifosato pode induzir problemas na reprodução de espécies que vivem em meio aquático. Soso *et al.* (2007) estudaram os efeitos causados por herbicidas à base de glifosato em hormônios de peixe, especificamente na espécie Jundiá (*Rhamdia quelen*). Os resultados indicaram que a presença do composto no meio aquático altera os níveis hormonais e a viabilidade dos ovos, prejudicando a reprodução da espécie.

Apesar de apresentar toxicidade aguda relativamente baixa em mamíferos, alguns estudos apontam que o glifosato possui potencial tóxico, podendo causar problemas sérios aos seres humanos e aos animais.

Eriksson *et al.* (2008) realizaram um estudo de base populacional quanto à exposição de humanos a pesticidas como fator de risco para linfoma não-Hodgkin (LNH). A população foi de homens e mulheres, nas idades de 18 a 74 anos,

diagnosticados com LNH. Cerca de 29 casos relataram exposição ao glifosato, o que produziu uma razão de chances de 2,02 (em um intervalo 1,10 – 3,71 com confiança de 95%). Esses valores confirmaram uma considerável associação do glifosato com o LNH.

Gaur e Bhargava (2019) estudaram os efeitos causados pela exposição ao glifosato de embriões de peixe-zebra. Essa espécie de peixe foi utilizada na pesquisa por apresentar um modelo cardíaco semelhante ao humano. De acordo com os autores, o glifosato induziu, de maneira significativa, a diminuição dos batimentos cardíacos dos embriões, dependendo do tempo e da concentração, representando um indício de cardiotoxicidade, que foi comprovada por testes que detectaram alterações nos níveis de cálcio e redução da produção de óxido nítrico (NO).

As formulações de glifosato encontradas no mercado geralmente apresentam surfactantes com toxicidade superior a do ingrediente ativo. Esses surfactantes são inseridos com o intuito de impedir a formação de gotas e aumentar o alcance de áreas durante a pulverização. Os principais tipos de surfactantes usados pertencem ao grupo das etilaminas, que são significativamente mais tóxicos do que o glifosato (AMARANTE JUNIOR *et al.*, 2002). O Roundup Original® tem 68,4% de reagente inerte. Alguns estudos indicaram que a toxicidade dos HBGs em meio aquático é principalmente devido à presença de surfactante (TSUI; WANG; CHU, 2005).

O glifosato é altamente tóxico para as plantas, mais especificamente em ervas daninhas. Seu uso excessivo pode causar danos às plantas que não são alvo do tratamento, aumentando o número de espécies que podem ser afetadas. O uso contínuo ocasiona maior resistência das ervas daninhas ao ingrediente ativo, levando ao aumento da população destes indivíduos ao ponto de comprometer o nível de controle das mesmas. Portanto, quando não seletivo, o glifosato pode ocasionar a destruição de ambientes naturais, modificando suas características e afetando toda cadeia alimentar (AMARANTE JUNIOR *et al.*, 2002).

No solo, o glifosato apresenta rápida adsorção, portanto não é facilmente lixiviado, tornando pouco provável a contaminação de águas subterrâneas. Porém, o mecanismo de adsorção ainda apresenta lacunas no seu entendimento. Supõe-se que o herbicida apresenta ligações similares a dos fosfatos inorgânicos, onde alguns íons específicos, como Fe^{2+} , Fe^{3+} e Al^{3+} são complexados pelo princípio ativo e acabam sendo ligados a partículas do solo. Quando no solo, tanto o glifosato livre quanto o adsorvido podem sofrer degradação, geralmente por microrganismos. Quando livre, a

degradação é um processo rápido de conversão a dióxido de carbono. Já na forma adsorvida, o processo ocorre lentamente ou nem ocorre, permanecendo inativo no solo por tempo indeterminado (AMARANTE JUNIOR *et al.*, 2002).

3.1.3 Subprodutos

Quando exposto no solo e na água, o glifosato sofre degradação principalmente por microrganismos. Os principais produtos formados a partir da degradação do glifosato são o ácido aminometilfosfônico (AMPA) e a sarcosina (DA SILVA; PERALBA; MATTOS, 2003). A Figura 4 apresenta os dois principais metabólitos do herbicida, e a Figura 5 mostra as rotas reacionais de degradação do glifosato e os produtos formados.

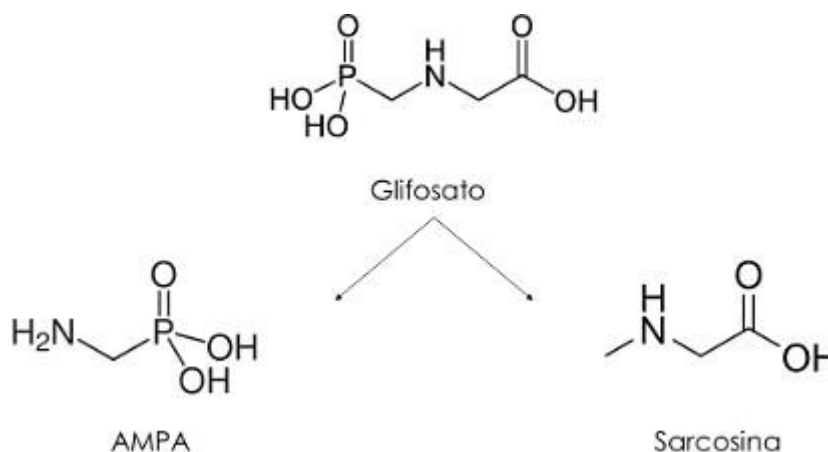


Figura 4 – Estruturas moleculares do glifosato e dos seus principais metabólitos. Fonte: (SILVA et al., 2019)

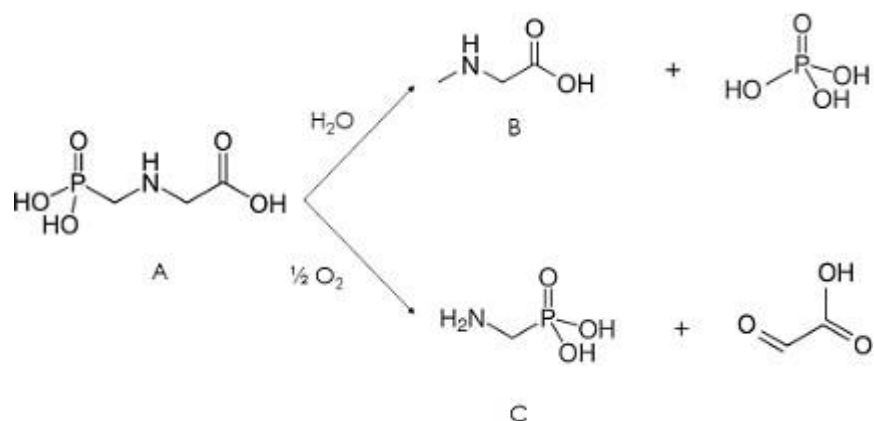


Figura 5 – Biodecomposição do glifosato (A) em sarcosina (B) por meio do processo de hidrólise, e em AMPA (C) por meio do processo de clivagem oxidativa. Fonte: (SILVA et al., 2019)

A obtenção da sarcosina ocorre pela quebra da ligação carbono-fósforo em meio aquoso por meio da reação de hidrólise, onde os íons OH⁻ e H⁺ da molécula de água são incorporados nas moléculas originadas a partir da quebra da ligação. O AMPA é obtido pela quebra de uma ligação por meio de processo oxidativo. Essa rota reacional consiste na clivagem oxidativa da ligação de carbono-nitrogênio. Essa reação também pode ser enzimática, onde o oxigênio atua como co-substrato e uma enzima catalisa a quebra da ligação carbono-nitrogênio (SILVA *et al.*, 2019). Apesar de apresentar características semelhantes ao glifosato, o AMPA apresenta maior persistência no solo, com tempo de meia-vida de 119-985 dias (FENG, D.; SORIC; BOUTIN, 2020; JÖNSSON; CAMM; HALL, 2013), além de ser mais persistente também nos animais, sendo conseqüentemente considerado mais nocivo (DE SOUZA *et al.*, 2006).

3.1.4 Legislação

No Brasil, o herbicida glifosato é classificado como pouco tóxico (classe toxicológica IV), e tem uso autorizado no país para diversos tipos de culturas (NODARI; HESS, 2020). De acordo com o Ministério da Saúde, por meio da Portaria 2.914, de 12 de dezembro de 2011, o valor máximo permitido de glifosato em água doce é de $0,500 \mu\text{g L}^{-1}$. Já o Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA) apresenta, como valor máximo permitido, $0,280 \text{ mg L}^{-1}$, também em água doce. Em 2017, a Anvisa estabeleceu, por meio da Portaria de Consolidação nº 05 de 28/09/2017, no anexo VII do Anexo XX, que o valor máximo permitido de glifosato em água, juntamente com seu principal metabólito AMPA, é de $0,500 \text{ mg L}^{-1}$.

Alguns países Europeus proibiram o uso de herbicidas à base de glifosato, como é o caso dos Países Baixos, Dinamarca e Suécia. A Áustria, primeiro país da União Europeia a proibir qualquer uso do glifosato, tomou a decisão com o discurso de “princípio de precaução”, devido aos riscos que o herbicida apresenta, reportados por pesquisas científicas. O Brasil, em contrapartida a esses países, comercializa livremente agrotóxicos que estão banidos em diversos locais. A partir de 2019, mais de 100 novos agrotóxicos foram liberados para uso no país (Revista Nutri Online, 2020).

A partir dessa perspectiva, processos capazes de realizar a descontaminação das águas, ar e solo vêm sendo desenvolvidos, com o intuito de diminuir os possíveis impactos causados por agrotóxicos, principalmente os HBGs, no meio ambiente e aos seres vivos.

3.2 PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS (POAS)

Os Processos Oxidativos Avançados (POAs) vêm recebendo destaque dentre todos os processos utilizados para descontaminação de águas e efluentes, o que se deve a sua elevada eficiência na degradação de inúmeros compostos, principalmente orgânicos, e ao seu baixo custo. Os POAs contemplam processos caracterizados pelo forte poder oxidante e cinética de reação elevada, e geralmente não necessitam de um pós tratamento ou disposição final (TEIXEIRA; JARDIM, 2004).

O POAs são processos limpos e não seletivos, caracterizados pela capacidade de transformar a maioria dos contaminantes orgânicos em dióxido de carbono, água e ânions inorgânicos, por meio de reações de degradação que envolvem principalmente os radicais hidroxila ($\cdot\text{OH}$), que podem ser formados por meio de reações que envolvam oxidantes fortes, tais como o ozônio (O_3) e o peróxido de hidrogênio (H_2O_2); radiação ultravioleta (UV) ou visível (Vis) e catalisadores, como semicondutores ou íons metálicos (FIOREZE; SANTOS; SCHMACHTENBERG, 2014; NOGUEIRA *et al.*, 2007). De acordo com as condições utilizadas para se obter os radicais hidroxila, os POAs podem ser classificados em sistemas homogêneos e heterogêneos, conforme mostra a Figura 6.

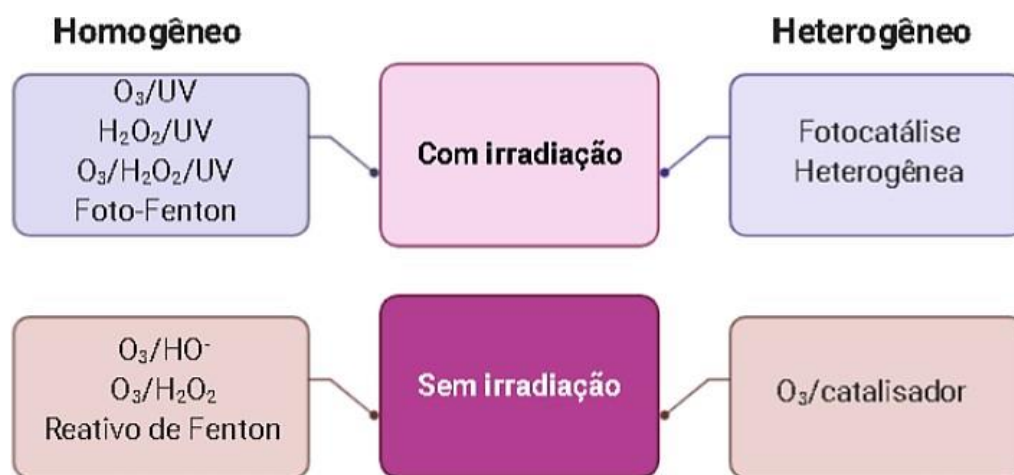


Figura 6 – Sistemas típicos de Processos Oxidativos Avançados. Fonte: adaptado de (FIOREZE; SANTOS; SCHMACHTENBERG, 2014). Criado com BioRender.com

Aranha e Ribeiro (2016) avaliaram a eficiência do processo de remoção do herbicida glifosato em efluente sintético por meio de ozonização fotocatalítica, empregando, como catalisador, o dióxido de titânio (TiO_2). O processo foi operado em três fases: fotólise, fotocatalise utilizando TiO_2 e ozonização fotocatalítica com TiO_2 . Foi verificado que a ozonização fotocatalítica com TiO_2 apresentou maior eficiência, seguida pela fotocatalise com TiO_2 e fotólise, com percentual de degradação do glifosato de 45,5; 37,8 e 24,7%, respectivamente.

3.2.1 Fotocatálise Heterogênea

Dentre os POAs, a fotocatalise heterogênea ganha notoriedade por se apresentar como uma maneira efetiva de degradação de compostos orgânicos. Consiste em um processo que utiliza um semicondutor sólido e uma fonte de radiação (UV ou Vis). Para que o processo fotocatalítico ocorra, é necessário que o semicondutor seja irradiado por uma fonte de fótons com energia igual ou superior à energia de *band gap*, que consiste na diferença de energia entre as bandas de valência (BV) e de condução (BC) do semicondutor. A irradiação de fótons no semicondutor promove a excitação eletrônica, fazendo com que haja a promoção de elétrons da BV para a BC. Os elétrons promovidos geram uma deficiência de carga negativa na BV, dando origem às chamadas lacunas (h^+), e um excesso de carga negativa na BC (e^-). Dessa forma, tem-se a ocorrência dos pares elétron-lacuna (e^-/h^+) no semicondutor, que são capazes de catalisar reações químicas (HOFFMANN *et al.*, 1995). Os potenciais estabelecidos são suficientes para gerar radicais hidroxila a partir de reações de oxidação nas lacunas da BV, quando em contato com a água ou íons OH^- . Por outro lado, na BC, reações de redução entre os elétrons e o oxigênio dissolvido no meio podem resultar na formação do íon radical superóxido ($O_2^{\cdot-}$), que pode originar H_2O_2 e, conseqüentemente, radicais $\cdot OH$ (FIOREZE; SANTOS; SCHMACHTENBERG, 2014). A Figura 7 apresenta o mecanismo de atuação de um fotocatalisador.

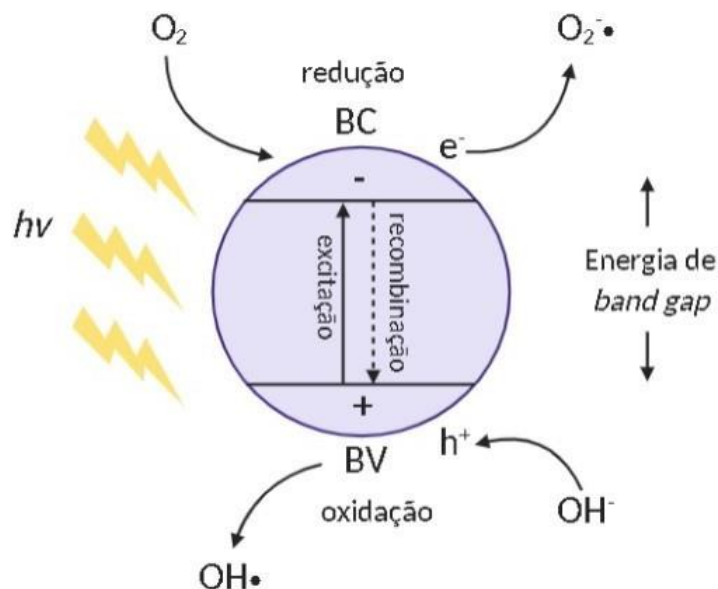


Figura 7 – Esquema representativo do mecanismo de atuação de um semicondutor. Fonte: adaptado de (ARANHA; RIBEIRO, 2016). Criado com BioRender.com

Em contrapartida à excitação de elétrons, a recombinação dos pares e^-/h^+ pode ser prejudicial para o bom funcionamento do semicondutor. A recombinação pode ocorrer quando os e^- excitados retornam para a BV e liberam energia na forma de calor (VIANNA; TÔRRES; AZEVEDO, 2008). Nesse sentido, a eficiência do semicondutor em uma reação fotocatalítica é dependente da competição entre o processo em que os e^- são excitados e a taxa de recombinação dos mesmos, sendo que a baixa tendência de recombinação possibilita ao par e^-/h^+ a geração de maior número de espécies oxidantes capazes de degradar compostos orgânicos.

3.3 DIÓXIDO DE TITÂNIO – TiO_2

Os óxidos metálicos são os semicondutores mais utilizados na fotocatalise heterogênea, a se destacar o TiO_2 (ARANHA; RIBEIRO, 2016; HASS CAETANO LACERDA *et al.*, 2020), Nb_2O_5 (DE CARVALHO *et al.*, 2020; HASS CAETANO LACERDA *et al.*, 2020), ZnO (ATTIA; KADHIM; HUSSEIN, 2008), NiO (GUPTA *et al.*, 2017), ferritas magnéticas (GUL *et al.*, 2020), dentre outros.

Dentre os semicondutores supracitados, o de maior empregabilidade em processos fotocatalíticos é o TiO_2 (HOFFMANN *et al.*, 1995) por apresentar características que o tornam interessante para essa finalidade, como estabilidade química em uma ampla faixa de pH, baixo custo, insolubilidade em água, energia de

band gap compreendida na faixa UV do espectro eletromagnético e atoxicidade (FREIRE *et al.*, 2000). Essas propriedades são diretamente atribuídas, principalmente, à estrutura do TiO₂ (SPADA *et al.*, 2017), que pode apresentar três principais fases cristalinas: anatase (tetragonal), rutilo (tetragonal) e bruquita (ortorrômbica). As fases anatase e bruquita são metaestáveis em uma ampla faixa de temperaturas e podem ser convertidas a rutilo, única fase estável, por meio de tratamentos térmicos em temperaturas elevadas (KANDIEL *et al.*, 2010; LAZZERI; VITTADINI; SELLONI, 2001; SPADA *et al.*, 2017).

As fases mais comuns e mais usadas do TiO₂, rutilo e anatase, apresentam estrutura tetragonal. Em ambas as fases, cada átomo de Ti é coordenado a seis ânions O²⁻ vizinhos. Por outro lado, cada átomo de oxigênio é coordenado a três átomos vizinhos de Ti. A fase anatase apresenta densidade levemente menor e grau de distorção significativamente maior em relação à fase rutilo (LAZZERI; VITTADINI; SELLONI, 2001). A Figura 8 apresenta a estrutura cristalina das fases anatase, rutilo e bruquita.

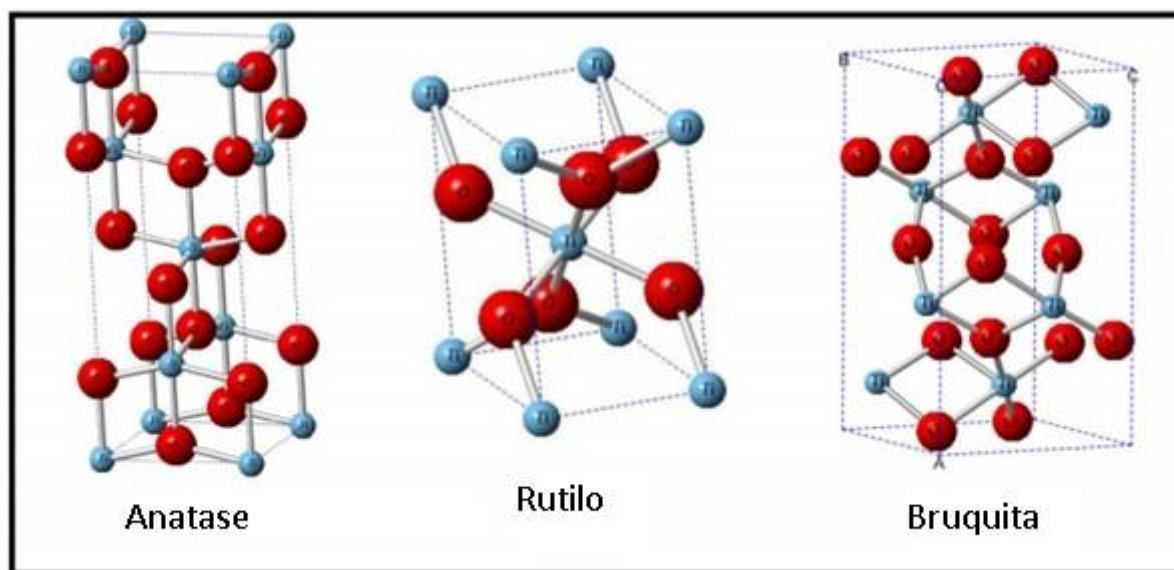
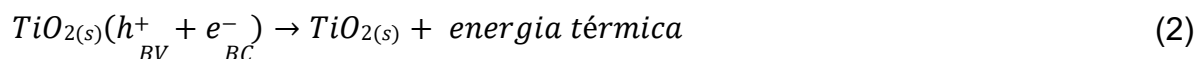


Figura 8 – Estruturas cristalinas dos principais polimorfos do TiO₂: anatase, rutilo e bruquita.
Fonte: (BORGES, K. A., 2015)

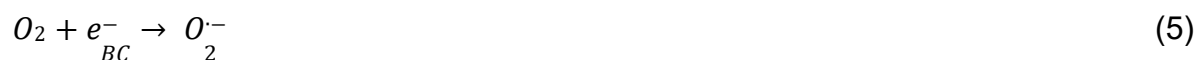
Quando um feixe de fótons com energia igual ou superior à energia de *band gap* do TiO₂ (3-3,2 eV) (WANG, Z. *et al.*, 2014) é irradiado sobre o material, elétrons da BV são promovidos para a BC e há a formação de pares e⁻/h⁺. A fotoativação do TiO₂ é dada pela reação abaixo (TEIXEIRA; JARDIM, 2004).



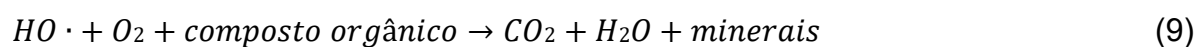
Caso ocorra a recombinação no semicondutor, a energia absorvida durante a excitação eletrônica é transformada em calor (Equação 2):



A recombinação dos elétrons ocorre rapidamente quando não há doadores e aceptores na superfície do semicondutor, dessa forma, a eficiência fotocatalítica é reduzida (YASMINA *et al.*, 2014). Quando as cargas migram para a superfície do semicondutor, pode ocorrer a recombinação superficial ou as mesmas podem participar de reações de oxirredução, formando radicais livres, de acordo com as reações apresentadas abaixo (TEIXEIRA; JARDIM, 2004).



As espécies radicalares formadas são capazes de decompor compostos orgânicos, tais como pesticidas, herbicidas, corantes, entre outros, e gerar sua mineralização. A reação global de um processo fotocatalítico pode ser dada de forma simplificada por (YASMINA *et al.*, 2014):



Quanto à atividade fotocatalítica de cada fase do TiO₂, sabe-se que a fase anatase apresenta melhor desempenho em relação às demais. Apesar de possuir

energia de *band gap* superior a do rutilo (3,0 eV), o dinamismo da anatase (3,2 eV) é atribuído aos maiores valores de área superficial específica e vacâncias de oxigênio (GUO *et al.*, 2019). A fase rutilo, por sua vez, apresenta maior potencial de recombinação e menor poder de adsorção de espécies radicalares. A fase bruquita, por ser obtida em temperaturas mais elevadas, não é extensivamente estudada (HANAOR; SORRELL, 2011).

Apesar de se tratar de um excelente candidato a fotocatalisador, o TiO₂ requer emprego de radiação UV para sua fotoativação, o que impossibilita o seu emprego em processos que ocorrem sob radiação visível por exemplo (XU; FENG; SHANGGUAN, 2009). Nesse sentido, muitos pesquisadores têm desenvolvido materiais que melhoram a eficiência fotocatalítica do TiO₂, diminuindo a taxa de recombinação de cargas, e que, ao mesmo tempo, possam ser utilizados sob radiação visível, com potencial de gerar a mineralização completa de compostos tóxicos em escala ambiental.

3.3.1 Dopagem do TiO₂

A dopagem consiste na inserção de um elemento estranho na rede cristalina de um óxido afim de substituir alguns átomos originais. A introdução de um átomo diferente na rede hospedeira ocasiona defeitos estruturais e, conseqüentemente, maior concentração de vacâncias de oxigênio. Além disso, ao se dopar um material, bandas internas com novos valores de energia são introduzidas, próximas à BC ou à BV. Dessa forma, a transição de cargas ocorrerá nas bandas com menor diferença de energia, ou seja, o semicondutor terá energia de *band gap* reduzida (WANG, Z. *et al.*, 2014).

O mecanismo fotocatalítico do TiO₂ dopado está representado na Figura 9, que mostra o efeito da dopagem com átomos metálicos e não metálicos. Segundo Zaleska (2008), a dopagem do TiO₂ com um metal de transição confere maior potencial de aprisionamento de elétrons, ocasionando a diminuição da taxa de recombinação de cargas fotogeradas, aprimorando a fotoatividade do TiO₂.

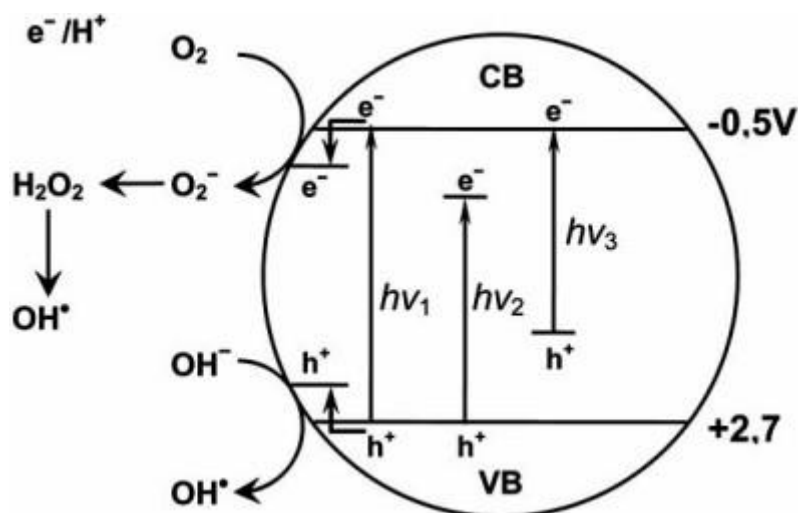


Figura 9 – Mecanismo fotocatalítico do TiO_2 $h\nu_1$) puro, $h\nu_2$) dopado com metal e $h\nu_3$) dopado com ametal. Fonte: (ZALESKA, 2008)

Rossi *et al.* (2018) doparam o TiO_2 com vanádio IV (V^{4+}), com razão V:Ti de 3%, e observaram que o semicondutor apresentou fotoativação em 530 nm. Segundo os autores, a dopagem conferiu ao semicondutor uma *band gap* de 2,2 eV e atividade fotocatalítica satisfatória na reação de degradação do composto 4-nitrobenzaldeído ($\text{NO}_2\text{-C}_6\text{H}_4\text{-CHO}$). A dopagem com ametais também proporciona mudanças positivas nas propriedades do TiO_2 , como é o caso do estudo reportado por Varnagiris *et al.* (2019), que sintetizaram filmes de TiO_2 dopados com carbono. Os filmes de $\text{TiO}_2\text{-C}$ apresentaram *band gap* de 2,2-2,4 eV e boa atividade fotocatalítica tanto sob irradiação UV quanto Vis, além da formação de vacâncias de oxigênio capazes de atenuar a recombinação dos pares e^-/h^+ .

3.3.2 Dopagem do TiO_2 com Ferro ($\text{TiO}_2\text{-Fe}$)

Íons com raio iônico semelhante ao do Ti^{4+} (0,605 Å) são excelentes candidatos a dopantes (WANG, Z. *et al.*, 2014). Nesse sentido, a dopagem do TiO_2 com Fe^{3+} (0,645 Å) vem sendo reportada como uma ótima estratégia para a obtenção de um material fotocataliticamente eficiente sob radiação visível, e de baixo custo (CRIŞAN *et al.*, 2018). A inserção de íons Fe^{3+} na rede cristalina do TiO_2 pode introduzir vacâncias de oxigênio, que favorecem a formação de substâncias radicalares (HAN *et al.*, 2009), além de atuarem como bons aprisionadores de elétrons de superfície, reduzindo a taxa de recombinação dos pares e^-/h^+ e diminuindo a

energia de *band gap* (KHAN, H.; SWATI, 2016; SAYYAR; AKBAR BABALUO; SHAHROUZI, 2015).

As propriedades do TiO₂-Fe foram estudadas por Komaraiah *et al.* (2019), que verificaram que a dopagem promoveu boa fotoatividade sob radiação Vis na reação de descoloração do azul de metileno, que foi atribuída ao tamanho reduzido de cristalito, alta área superficial específica e presença de vacâncias de oxigênio (V_o). Além disso, os íons Fe³⁺ capturaram e doaram elétrons, reduzindo-se e oxidando-se a Fe²⁺ e a Fe⁴⁺, respectivamente, o que ocasionou diminuição na taxa de recombinação das cargas foto geradas. O mecanismo do processo fotocatalítico proposto pelos autores é mostrado na Figura 10, onde os pares e⁻/h⁺ foto gerados na superfície do fotocatalisador originaram espécies altamente reativas. Os autores avaliaram também a concentração de Fe³⁺ em que os fotocatalisadores se mostraram mais eficientes, observando que a dopagem ideal foi de 3% de ferro e que o aumento dessa dosagem para 7% aumentou a probabilidade de recombinação dos pares e⁻/h⁺.

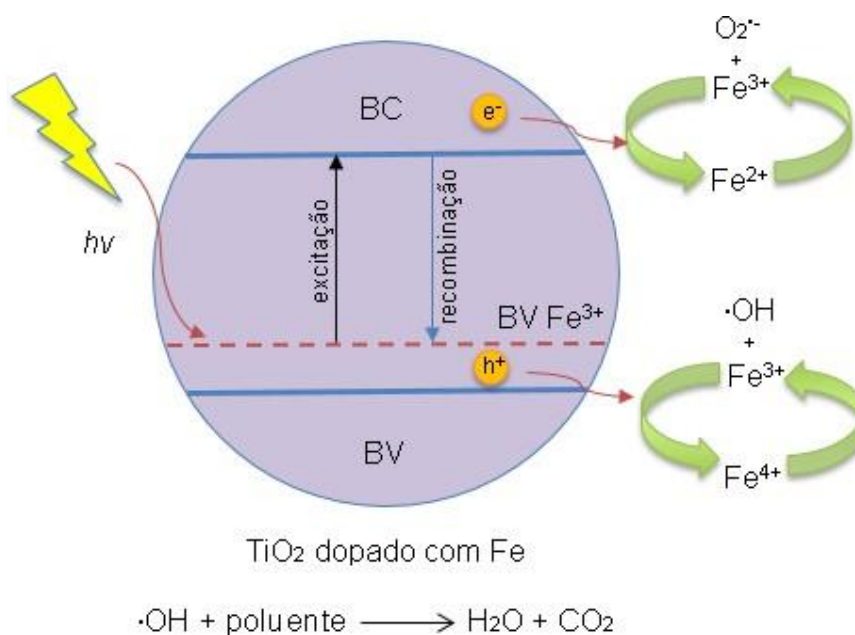


Figura 10 – Mecanismo do processo fotocatalítico do TiO₂-Fe proposto por Komaraiah e colaboradores. Fonte: adaptado de (KOMARAI AH *et al.*, 2019)

Crişan *et al.* (2018) utilizaram filmes de TiO₂ e TiO₂-Fe com teores de Fe de 0,5; 1,0 e 2,0% e estudaram as propriedades dos semicondutores na reação de degradação de nitrobenzeno em água, sob radiação visível. Os autores verificaram que o semicondutor com 0,5% de Fe quase dobrou a taxa de degradação em relação ao TiO₂ puro, e que o aumento adicional do teor de Fe levou à redução desta taxa. A adição de ferro também contribuiu para o aumento da concentração de vacâncias de

oxigênio duplamente ionizadas (V_o^{2+}) como forma de equilibrar as cargas no sistema. Um modelo do mecanismo fotocatalítico foi proposto (Equação 10-Equação 17):



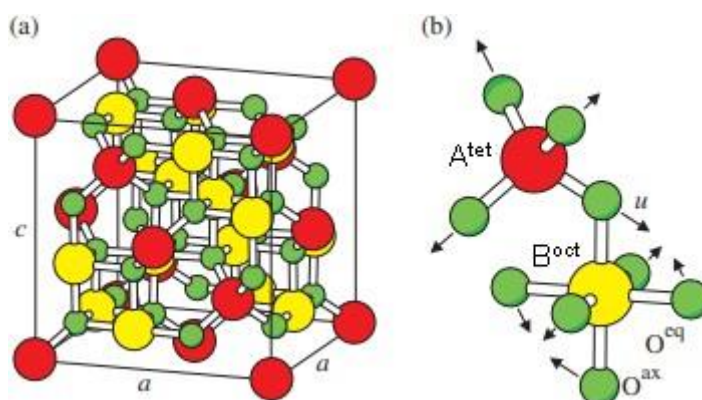
Quando a radiação incide sobre o semicondutor, há formação dos pares e^-/h^+ . Em seguida, um processo de oxidação ocorre em um nível de energia superior ao da BV, onde os íons Fe^{3+} doam e^- e se transformam em Fe^{4+} . Um processo contrário ocorre logo abaixo da BC, onde o Fe^{3+} se reduz a Fe^{2+} . Os novos íons reagem com o O_2 e com OH^- , retornando ao estado de Fe^{3+} e produzindo radicais livres, que, por sua vez, degradam o composto orgânico. Há também a possibilidade de reação entre o Fe^{2+} e o Ti^{4+} , formando Fe^{3+} e Ti^{3+} . O Ti^{3+} pode reagir com o O_2 e se oxidar a Ti^{4+} , enquanto o O_2 se reduz a O_2^- (CRIŞAN *et al.*, 2018).

3.4 FERRITAS

Uma característica importante que um fotocatalisador eficiente deve apresentar é a facilidade de separação do meio reacional ao final da reação, ou seja, o material deve possuir potencial de reutilização. Neste contexto, materiais

magnéticos vêm ganhando destaque, pois a implantação de tecnologias magnéticas são soluções eficazes e de baixo custo na remoção de partículas do meio reacional (LINLEY; LESHUK; GU, 2013). As ferritas, uma classe de materiais com propriedades magnéticas, vêm sendo frequentemente estudadas e utilizadas em fotocatalise heterogênea uma vez que possuem energia de *band gap* relativamente baixa, compreendida entre 1,3 e 2,2 eV, permitindo seu emprego com irradiação visível (CASBEER; SHARMA; LI, 2012).

As ferritas pertencem a um amplo grupo de nanopartículas magnéticas, com estrutura do tipo espinélio, de fórmula geral AB_2O_4 (Figura 11), onde as posições A e B são ocupadas por cátions metálicos, com dois sítios cristalográficos diferentes: sítios tetraédricos (A) e sítios octaédricos (B) em relação aos átomos de oxigênio. Para que um material do tipo espinélio seja da classe das ferritas, a posição B deve ser ocupada pelo cátion metálico Fe^{3+} , com fórmula geral MFe_2O_4 (onde M = Mn, Fe, Co, Ni, Cu e Zn, entre outros) (KEFENI; MSAGATI; MAMBA, 2017).



**Figura 11 – a) Estrutura espinélio das ferritas, b) sítios tetraédricos (A) e sítios octaédricos (B).
Fonte: (FRIÁK; SCHINDLMAYR; SCHEFFLER, 2007)**

A célula unitária da ferrita é classificada como cúbica de face centrada (CFC) e pertence ao grupo espacial $Fd3m$, possuindo 64 sítios tetraédricos e 32 sítios octaédricos disponíveis, porém apenas 8 sítios tetraédricos e 16 octaédricos são ocupados por cátions (MATHEW; JUANG, 2007). A afinidade dos cátions por cada sítio (que envolve fatores como energia de estabilização, raio iônico, tamanho de interstícios e até rota e condições de síntese) definirá que posição o mesmo ocupará na estrutura da ferrita. Baseando-se na distribuição dos cátions, existem três diferentes estruturas do tipo espinélio conhecidas: normal, inversa e mista. Na estrutura de espinélio normal, os íons M^{2+} ocupam os sítios tetraédricos, enquanto os

íons Fe^{3+} ocupam os sítios octaédricos (exemplos ZnFe_2O_4 e CdFe_2O_4). Na estrutura de espinélio inversa, com fórmula geral $\text{Fe}[\text{MFe}]\text{O}_4$, por sua vez, metade dos íons Fe^{3+} ocupa os sítios tetraédricos, enquanto a outra metade juntamente com os íons M^{2+} (em proporções iguais) ocupa os sítios octaédricos (exemplo MgFe_2O_4 , NiFe_2O_4 , CoFe_2O_4 e CuFe_2O_4). Por fim, na estrutura mista, a distribuição dos cátions é descrita por $(\text{M}_{1-x}\text{Fe}_x)[\text{M}_{x/2}\text{Fe}_{1-x/2}]_2\text{O}_4$ (exemplo MnFe_2O_4), onde x é o grau de inversão, e os parênteses e os colchetes indicam os sítios tetraédricos e octaédricos, respectivamente (REDDY; YUN, 2016).

Qi *et al.* (2019) sintetizaram nanopartículas de CoFe_2O_4 e os óxidos simples Fe_2O_3 e Co_3O_4 por um método de co-precipitação para a adsorção de Pb (II). As fases e a estrutura cristalina das amostras foram caracterizadas por difratometria de raios X (DRX), que indicou a obtenção de nanopartículas de estrutura espinélio na amostra CoFe_2O_4 , e os óxidos simples nas suas respectivas amostras, com boa cristalinidade. Na adsorção de Pb (II), a ferrita de cobalto apresentou melhores resultados em relação aos óxidos puros. Além disso, a ferrita ainda apresentou boa capacidade de reutilização por até cinco ciclos de adsorção-dessorção.

3.4.1 Ferrita de Níquel (NiFe_2O_4)

A ferrita de níquel (NiFe_2O_4) possui estrutura de espinélio inverso, com grau de inversão igual a 1, onde 8 sítios tetraédricos são ocupados por íons Fe^{3+} , enquanto os 16 sítios octaédricos são ocupados por íons Fe^{3+} e Ni^{2+} em proporções iguais (BINDRA NARANG; PUBBY, 2020). Muitas são as características que tornam a ferrita de níquel atrativa do ponto de vista fotocatalítico, como sua energia de *band gap* na região Vis do espectro eletromagnético, reportada na literatura como sendo de 1,7-2,2 eV (BALAJI *et al.*, 2005; LU *et al.*, 2020) e suas propriedades magnéticas (ferrimagnética), tornando-a um material de fácil remoção do meio reacional (PATIL *et al.*, 2015).

A ferrita de níquel é um material ferrimagnético, pois não há cancelamento completo dos momentos magnéticos de *spin*. Os momentos de *spin* de todos os íons Fe^{3+} localizados nos sítios tetraédricos estão alinhados paralelamente, ao mesmo tempo que os íons Fe^{3+} dos sítios octaédricos também estão alinhados paralelamente, porém, em direção oposta. Nesse sentido, há o cancelamento dos

momentos de *spin* de todos os íons Fe^{3+} , não dando nenhuma contribuição na magnetização do material. No entanto, todos os íons Ni^{2+} apresentam seus momentos alinhados paralelamente na mesma direção, e são responsáveis pelo momento de magnetização do material (CALLISTER JR; RETHWISCH, 2014). A Figura 12 ilustra a configuração dos momentos de *spin* para a ferrita de níquel.

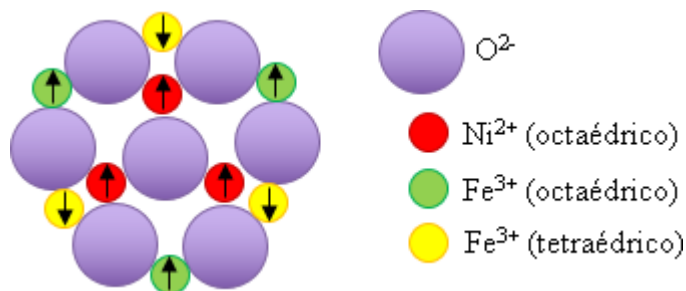


Figura 12 – Diagrama esquemático dos momentos magnéticos de *spin* para a NiFe_2O_4 . Fonte: adaptado de (CALLISTER JR; RETHWISCH, 2014)

Porém, segundo Fu *et al.* (2012), as nanopartículas puras de NiFe_2O_4 não apresentam boa atividade fotocatalítica, pois possuem alta taxa de recombinação dos pares e^-/h^+ . Nesse sentido, quando nanopartículas de NiFe_2O_4 são acopladas a outros materiais semicondutores, confere-se maior eficiência na separação de cargas fotoinduzidas, aumentando-se a fotoatividade do material.

He *et al.* (2019) sintetizaram nanocompósitos de $\text{NiFe}_2\text{O}_4/\text{Bi}_{24}\text{O}_{31}\text{Br}_{10}$ com diferentes teores de NiFe_2O_4 e observaram excelente atividade fotocatalítica sob radiação visível na reação de degradação do corante cristal violeta, além de boa separabilidade magnética, apresentando estabilidade em 5 ciclos, e excelente resistência à fotocorrosão. Os autores ilustraram o mecanismo fotocatalítico dos nanocompósitos de $\text{NiFe}_2\text{O}_4/\text{Bi}_{24}\text{O}_{31}\text{Br}_{10}$ (Figura 13).

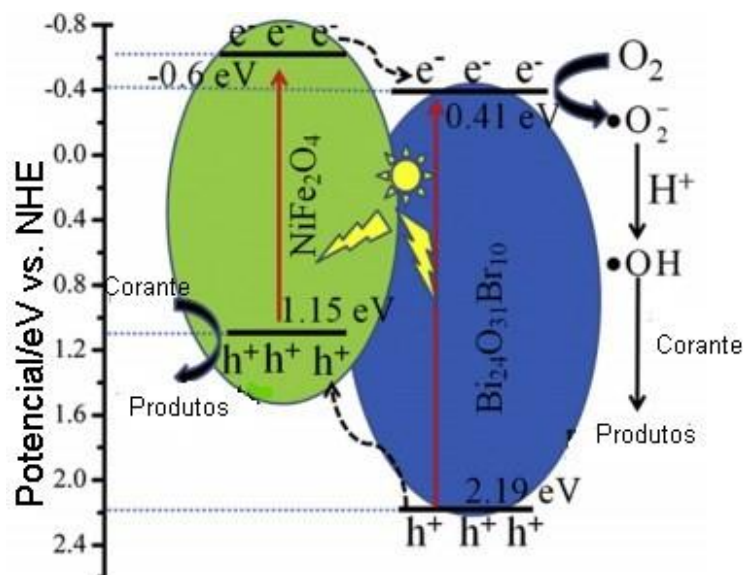


Figura 13 – Esquema fotocatalítico dos nanocompósitos de $\text{NiFe}_2\text{O}_4/\text{Bi}_{24}\text{O}_{31}\text{Br}_{10}$ proposto por He e colaboradores (2019). Fonte: adaptado de (HE et al., 2019)

Segundo Lu *et al.* (2020), devido ao fato de a NiFe_2O_4 apresentar BC em -0,60 eV, quando outro material com BC menos negativa é acoplado à sua estrutura, os elétrons fotoexcitados migram para esta BC com energia mais próxima de zero (Energia de Fermi - 0 eV). O contrário também ocorre: se o material acoplado possuir BV com maior energia, as lacunas fotoexcitadas tendem a migrar para a BV da NiFe_2O_4 , que se encontra em estado mais próximo do nível de Fermi. Nesse sentido, a fotoatividade dos semicondutores acoplados torna-se mais eficiente do que quando empregados separadamente.

3.5 ESTRUTURA CORE@SHELL $\text{NiFe}_2\text{O}_4@\text{TiO}_2\text{-FE}$

As estruturas *core@shell* vêm ganhando considerável atenção recentemente na fotocatalise heterogênea, pois, ao contrário dos catalisadores com apenas um componente, estas podem integrar muitas funções em um único sistema (LI, C. J. *et al.*, 2012; SU, T. L.; CHIOU; CHEN, 2012). Geralmente, em uma estrutura *core@shell*, o TiO_2 é usado como um dos componentes devido às suas excelentes propriedades fotocatalíticas. Acoplar um outro semicondutor com elevado potencial fotocatalítico em sua estrutura pode possibilitar a fotoativação com radiação visível (AL-FAHDI *et al.*, 2019; DU *et al.*, 2019).

Uma estrutura *core@shell* formada pela junção de dois semicondutores diferentes (heterojunção), mas com *band gaps* compatíveis, funciona de acordo com

o demonstrado na Figura 14. Quando a BC do semiconductor B é mais próxima da energia de Fermi em relação à BC de A, os elétrons foto gerados em A serão transferidos para a BC de B. Já quando a BV de B for mais energética do que a de A, as lacunas foto geradas em B se deslocarão para a BV de A. Essas transferências resultam em uma menor probabilidade de recombinação dos pares e^-/h^+ , ocasionando maior formação de espécies radicalares na superfície do fotocatalisador, que serão capazes de degradar o poluente orgânico (WANG *et al.*, 2014).

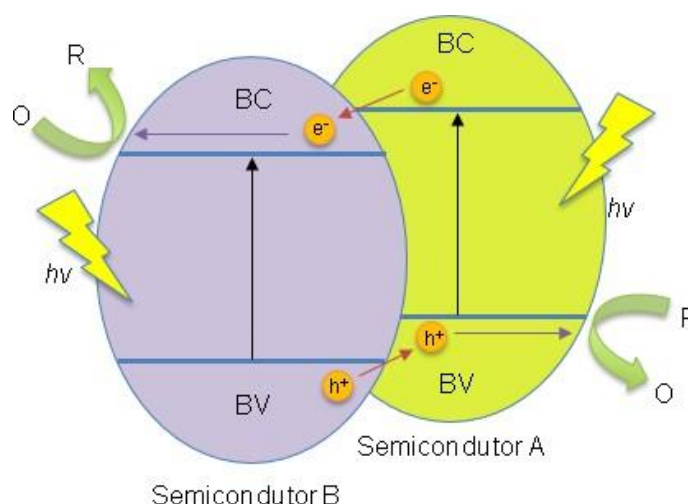


Figura 14 – Diagrama de energia de uma heterojunção composta por dois semicondutores, onde CB=banda de condução, VB=banda de valência e R=poluente orgânico. Fonte: adaptado de (WANG *et al.*, 2014)

Su *et al.* (2020) sintetizaram estruturas *core@shell* MoS₂@TiO₂ por meio do método hidrotérmico para fotocatalisar a reação de degradação do corante Rodamina B (RhB), com irradiação de luz visível. Os autores observaram que o material apresentou excelente atividade fotocatalítica, com taxa de degradação de RhB de, aproximadamente, 95% após 120 min. Os autores verificaram que a junção do MoS₂ com TiO₂ se mostrou mais eficiente do ponto de vista fotocatalítico em relação aos materiais empregados separadamente.

Como citado anteriormente, um semiconductor adequado para emprego em fotocatalise heterogênea, além de apresentar excelente fotoatividade, deve ser de fácil remoção do meio reacional ao final de uma reação. Indexar uma ferrita (como a NiFe₂O₄), que possui propriedades ferrimagnéticas, na estrutura do TiO₂ pode facilitar a remoção do fotocatalisador ao final de um ciclo de reação. Nesse sentido, uma estrutura *core@shell* do tipo NiFe₂O₄@TiO₂ (NFO/TO), que apresenta um *core* com propriedades magnéticas, possibilita a fácil remoção do material do meio reacional, e ainda pode ocasionar a redução da energia de *band gap* do semiconductor (CASBEER;

SHARMA; LI, 2012). A Figura 15 apresenta o esquema de obtenção da estrutura *core@shell* NFO/TO.

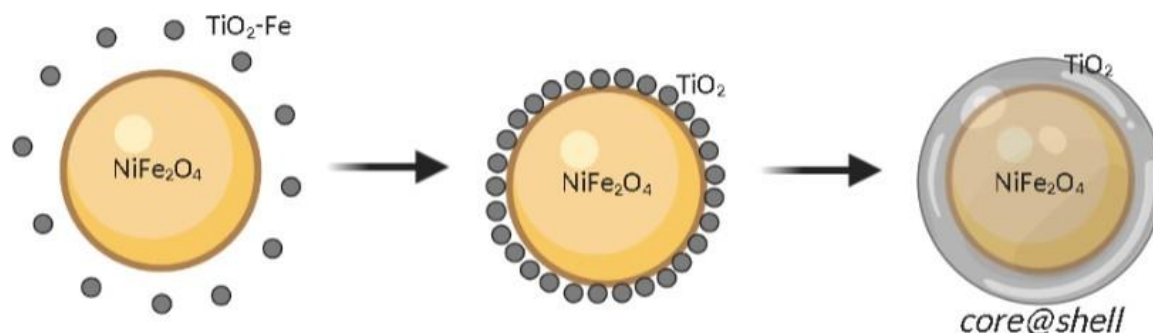


Figura 15 – Obtenção da estrutura *core@shell* NFO/TO. Fonte: autoria própria. Criado com BioRender.com

Kim *et al.* (2014) sintetizaram o fotocatalisador de estrutura *core@shell* $\text{NiFe}_2\text{O}_4@ \text{TiO}_2$ pelo método de sol-gel/precipitação e aplicaram na reação de fotodecomposição de metanol/água, com o intuito de aumentar a eficiência da reação na produção de hidrogênio e também para melhorar a separação do semiconductor do meio reacional. Verificou-se que o sistema $\text{NiFe}_2\text{O}_4@ \text{TiO}_2$ mostrou melhores resultados em relação aos óxidos simples (NiFe_2O_4 e TiO_2), o que foi atribuído ao sinergismo entre o TiO_2 e NiFe_2O_4 , que dificultou a recombinação dos pares e^-/h^+ . Por fim, observou-se que o semiconductor foi totalmente recuperado após a reação.

Uma maneira de melhorar ainda mais a fotoatividade do sistema NFO/TO é a incorporação de íons Fe^{3+} como dopantes na estrutura do TiO_2 . Poucos são os trabalhos que reportam uma estrutura do tipo $\text{NiFe}_2\text{O}_4@ \text{TiO}_2\text{-Fe}$ (NFO/FTO) (Figura 16). Duan *et al.* (2020) sintetizaram filmes NFO/FTO para fotocatalise induzida sob radiação Vis para decomposição de azul de metileno. A combinação dos filmes NFO/FTO mostrou melhor atividade fotocatalítica em relação ao NFO e FTO separados. O melhor desempenho observado para a junção dos filmes foi atribuído à ampla faixa de absorção, que contemplou toda região visível do espectro, ao sinergismo entre os filmes NFO e FTO, que, quando combinados exibiram menor taxa de recombinação dos pares fotogerados, e também ao aumento da área de difusão, tornando a interface reacional entre o azul de metileno e o fotocatalisador maior. Além disso, o fotocatalisador se mostrou estável após 5 ciclos, indicando boa reciclabilidade. Ainda segundo os autores, as espécies ativas h^+ , $\text{HO}\cdot$ e $\text{O}_2^{\cdot-}$ foram as que apresentaram maior participação na degradação do azul de metileno.

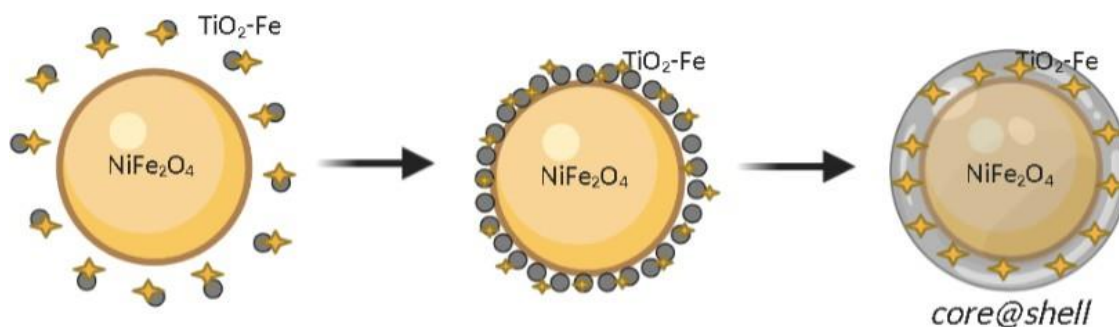


Figura 16 – Obtenção da estrutura *core@shell* NFO/FTO. Fonte: autoria própria. Criado com BioRender.com

Baseado nas considerações apresentadas ao longo do referencial teórico, o presente trabalho visa melhorar as propriedades fotocatalíticas do TiO_2 e da NiFe_2O_4 . Dessa forma, com a síntese de nanopartículas de NiFe_2O_4 recobertas com TiO_2 dopado com íons Fe^{3+} , formando uma estrutura *core@shell*, espera-se obter um material capaz de fotocatalisar ativamente a reação de degradação do glifosato em meio aquoso sob radiação Vis de fácil reutilização e que apresente estabilidade sem perda significativa de atividade após vários ciclos de reação.

4 MATERIAL E MÉTODOS

4.1 MATERIAIS

Os materiais que foram utilizados na síntese das nanopartículas de $\text{NiFe}_2\text{O}_4@\text{TiO}_2\text{-Fe}$, na análise de potencial de carga zero e na reação de degradação fotocatalítica do glifosato estão apresentados na sequência.

4.1.1 Reagentes

- Glifosato Roundup® original;
- Nitrato de ferro (III) nonahidratado ($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$);
- Nitrato de níquel hexahidratado ($\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$);
- Ácido cítrico (AC);
- Etilenoglicol (EG);
- Hidróxido de Amônio (NH_4OH);
- Isopropóxido de titânio ($\text{C}_{12}\text{H}_{28}\text{O}_4\text{Ti}$);
- Cloreto de sódio (NaCl);
- Solução 0,1 mol L⁻¹ de ácido clorídrico (HCl);
- Solução 0,1 mol L⁻¹ hidróxido de sódio (NaOH);
- Molibdato de amônio ($(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}$);
- Metavanadato de amônio (NH_4VO_3);
- Ácido clorídrico concentrado (HCl);
- Ácido nítrico concentrado (HNO_3);
- Peróxido de Hidrogênio (H_2O_2).

4.2 SÍNTESE DOS FOTOCATALISADORES

4.2.1 Síntese das Nanopartículas de NiFe_2O_4

As nanopartículas de NiFe_2O_4 foram preparadas de acordo com o método de Pechini (PECHINI, 1963), com adaptações.

Inicialmente, foram preparadas, separadamente, uma solução aquosa de nitrato de ferro (III) nonahidratado ($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$) e uma solução aquosa de nitrato de níquel hexahidratado ($\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$). Misturaram-se as duas soluções à temperatura ambiente (25 °C) em quantidades adequadas para a obtenção de uma proporção molar $\text{Ni}^{2+}:\text{Fe}^{3+}$ de 1:2. Posteriormente, adicionou-se, à mistura, uma solução aquosa de ácido cítrico (AC), utilizado como agente complexante dos cátions metálicos, na proporção molar AC:cátions metálicos de 3:1. Em seguida, fez-se o ajuste do pH da solução para 4 utilizando-se hidróxido de amônio (NH_4OH), procedimento este que serve para garantir o controle estequiométrico durante a reação de polimerização. A mistura resultante foi aquecida a 60 °C em banho de glicerina, sob agitação constante para a melhor complexação dos cátions metálicos pelo AC. Após 30 min à temperatura de 60 °C, adicionou-se etilenoglicol (EG – $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$), na proporção mássica AC:EG de 3:2 e elevou-se a temperatura para 90 °C até a formação de uma resina polimérica. O caminho reacional utilizado para a síntese das resinas poliméricas precursoras das ferritas, o aparato experimental empregado na síntese da resina e a rota experimental são apresentadas nas Figura 17, 18 e 19, respectivamente.

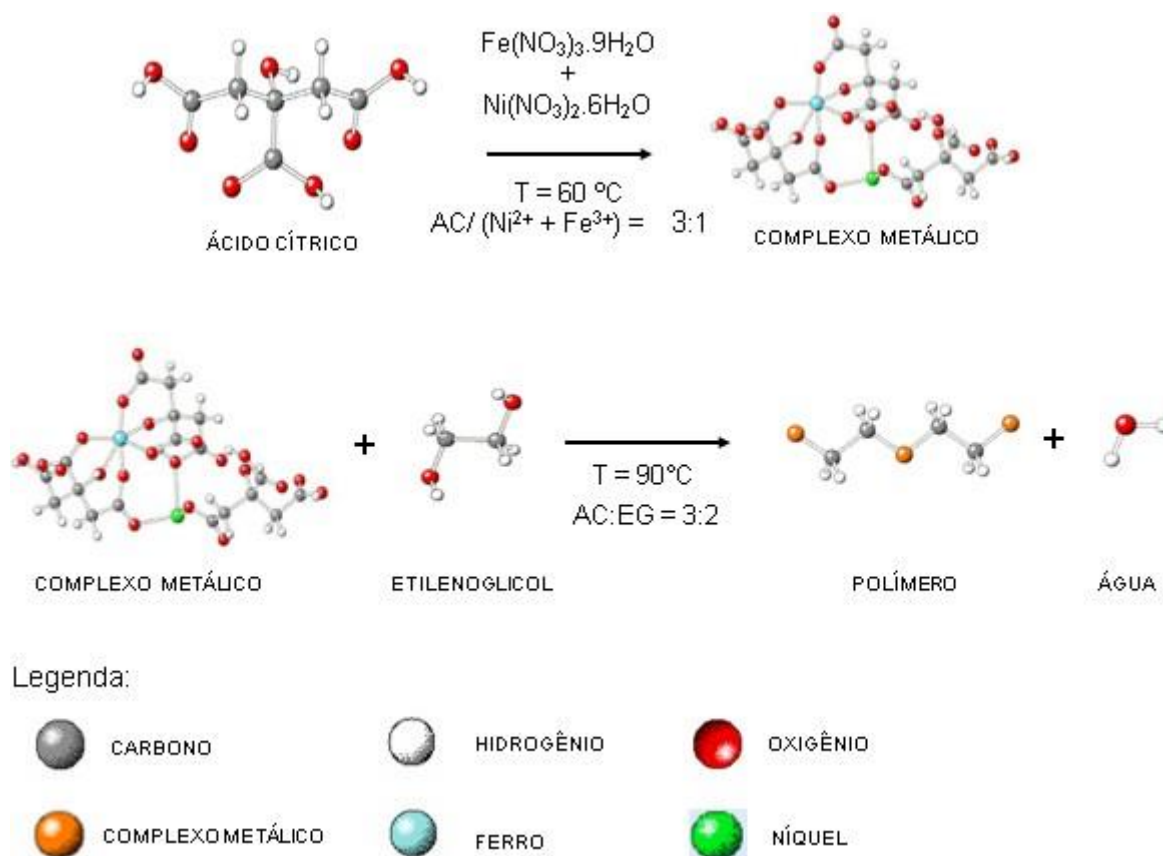


Figura 17 – Esquema reacional da síntese dos polímeros precursores das ferritas pelo método de Pechini adaptado. Fonte: adaptado de (GALVÃO, 2010)

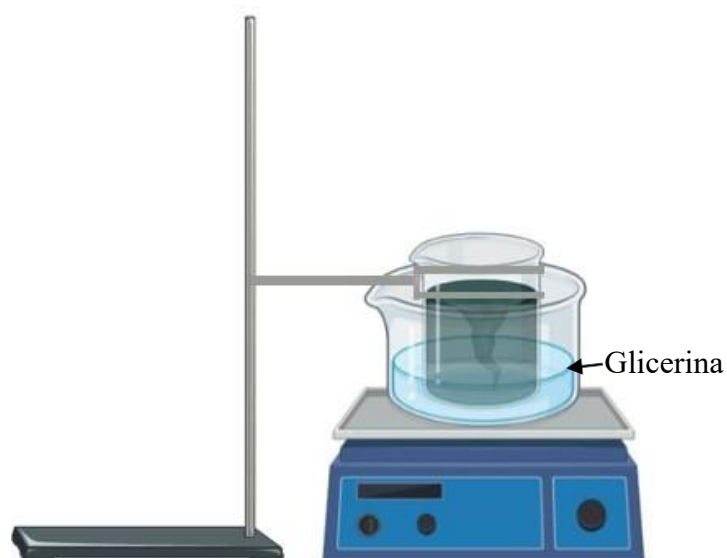


Figura 18 – Aparato experimental utilizado na síntese da resina polimérica. Fonte: autoria própria. Criado com BioRender.com

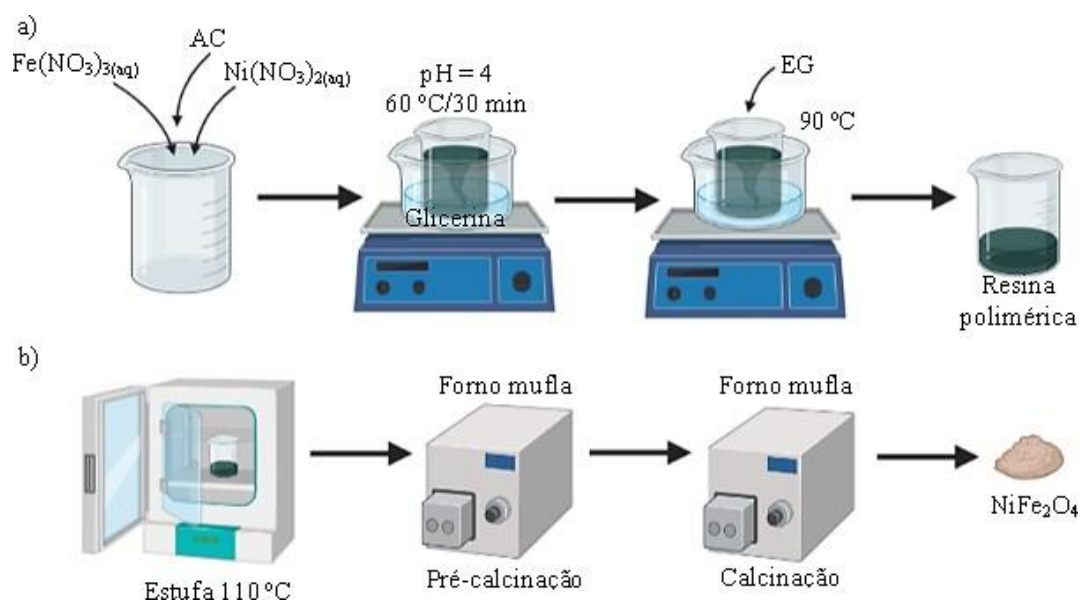


Figura 19 – Rota experimental utilizada na síntese das nanopartículas de NiFe_2O_4 pelo método de Pechini adaptado, onde a) representa a obtenção da resina polimérica e b), o tratamento térmico da resina para obtenção dos óxidos. Fonte: autoria própria. Criado com BioRender.com

As resinas obtidas foram submetidas à secagem em estufa, onde permaneceram a 110 °C *overnight*. Após a secagem, foram pré-calcinadas (patamar 1: 120 °C, 5 min, 5 °C min⁻¹; patamar 2: 400 °C, 2,5 h, 2 °C min⁻¹) em forno mufla, maceradas com o auxílio de gral e pistilo e finalmente calcinadas na temperatura de 700 °C (3 h, 5 °C min⁻¹). A Figura 20 mostra os produtos da síntese e da calcinação.



Figura 20 – Resina polimérica (primeira imagem) após a secagem em estufa (segunda imagem) e após a calcinação (terceira imagem). Fonte: autoria própria

4.2.2 Síntese das Nanopartículas de $\text{NiFe}_2\text{O}_4@ \text{TiO}_2\text{-Fe}$

As nanopartículas de NiFe_2O_4 foram recobertas com TiO_2 através do método de Pechini adaptado, de acordo com a metodologia proposta por NERIS *et al.* (2018) com adaptações. A Figura 21 apresenta o esquema simplificado de síntese.

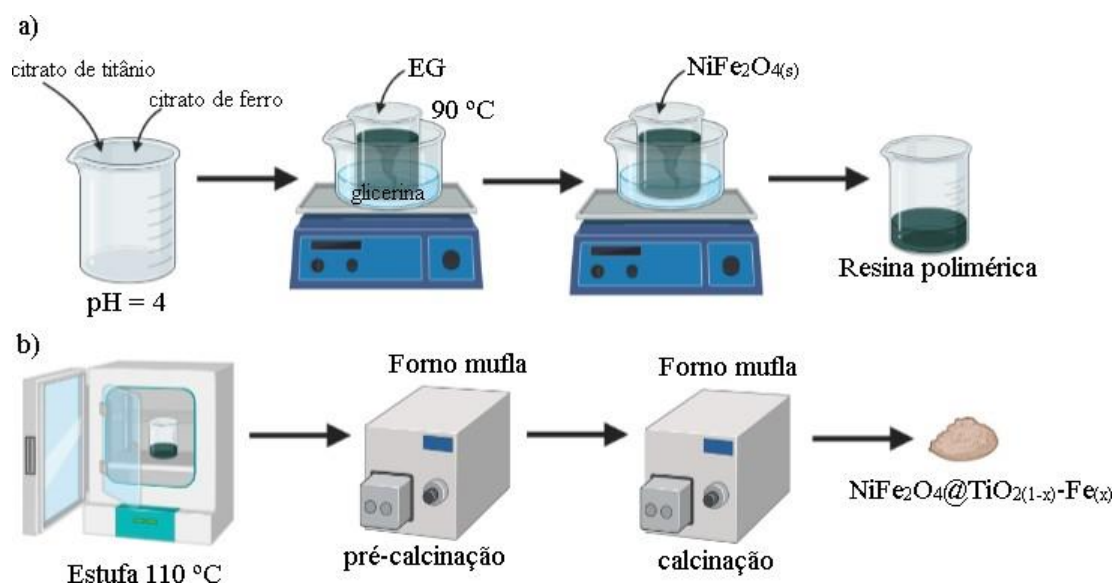


Figura 21 – Processo simplificado do recobrimento das nanopartículas de NiFe_2O_4 com $\text{TiO}_2\text{-Fe}$ dividido em 2 etapas, onde a) obtenção do complexo ferrita + Ti^{4+} + Fe^{3+} e b) tratamento térmico das resinas para obtenção dos óxidos $\text{NiFe}_2\text{O}_4@TiO_{2(1-x)}-Fe_{(x)}$. Fonte: autoria própria. Criado com BioRender.com

Inicialmente, foi realizado o preparo das soluções metálicas (Ti e Fe) com AC e água Milli-Q. A solução de citrato de titânio foi preparada a partir de isopropóxido de titânio ($\text{C}_{12}\text{H}_{28}\text{O}_4\text{Ti}$), e a solução de citrato de ferro a partir de nitrato de ferro (III) nonahidratado ($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$). Em seguida, as soluções foram aquecidas a 80 e 60 °C, respectivamente, sob agitação constante até total dissolução do metal. Após a dissolução, fez-se o ajuste de pH das misturas para 4 com hidróxido de amônio. A fim de se garantir a diminuição de erros analíticos, realizou-se o procedimento de gravimetria para o citrato de titânio.

Para o recobrimento das ferritas, as soluções foram misturadas nas proporções mássicas de $\text{TiO}_2\text{:Fe}$ de 1:0; 0,999:0,001; 0,995:0,005 e 0,990:0,010, totalizando 4 fotocatalisadores de estrutura *core shell*. Após a mistura das soluções em um béquer, o mesmo foi transferido para banho de glicerina e aquecido até 90 °C, e, em seguida, adicionou-se EG, na proporção mássica de AC:EG de 3:2.

Antes da formação do gel, pesaram-se 3 g de ferrita de níquel, que foram, posteriormente, misturados com 8 mL de água Milli-Q. Essa mistura foi sonicada em banho ultrassônico por 30 min. Em seguida, ao término da síntese, adicionou-se a ferrita recém sonicada à resina polimérica, lavando o recipiente com o mínimo possível de água Milli-Q, para diminuir a perda de massa. Após evaporação da água, a resina foi retirada do banho de glicerina e transferida para cápsulas de porcelana.

A secagem das resinas foi realizada em estufa a 110 °C *overnight*. Em seguida, realizou-se a pré-calcinação em forno mufla (patamar 1:120 °C, 5 min, 5 °C min⁻¹; patamar 2: 400 °C, 150 min, 2 °C min⁻¹). Após a pré-calcinação, os materiais obtidos foram macerados com gral e pistilo e finalmente calcinados a 700 °C (3 h, 5 °C min⁻¹). A Figura 22 mostra as estruturas *core shell* sintetizadas.

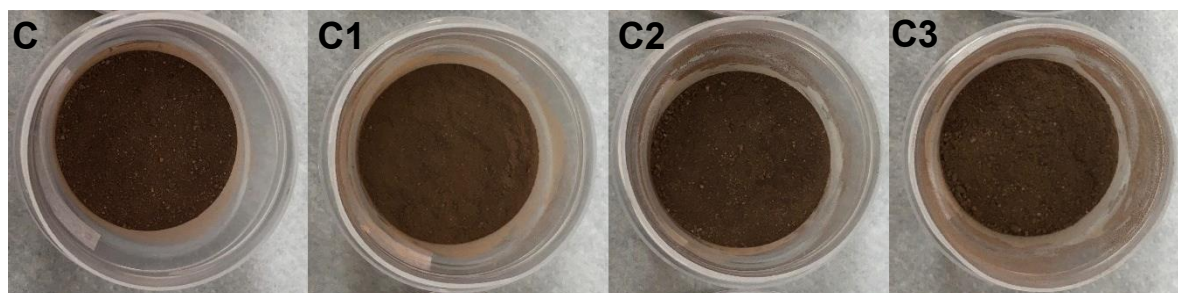


Figura 22 – Estruturas core shell. Amostra C = NiFe₂O₄@TiO₂; C1 = NiFe₂O₄@TiO_{2(0,999)}Fe_(0,001); C2 = NiFe₂O₄@TiO_{2(0,995)}Fe_(0,005); C3 = NiFe₂O₄@TiO_{2(0,99)}Fe_(0,01). Fonte: autoria própria

Por essa mesma rota, sintetizou-se TiO₂ puro, utilizando somente o citrato de titânio. O tratamento térmico foi o mesmo empregado para as demais amostras. O TiO₂ sintetizado é apresentado na Figura 23.

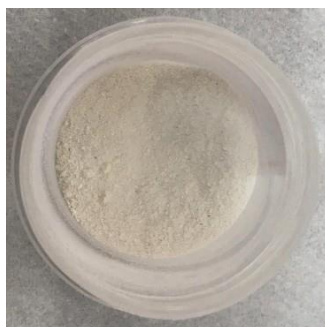


Figura 23 – TiO₂ sintetizado. Fonte: autoria própria

4.3 CARACTERIZAÇÃO DOS FOTOCATALISADORES

Foram sintetizados, no total, 6 fotocatalisadores, sendo eles NiFe₂O₄, TiO₂, NiFe₂O₄@TiO₂, NiFe₂O₄@TiO_{2(0,999)}-Fe_(0,001), NiFe₂O₄@TiO_{2(0,995)}Fe_(0,005) e NiFe₂O₄@TiO_{2(0,990)}Fe_(0,010). A nomenclatura das amostras é reportada no Quadro 1.

AMOSTRA	NOMENCLATURA
NiFe ₂ O ₄	A
TiO ₂	B
NiFe ₂ O ₄ @TiO ₂	C
NiFe ₂ O ₄ @TiO ₂ (0,999)-Fe(0,001)	C1
NiFe ₂ O ₄ @TiO ₂ (0,995)Fe(0,005)	C2
NiFe ₂ O ₄ @TiO ₂ (0,990)Fe(0,010)	C3

Quadro 1 – Nomenclatura dos fotocatalisadores sintetizados.
Fonte: autoria própria

A caracterização dos óxidos sintetizados é muito importante, pois possibilita compreender suas características estruturais, morfológicas, óticas e magnéticas.

4.3.1 Difratomia de Raios X (DRX)

Análises de DRX foram realizadas com as amostras calcinadas com o intuito de se identificar as suas fases cristalinas. As análises foram conduzidas na Central de Análises da UTFPR-PB. Utilizou-se de um difratômetro Rigaku, modelo Miniflex600 (40 kV e 15 mA), com radiação de cobre (CuK α λ = 1,5418 Å). Os difratogramas foram registrados em intervalo de ângulo de Bragg de $3^\circ \leq 2\theta \leq 110^\circ$, com passo de $0,02^\circ$ e tempo de contagem fixo de 1 s por passo em modo semicontínuo (*step scan*). Para a identificação das fases cristalinas, realizou-se a comparação dos difratogramas obtidos com o banco de dados ICSD (*Inorganic Crystal Structure Database*).

Os difratogramas obtidos foram modelados matematicamente por meio do refinamento de Rietveld para se obter informações cristalográficas das fases cristalinas identificadas, tais como parâmetro de rede, volume de célula unitária, entre outros, e também para se inferir a porcentagem obtida da fase ferrita, das fases referentes ao TiO₂ (anatase e rutilo) e de possíveis fases minoritárias. O refinamento foi realizado com a utilização do programa GSAS (LARSON; VON DREELE, 2001)

O refinamento de Rietveld não requer nenhum tratamento prévio dos dados de difração, e, a partir deles, realiza-se uma modelagem matemática, baseando-se no método dos mínimos quadrados, de forma que o modelo se aproxime o melhor possível do difratograma obtido experimentalmente (ANTONIO, 2006; FENG, Z. *et al.*, 2019). A diferença entre a intensidade calculada e a intensidade experimental deve

ser a menor possível, resultando na minimização da função de resíduos apresentada na Equação 18:

$$S_y = \sum_i w_i \times (I_{obs} - I_{calc})^2 \quad (18)$$

onde a intensidade observada é representada por I_{obs} , enquanto que a intensidade calculada é representada por I_{calc} , para cada ponto experimental. S_y é a função de resíduos a ser minimizada e w_i é o fator de ponderação ($w_i = 1/I_{obs}$) (SANTOS *et al.*, 2011).

Os picos de difração foram ajustados pela função pseudo-Voigt de Thompson-Cox-Hastings modificada – pV-TCHZ (Equação 19). A função pV é uma convolução de algumas funções de Voigt, que, por sua vez, representam uma convolução de uma função de Gauss (G) com uma função de Lorentz (L)

$$pV - TCHZ = \eta L + (1 - \eta)G \quad (19)$$

Nesta equação, L e G possuem uma função para a largura total à meia altura (H_L e H_G). η representa a fração lorentziana, dada pelas equações abaixo:

$$\eta = 1,36603q - 0,47719q^2 + 0,11116q^3 \quad (20)$$

$$q = \frac{H_L}{H} \quad (21)$$

$$H = H_G^5 + A \cdot H_G^4 \cdot H_L + B \cdot H_G^3 \cdot H_L^2 + C \cdot H_G^2 \cdot H_L^3 + D \cdot H_G \cdot H_L^4 + H_L^5 \quad (22)$$

onde $A = 2,69269$, $B = 2,42843$, $C = 4,47163$ e $D = 0,07842$. As componentes H_G e H_L , da largura total à meia altura são calculadas por:

$$H_G = \left(U \cdot \tan^2 \theta + V \cdot \tan \theta + W + \frac{Z}{\cos^2 \theta} \right)^2 \quad (23)$$

$$H_L = X \cdot \operatorname{tg}\theta + \frac{Y}{\cos\theta} \quad (24)$$

Os parâmetros Z e Y estão relacionados ao tamanho de cristalito, à medida que os parâmetros U e X são associados às microdeformações da rede cristalina

As microdeformações da rede cristalina são associadas aos parâmetros U e X, já o tamanho de cristalito está relacionado aos parâmetros Z e Y (ANTONIO, 2006; PUTVINSKIS, 2008).

Os índices a seguir determinam a qualidade de um refinamento:

$$R_p = 100 \cdot \frac{\sum_{i=1,n} (y_i - y_{c,i})}{\sum_{i=1,n} y_i} \quad (25)$$

$$R_{wp} = 100 \cdot \left(\frac{\sum_{i=1,n} w_i (y_i - y_{c,i})^2}{\sum_{i=1,n} w_i y_i^2} \right)^{1/2} \quad (26)$$

$$R_{exp} = 100 \cdot \left(\frac{n - p}{\sum_{i=1,n} w_i} \right)^{1/2} \quad (27)$$

$$\chi^2_v = \frac{R_{wp}}{R_{exp}} \quad (28)$$

R_p = fator de perfil

R_{wp} = fator de perfil ponderado

R_{exp} = fator de perfil ponderado esperado

χ^2_v = qui quadrado reduzido

onde $n-p$ representa os graus de liberdade do sistema (n é o número total de pontos usados no refinamento e p é o número de parâmetros refinados), y_i são os dados experimentais e $y_{c,i}$, os valores calculados. O valor de R_{wp} possibilita a verificação da convergência do refinamento já que traz, em seu numerador, a função que está sendo minimizada. Os valores de R_{wp} devem estar na faixa de 2 a 10% para

validarem os resultados do refinamento (MOTA, 2008).

Os tamanhos de cristalito das diferentes fases identificadas foram determinados por meio da equação de Scherrer (Equação 29 (LIMA *et al.*, 2018)):

$$d = \frac{k \cdot \lambda}{\cos(\phi) \cdot L} \quad (29)$$

em que d é o tamanho médio de cristalito, k (constante de Scherrer), coeficiente que depende da forma do cristalito (assumida 0,893), λ representa o comprimento de onda da radiação utilizada, ϕ corresponde ao ângulo de difração dado em radianos e L é a largura à meia altura do pico.

O percentual das fases rutilo e anatase foi calculado por meio da equação de Spurr-Myers (Equações 30 e 31 (SPURR; MYERS, 1957)), em que F_R e F_A representam a fração mássica de rutilo e anatase, respectivamente. I_a representa a área do pico mais intenso da fase anatase (101) e I_r , a área do pico mais intenso da fase rutilo (110).

$$FR = \frac{100}{1 + 0,8 \cdot \frac{I_a}{I_r}} \quad (30)$$

$$FA = 100 - \frac{100}{1 + 0,8 \cdot \frac{I_a}{I_r}} \quad (31)$$

4.3.2 Microscopia Eletrônica de Varredura com Detectores de Energia Dispersiva de Raios X (MEV-EDS)

A aplicação desta técnica teve por objetivo analisar as propriedades morfológicas dos óxidos, empregando-se microscópio eletrônico de varredura (Marca Tescan, Modelo Vega3), que conta com um detector EDS (Oxford, x-Act) para a microanálise química. As análises foram realizadas no Centro de Caracterização Multiusuário em Pesquisa e Desenvolvimento de Materiais (C²MMA) no campus Ponta Grossa da UTFPR.

4.3.3 Espectroscopia na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

O método de análise de FTIR permite determinar os possíveis grupamentos superficiais presentes a partir da vibração das ligações resultantes da exposição dos óxidos à radiação infravermelha. As análises foram conduzidas em equipamento da marca Varian, modelo 640-IR no Laboratório Central Analítica (LABCA) da UTFPR campus Toledo, na faixa de 4000-400 cm^{-1} , resolução de 1 cm^{-1} e 32 acumulações, em modo transmitância, utilizando-se pastilhas de KBr (proporção mássica amostra:KBr = 1:99).

4.3.4 Espectroscopia de Fotoluminescência

A Espectroscopia de fotoluminescência se baseia na irradiação de fótons (de energia conhecida) sobre uma amostra, que os absorve e, dessa forma, ocorre a promoção de elétrons para um estado de maior de energia (excitação eletrônica). Quando os elétrons retornam para o estado fundamental, há a emissão de fótons de energia menor ou igual à da irradiação inicial (MACHADO, 2010). Nesse sentido, a técnica foi empregada nesse trabalho para obtenção de informações que tangem à recombinação dos elétrons foto gerados nos semicondutores, o que tem associação direta com a capacidade do semicondutor em fotocatalisar reações químicas. As análises foram realizadas no Laboratório de Espectroscopia de Polímeros – LEPOL, no Departamento de Física da Universidade Federal de Santa Maria (UFSM) em espectrofotômetro de fluorescência (Agilent Varian Eclipse) com uma fonte de excitação operando em 320 nm.

4.3.5 Magnetometria de amostra vibrante (VSM)

O emprego da técnica de VSM teve como objetivo analisar a natureza magnética dos óxidos, bem como verificar a influência do recobrimento das nanopartículas de NiFe_2O_4 com $\text{TiO}_2\text{-Fe}$ sobre as suas propriedades magnéticas. As análises foram conduzidas em magnetômetro de amostra vibrante no Laboratório de Magnetometria do Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas (CBPF).

A partir da técnica também é possível conhecer o perfil de histerese dos materiais, como representado na Figura 24. A histerese de um material é obtida quando aplicam-se diferentes valores de campo magnético sobre o mesmo. Os parâmetros obtidos com o ciclo simétrico de histerese são a magnetização de saturação avante e reversa (S e S'), a remanência positiva e negativa ($+B_r$ e $-B_r$) e a coercividade positiva e negativa ($+H_c$ e $-H_c$) (CALLISTER JR; RETHWISCH, 2014).

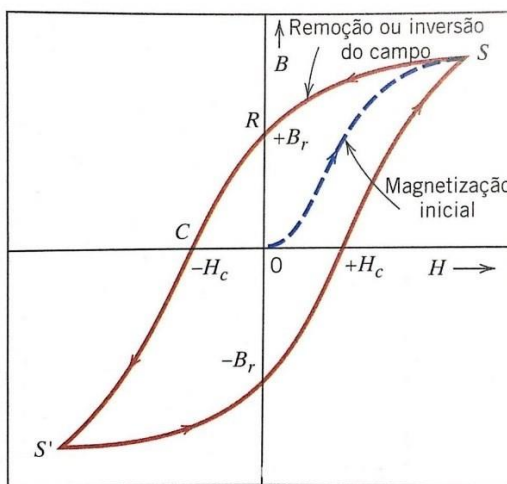


Figura 24 – Densidade do fluxo magnético (H) em função da intensidade do campo magnético (B) para um material ferrimagnético. Fonte: (CALLISTER JR; RETHWISCH, 2014)

4.3.6 Ponto de Carga Zero (PCZ)

Para avaliar as cargas superficiais do material frente ao pH do meio, realizou-se a determinação do PCZ dos fotocatalisadores pela técnica reportada por Ahmaruzzaman e Gayatri (2010) com adaptações. Inicialmente, 50 mL de solução aquosa de NaCl $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ foram inseridos em 11 frascos erlenmeyers. O pH dos frascos foi ajustado de 2 a 12 com soluções aquosas $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de HCl ou NaOH. Após aferir o $\text{pH}_{\text{inicial}}$ das soluções, foi feita a adição de 0,15 g de amostra em cada frasco, que permaneceu em plataforma de agitação orbital a 150 rpm por 48 h. Em seguida, as suspensões foram filtradas em filtro Millipore $0,45 \mu\text{m}$ e os valores de pH_{final} de cada solução foram medidos. Para a determinação do PCZ, os valores de $\text{pH}_{\text{inicial}}$ foram plotados em função do pH_{final} , sendo que o PCZ corresponde à média dos valores de pH_{final} em que for verificado um *plateau* no gráfico.

4.4 TESTES FOTOCATALÍTICOS

4.4.1 Sistema Reacional

Os materiais sintetizados foram avaliados na reação de degradação fotocatalítica do glifosato em meio aquoso. Os testes fotocatalíticos foram realizados em reator em batelada de bancada encamisado constituído dos seguinte itens: um tubo externo de policloreto de vinila (PVC) com diâmetro de 150 mm, um tubo interno em vidro borossilicato revestido com alumínio e diâmetro de 100 mm, uma fonte de radiação Vis (lâmpada halógena (Osram - HQI-T 250 W/D PRO) com emissão de energia na faixa de 300 a 800 nm), compressor de ar eletromagnético Resun Aco-002 para oxigenação do sistema reacional, medidor de vazão de ar (rotâmetro) MKB para ajuste da vazão de ar a 3 L min^{-1} e sistema de agitação mecânica construído em polímero uma vez que os materiais possuem propriedades magnéticas, impossibilitando o uso de agitação magnética. A dissipação do calor emitido pela lâmpada foi realizado por meio de circulação de água entre os tubos de PVC e de borossilicato.

A Figura 25 apresenta a imagem do sistema operacional utilizado na reação de degradação do glifosato em meio aquoso.

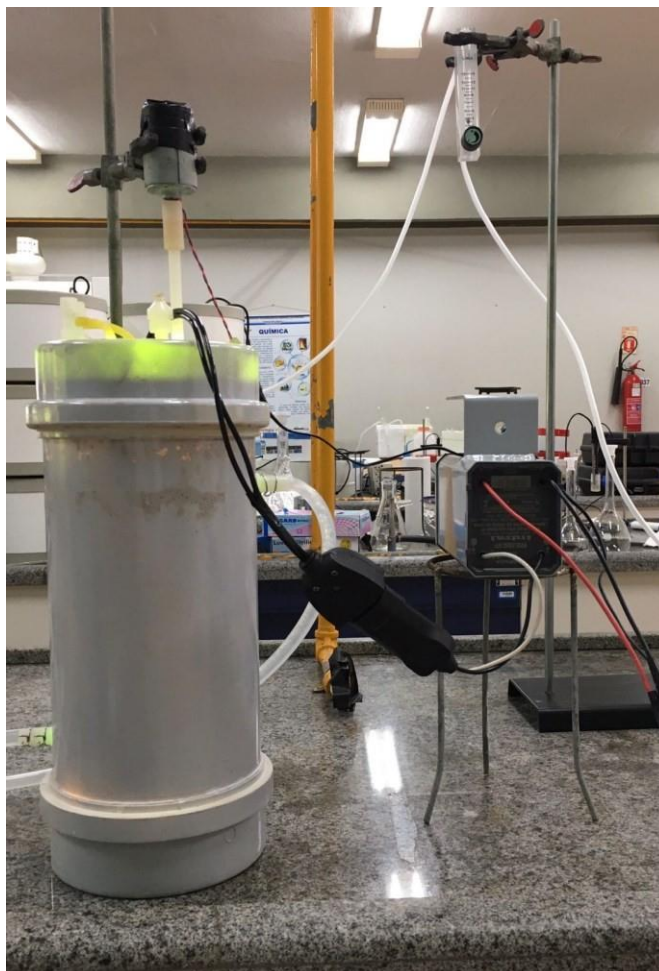


Figura 25 - Sistema operacional empregado na reação de degradação do glifosato em meio aquoso. Fonte: autoria própria

A concentração de fotocatalisador utilizada nos testes foi de $0,5 \text{ g L}^{-1}$ e a concentração da solução de glifosato, de 25 mg L^{-1} . O volume de solução utilizado no reator foi de $1,5 \text{ L}$, e o volume de cada alíquota retirada do meio reacional foi de aproximadamente 3 mL .

Para um bom andamento da reação fotocatalítica, é importante conhecer previamente o potencial de adsorção de glifosato na superfície dos óxidos. Para tanto, após a introdução do semicondutor no meio reacional e sem a incidência de qualquer forma de radiação, alíquotas do meio reacional foram coletadas de 0 a 60 min em intervalos de 30 min. Após esse período, a fonte de radiação foi ativada, tendo início então o processo de fotocatalise heterogênea, e alíquotas do meio reacional foram coletadas nos tempos de 5, 10, 15, 20, 25, 30, 40, 50, 60 e 90 min. O objetivo da coleta das alíquotas nestes tempos é a determinação da cinética de degradação de glifosato em meio aquoso fotocatalisada pelos materiais sintetizados. Com o intuito de se

avaliar a influência da fotólise na degradação do glifosato em meio aquoso, foram realizados testes empregando-se a mesma metodologia reportada para a fotocatalise heterogênea, mas na ausência de fotocatalisador. Para tanto, a etapa de adsorção foi eliminada.

A Figura 26 compara simplificada os processos de fotocatalise heterogênea e fotólise, que foram empregados para a degradação do glifosato.

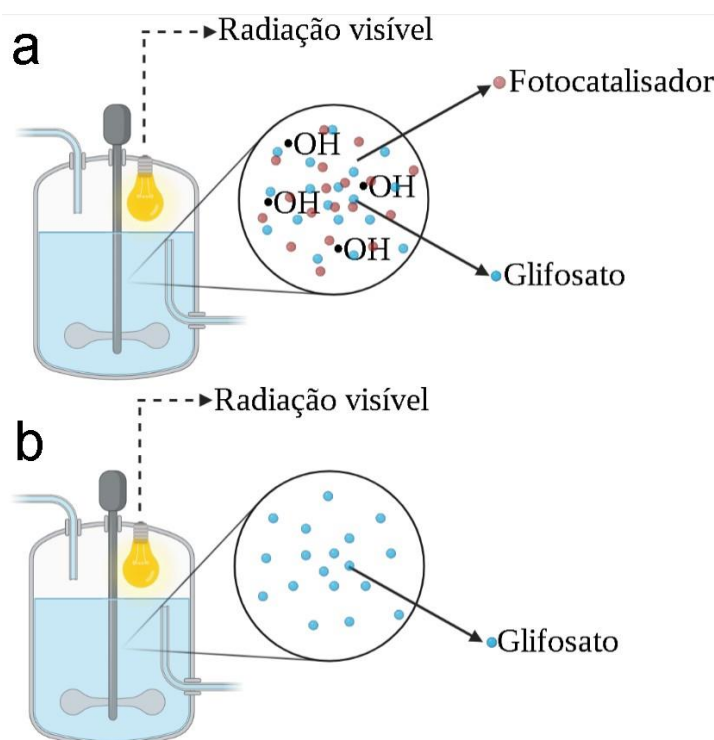


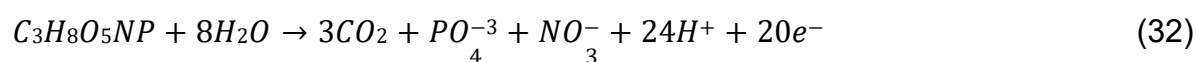
Figura 26 – Exemplificação do processos de a) fotocatalise heterogênea e b) fotólise. Fonte: autoria própria. Criado com BioRender.com

Após os testes fotocatalíticos preliminares, foram realizados testes com a utilização de peróxido de hidrogênio (H_2O_2) no meio reacional com o intuito de se avaliar a influência de seu emprego na reação de degradação do herbicida glifosato. Para a reação de fotólise, a primeira alíquota (tempo = 0) foi retirada da solução de herbicida e, em seguida, fez-se a adição de 2 mL (20 mmol L^{-1}) de H_2O_2 e acendeu-se a lâmpada. Para as fotocatalises, o período de adsorção ocorreu sem H_2O_2 , que somente foi adicionado após a coleta de alíquota do tempo zero do processo fotocatalítico. Também realizou-se um teste para se verificar a atividade intrínseca do H_2O_2 na degradação do glifosato, utilizando-se um sistema sem radiação e sem fotocatalisador.

4.4.2 Mineralização Do Herbicida Glifosato

As alíquotas do meio reacional coletadas ao longo dos testes adsorptivos, fotolíticos e fotocatalíticos foram filtradas em membranas filtrantes Durapore® de 13 mm e tamanho de poro de 0,22 µm (Millipore®) de PVDF (fluoreto de polivinilideno) e analisadas em espectrofotômetro UV-Vis Thermo Scientific, modelo Genesys 10S em modo de varredura.

Em função de o glifosato não apresentar grupos cromóforos em sua molécula, torna-se impossível a sua determinação direta por espectroscopia UV-Vis, dessa forma decidiu-se por inferir o grau de mineralização do glifosato por meio da determinação de íons fosfato em meio aquoso uma vez que essas espécies são minerais produzidos a partir da degradação completa do glifosato de acordo com a Equação 32 (NETO, 2009; PACHECO *et al.*, 2007).



A determinação de íons fosfato foi realizada colorimetricamente pelo método molibdanovanadato, que utiliza molibdato de amônio – $(NH_4)_6Mo_7O_{24} \cdot 4H_2O$ –, metavanadato de amônio – NH_4VO_3 – e ácido clorídrico concentrado. De acordo com essa metodologia, em uma solução diluída de fosfato, o molibdato de amônio reage, em meio ácido, formando o ácido molibdofosfórico. Na presença de vanádio, o ácido vanadomolibdofosfórico, de coloração amarelada, é formado, sendo a intensidade da coloração proporcional à concentração de fosfato (APHA, 2005).

Inicialmente, prepararam-se soluções aquosas dos reagentes utilizados. Para tanto, diluíram-se 6,25 g de molibdato de amônio e 0,3125 g de metavanadato de amônio em 75 mL de água ultrapura. Durante o preparo da solução de metavanadato de amônio, realizou-se aquecimento até o ponto de ebulição para completa solubilização. Após a dissolução e resfriamento da solução de metavanadato de amônio, acrescentou-se 82,5 mL de HCl concentrado, em capela exaustora. Após o resfriamento, as soluções de molibdato de amônio e metavanadato de amônio foram transferidas para um balão volumétrico de 250 mL e aferiu-se o menisco com água ultrapura (reagente molibdanovanadato).

Para a curva de calibração, utilizou-se uma solução padrão de fosfato de potássio monobásico (KH_2PO_4), que corresponde a 50 mg L⁻¹ de PO_4^{3-} . A partir da

solução padrão de fosfato, construiu-se a curva de calibração, contendo 7 pontos, além do branco. Cada solução que corresponderia a um ponto da curva foi preparada por meio da diluição da solução padrão de fosfato em balões volumétricos de 10 mL, aos quais se adicionaram, além do volume adequado da solução padrão, 2 mL do reagente molibdanovanadato, aferindo-se o menisco com água ultrapura. Para a preparação do branco, somente o reagente molibdanovanadato e água foram utilizados. Observou-se que as soluções desenvolveram cor amarelada, sendo possível notar um gradiente na intensidade da cor, em que a solução menos concentrada apresentou coloração menos intensa ao ponto que a solução mais concentrada apresentou coloração intensa. Após a mistura dos compostos, aguardou-se 10 min para o melhor desenvolvimento da coloração, para finalmente, determinar a absorvância das amostras em espectrofotômetro, no modo varredura, na faixa de 200 a 800 nm. O comprimento de onda empregado para determinação da concentração de fosfato foi 400 nm. Para leitura das amostras coletadas durante os testes fotocatalíticos, utilizou-se uma proporção de 7:2:1 em volume de amostra para volume do reagente molibdanovanadato para água ultrapura.

4.4.3 Reciclabilidade dos Fotocatalisadores

Com o intuito de se analisar a facilidade de separação do fotocatalisador do meio reacional e sua capacidade de reutilização em outros ciclos de reação, a reciclabilidade dos óxidos foi avaliada com o óxido $\text{NiFe}_2\text{O}_4@\text{TiO}_2\text{-Fe}$ que apresentou o melhor desempenho na reação de degradação fotocatalítica do glifosato em meio aquoso. Essa amostra foi submetida a 4 ciclos de reação, e, após cada ciclo, foi analisada a sua eficiência de degradação. Ao final de cada ciclo, a amostra foi separada do meio reacional com o auxílio de um ímã e lavada com água destilada para utilização no próximo ciclo.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 RESULTADOS DA CARACTERIZAÇÃO DOS FOTOCATALISADORES

5.1.1 Difractometria de Raios X

Análises de DRX foram realizadas para todos os óxidos sintetizados. A Figura 27 apresenta os difratogramas dos materiais obtidos pelo método de Pechini adaptado.

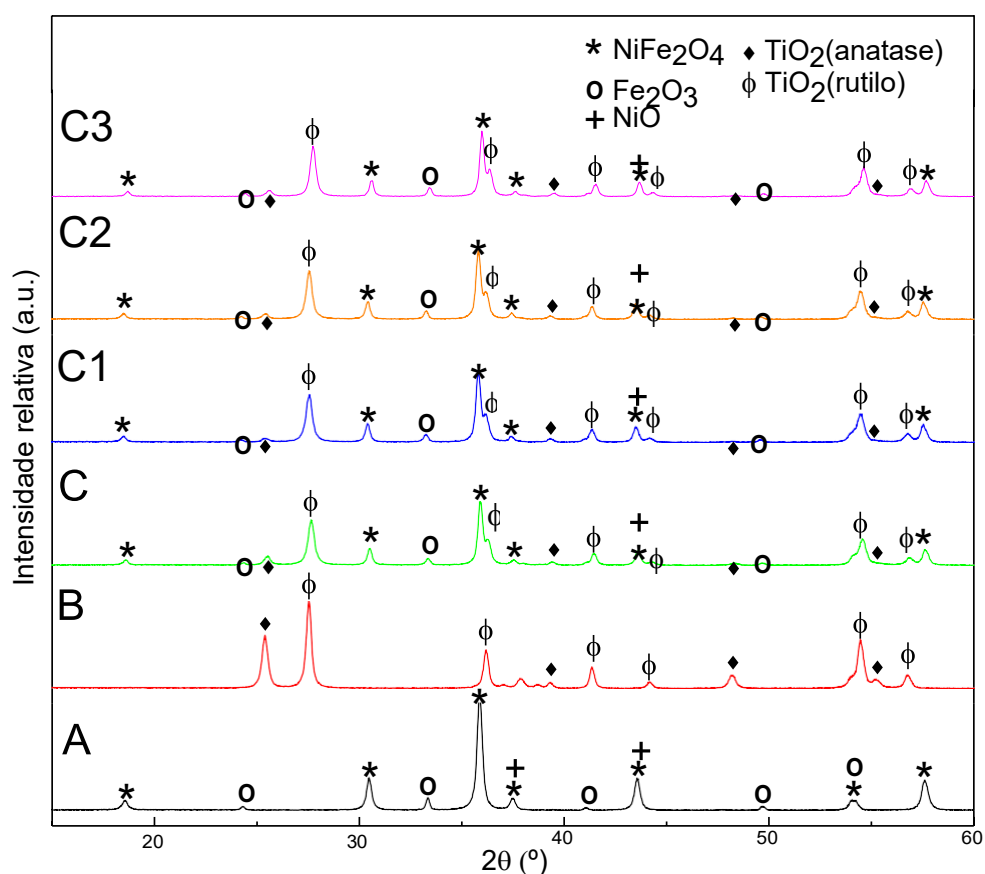


Figura 27 – Difractogramas dos materiais obtidos pelo método de Pechini adaptado. Fonte: autoria própria.

Verifica-se que, nas amostras A, C, C1, C2 e C3, houve formação das fases NiFe_2O_4 , NiO e $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ relativas ao material *core*, enquanto no que tange ao material *shell* (exceto para a amostra A), identificou-se a presença dos polimorfos anatase e

rutilo do TiO_2 , que também foram identificados na amostra B. Observa-se que os picos de difração bem definidos caracterizam uma elevada cristalinidade dos materiais.

As fases puderam ser identificadas por meio da comparação dos difratogramas obtidos com o banco de dados ICSD, utilizando as seguintes fichas cristalográficas: NiFe_2O_4 (ICSD: 00-054-0964), $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (ICSD: 01-089-0598), NiO (ICSD: 01-089-7130), TiO_2 anatase (ICSD: 01-0710-1167) e TiO_2 rutilo (ICSD: 01-076-1940).

Os tamanhos de cristalito das fases NiFe_2O_4 , TiO_2 anatase e rutilo, calculados por meio da equação de Scherrer, são reportados na Tabela 1. A partir desses resultados, observa-se que a dopagem da rede cristalina do TiO_2 com Fe proporcionou leve aumento do tamanho de cristalito do polimorfo rutilo, enquanto que a associação do TiO_2 à NiFe_2O_4 ocasionou um decréscimo aparente do tamanho de cristalito.

Tabela 1- Tamanho de cristalito das fases NiFe_2O_4 , TiO_2 anatase e rutilo.

Amostra	Tamanho de cristalito (nm)		
	NiFe_2O_4	TiO_2 (anatase)	TiO_2 (rutilo)
A	28,5703	-	-
B	-	23,0868	28,3773
C	26,3111	23,4947	22,4871
C1	26,9804	22,0159	22,4201
C2	29,9047	26,5813	23,6622
C3	31,633	23,2282	24,754

Fonte: autoria própria

Kim et al. (2014) sintetizaram óxidos puros de TiO_2 e NiFe_2O_4 por meio do método sol gel e uma estrutura *core@shell* do tipo $\text{NiFe}_2\text{O}_4@ \text{TiO}_2$, em que o *core* foi sintetizado por método sol gel, e o recobrimento ocorreu por método de precipitação. As amostras foram calcinadas a 500 °C e os difratogramas obtidos mostraram que, para o óxido puro TiO_2 , foi observada somente a existência da fase anatase e, para a amostra NiFe_2O_4 , não houve identificação de fases minoritárias. Já na estrutura *core@shell*, foi possível verificar a formação das fases correspondentes apenas ao material *shell*, sendo o polimorfo anatase e óxido de titânio (III) (Ti_2O_3). Segundo os autores, a identificação de fases provenientes apenas do material *shell* é indício de que houve o recobrimento total do *core*. No entanto, observou-se a existência de alguns picos típicos de magnetita (Fe_3O_4), que, segundo os autores, dizem respeito à

redução de Fe^{3+} a $\text{Fe}^{2,7+}$ durante a síntese. Os autores também calcularam o tamanho de cristalito da fase anatase para o TiO_2 puro e para o TiO_2 na estrutura *core@shell*, que foram de 17 e 2 nm, respectivamente.

Já Duan et al. (2020) sintetizaram filmes de NiFe_2O_4 , TiO_2 e $\text{NiFe}_2\text{O}_4@ \text{TiO}_2$ -Fe, e verificaram que, para a ferrita de níquel, houve a formação de uma única fase, referente à NiFe_2O_4 ; para o TiO_2 , somente o polimorfo anatase e, para a estrutura *core@shell*, ambas as fases NiFe_2O_4 e TiO_2 foram identificadas.

Karmakar et al. (2018) sintetizaram nanopartículas de NiFe_2O_4 e $\text{NiFe}_2\text{O}_4@ \text{TiO}_2$ por método sol-gel de autocombustão com calcinação a 600 °C, e calcularam o tamanho de cristalito pela equação de Williamson-Hall para ambos os materiais, e determinaram que, para a NiFe_2O_4 , o tamanho foi de 25,9 nm e, para a $\text{NiFe}_2\text{O}_4@ \text{TiO}_2$, 25,8 nm para o *core* e 5,71 nm para o *shell*.

Para as diferentes amostras sintetizadas nesse trabalho, foram calculadas as porcentagens mássicas relativas dos polimorfos do TiO_2 por meio do método de Spurr-Meyers. Os resultados são apresentados na Tabela 2.

Tabela 2 – Proporções relativas entre as fases anatase e rutilo calculadas por meio do método de Spurr-Meyers.

Amostra	% Anatase	% Rutilo
B	31,5	68,5
C	12,8	87,2
C1	4,4	95,6
C2	7,1	92,9
C3	7,7	92,3

Fonte: autoria própria

De acordo com a Tabela 2, verifica-se que, para a amostra TiO_2 sem associação com a ferrita de níquel, os polimorfos anatase e rutilo representaram, respectivamente 31,5% e 68,5%, respectivamente. A associação do material *core* magnético com o TiO_2 favoreceu a transição da fase anatase a rutilo uma vez que a proporção mássica relativa de anatase e rutilo foi reduzida a 12,8% e 87,2%, respectivamente. Observa-se também que a dopagem do TiO_2 com teores diminutos de ferro (0,1%) facilita a transição de anatase para rutilo, no entanto teores maiores (0,5 e 1,0%) tendem a aumentar novamente a proporção relativa da fase anatase.

5.1.1.1 Refinamento de Rietveld

A Figura 28 apresenta os difratogramas de raios X dos materiais sintetizados refinados pelo método de Rietveld.

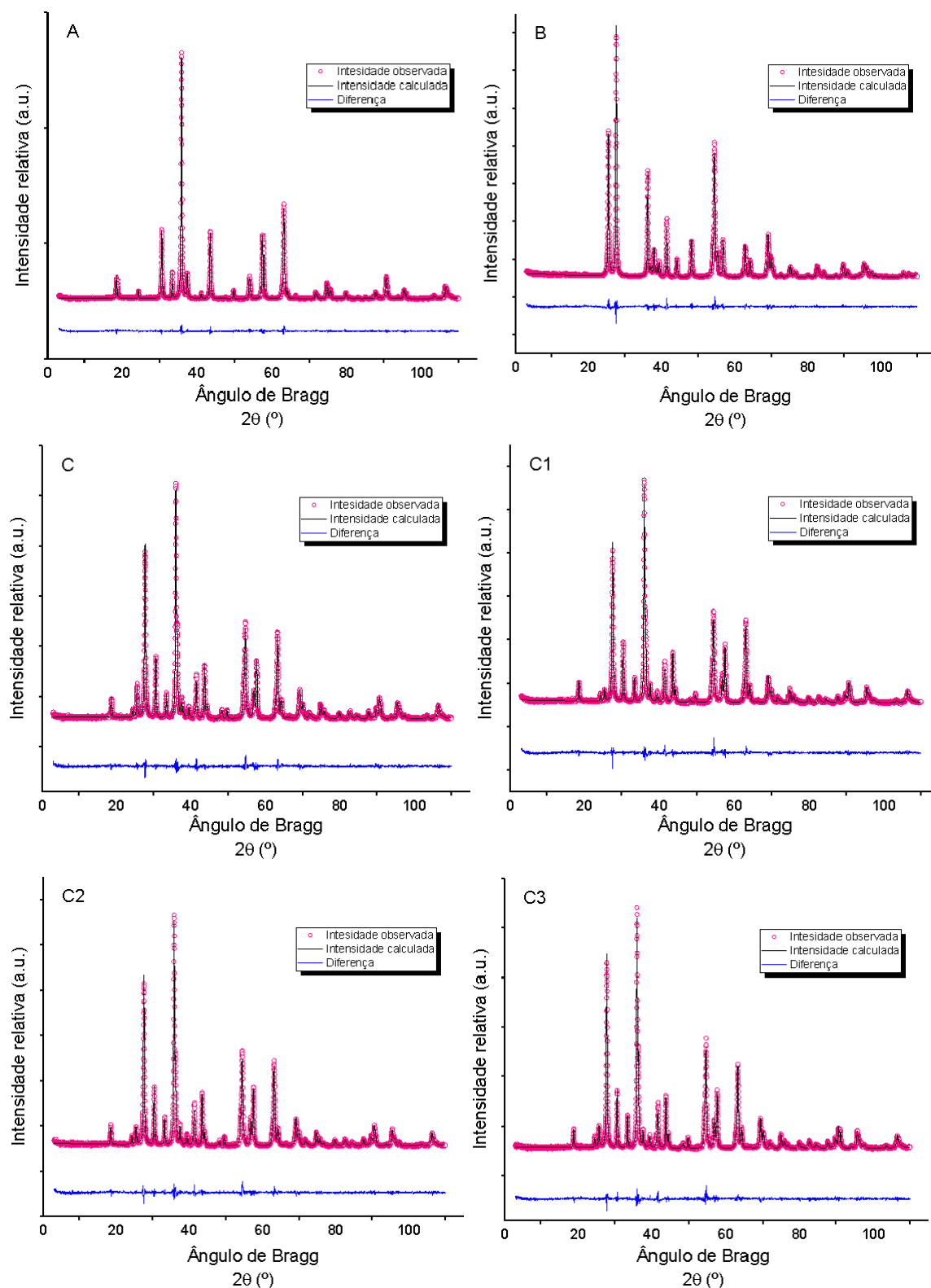


Figura 28 – Difratoogramas de raios X das amostras sintetizadas pelo método dos precursores poliméricos refinados pelo método de Rietveld. Fonte: autoria própria

Visualmente é possível observar que os modelos matemáticos empregados se adequaram de forma satisfatória aos dados experimentais, o que pode

ser constatado pelos valores dos parâmetros de qualidade dos refinamentos apresentados na Tabela 3.

Tabela 3 – Parâmetros de qualidade dos refinamentos dos difratogramas pelo método de Rietveld.

Amostra	Parâmetros de qualidade do refinamento			
	R_p (%)	R_{wp} (%)	R_{exp} (%)	χ^2
A	6,51	9,37	9,66	0,94
B	7,50	10,5	10,6	0,98
C	7,19	9,97	10,3	0,94
C1	7,21	9,97	9,93	1,0
C2	7,02	9,62	10,0	0,92
C3	7,26	10,15	10,6	0,92

Fonte: autoria própria

De acordo com a Tabela 3, a maioria dos índices de qualidade dos refinamentos se encontram com valores abaixo de 10% à exceção dos valores de R_{wp} para as amostras B e C3, que ultrapassam ligeiramente o valor de 10%, o que não significa que os modelos não representam as características estruturais das amostras uma vez que os valores são muito próximos a 10%. Dessa forma, pode-se afirmar que os resultados obtidos pelo refinamento são válidos para se avaliar a estrutura das amostras sintetizadas.

A Tabela 4 reporta a composição mássica das amostras sintetizadas, determinada pelo refinamento de Rietveld. Verifica-se que amostra A apresentou, como fase majoritária, a ferrita de níquel ($NiFe_2O_4$, 85%) e, como fases minoritárias, hematita ($\alpha-Fe_2O_3$, 9%) e bunsenita (NiO, 6%). Anatase e rutilo representaram, respectivamente, 33% e 67% da composição mássica da amostra B.

Tabela 4 - Composição mássica das amostras com base nos resultados do refinamento de Rietveld.

Amostra	Composição mássica (%)				
	$NiFe_2O_4$	Fe_2O_3	NiO	$TiO_2(\text{anatase})$	$TiO_2(\text{rutilo})$
A	85	9	6	-	-
B	-	-	-	33	67
C	34	5	1	7	53
C1	36	6	1	3	54
C2	35	6	1	4	54
C3	32	7	1	5	55

Fonte: autoria própria

Observa-se que, nas estruturas *core@shell*, o *core* apresenta, como fase majoritária, a ferrita de níquel. A fase *shell*, por sua vez, é constituída predominantemente pela fase rutilo: cerca de 88% na amostra C; 95% na amostra C1; 93% na amostra C2 e 92% na amostra C3. Com base nesses dados, verifica-se que a associação das fases *core@shell* acarretou um aumento significativo no teor de rutilo em relação à anatase. Ademais o aumento do teor de Fe dopado nas amostras C1, C2 e C3 ocasionou uma leve redução da proporção da fase anatase no *shell*. Essa constatação também foi relatada em outros trabalhos na literatura, como o de Vieira *et al.* (2009), que doparam o TiO_2 com cromo e verificaram que a dopagem favoreceu o polimorfo rutilo. Esse efeito também foi verificado pela quantificação das proporções mássicas de anatase e rutilo pelo método de Spurr-Meyers. A comparação da proporção relativa das fases anatase e rutilo determinada pelo método de Spurr-Meyers e pelo refinamento de Rietveld é apresentada na Figura 29. Ressalta-se que a fase bruquita não foi identificada em nenhuma amostra.

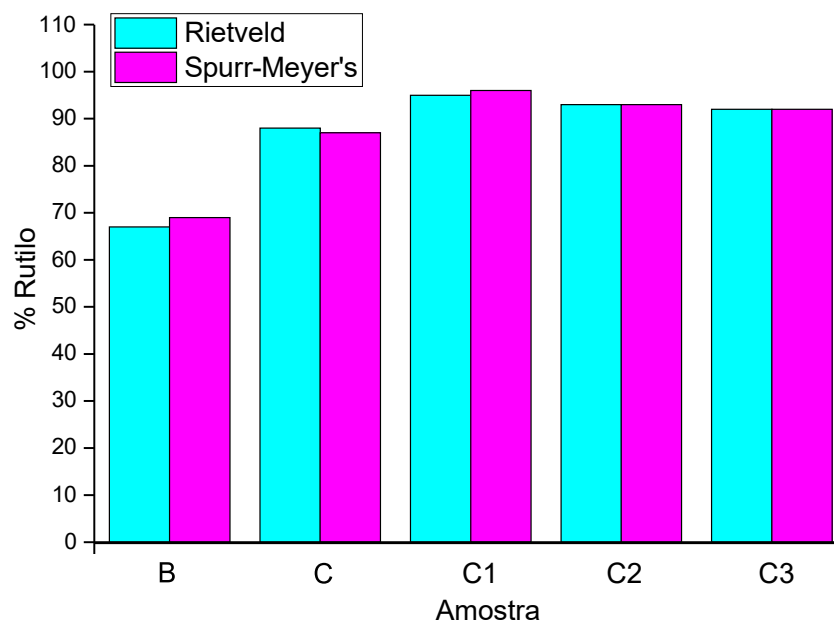


Figura 29 – Comparação da proporção relativa das fases anatase e rutilo determinada pelo método de Spurr-Meyer's e pelo refinamento de Rietveld. Fonte: autoria própria

A Figura 30 compara as proporções mássicas *core:shell* determinadas para as heterojunções com o valor nominal de 1:1.

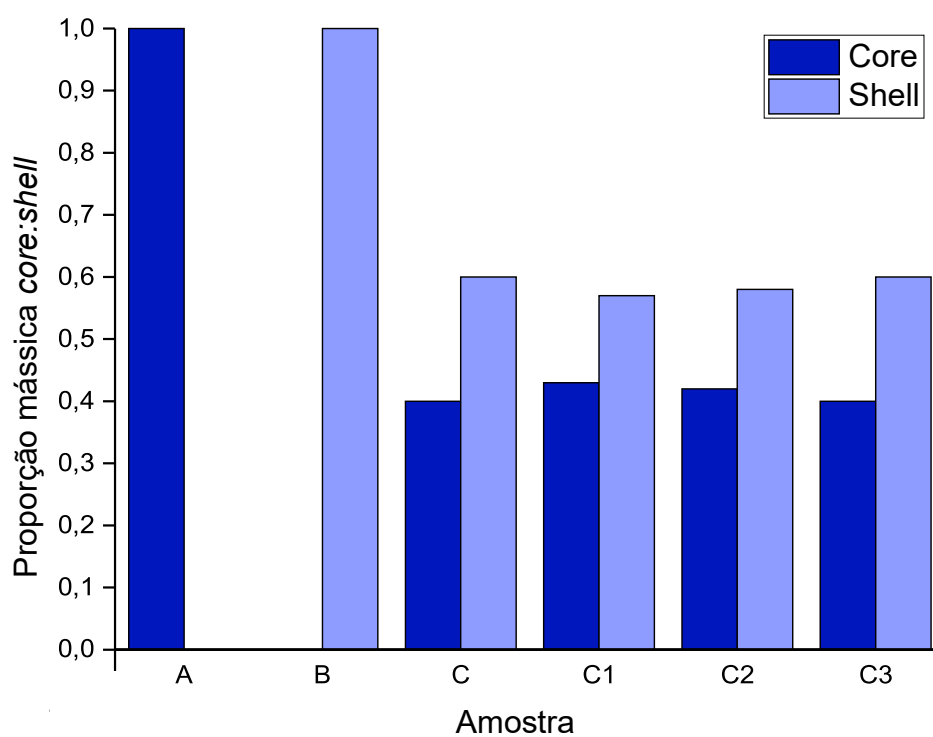


Figura 30 – Proporções mássicas *core:shell* obtidas para as heterojunções. Fonte: autoria própria

Os parâmetros de rede das fases identificadas nas diferentes amostras sintetizadas pelo método dos precursores poliméricos estão reportados na

Tabela 5. Verifica-se que os parâmetros apresentaram valores muito próximos para todas as amostras. Portanto, acredita-se que os teores de Fe inseridos na rede cristalina do TiO_2 não foram suficientes para modificar os parâmetros de rede e que possivelmente ocasionaram somente pequenos defeitos. A Figura 31 apresenta as células cristalinas das diferentes fases determinadas.

Tabela 5 – Parâmetros de rede das fases identificadas nas amostras sintetizadas pelo método dos precursores poliméricos.

Amostra	Fase	Parâmetros de rede					
		a (Å)	b (Å)	c (Å)	α (°)	β (°)	γ (°)
A	<i>NiFe₂O₄</i>	8,338	8,338	8,338	90	90	90
	<i>Fe₂O₃</i>	5,034	5,034	13,75	90	90	120
	<i>NiO</i>	4,175	4,175	4,175	90	90	90
B	<i>TiO₂(anatase)</i>	3,784	3,784	9,521	90	90	90
	<i>TiO₂(rutilo)</i>	4,593	4,593	2,960	90	90	90
	<i>NiFe₂O₄</i>	8,337	8,337	8,337	90	90	90
C	<i>Fe₂O₃</i>	5,035	5,035	13,77	90	90	120
	<i>NiO</i>	4,177	4,177	4,177	90	90	90
	<i>TiO₂(anatase)</i>	3,782	3,782	9,517	90	90	90
C1	<i>TiO₂(rutilo)</i>	4,592	4,592	2,960	90	90	90
	<i>NiFe₂O₄</i>	8,337	8,337	8,337	90	90	90
	<i>Fe₂O₃</i>	5,035	5,035	13,76	90	90	120
C2	<i>NiO</i>	4,175	4,175	4,175	90	90	90
	<i>TiO₂(anatase)</i>	3,778	3,778	9,530	90	90	90
	<i>TiO₂(rutilo)</i>	4,592	4,592	2,960	90	90	90
C3	<i>NiFe₂O₄</i>	8,340	8,340	8,340	90	90	90
	<i>Fe₂O₃</i>	5,036	5,036	13,77	90	90	120
	<i>NiO</i>	4,178	4,178	4,178	90	90	90
C3	<i>TiO₂(anatase)</i>	3,784	3,784	9,532	90	90	90
	<i>TiO₂(rutilo)</i>	4,592	4,592	2,959	90	90	90
	<i>NiFe₂O₄</i>	8,339	8,339	8,339	90	90	90
C3	<i>Fe₂O₃</i>	5,036	5,036	13,77	90	90	120
	<i>NiO</i>	4,177	4,177	4,177	90	90	90
	<i>TiO₂(anatase)</i>	3,784	3,784	9,523	90	90	90
	<i>TiO₂(rutilo)</i>	4,593	4,593	2,960	90	90	90

Fonte: autoria própria

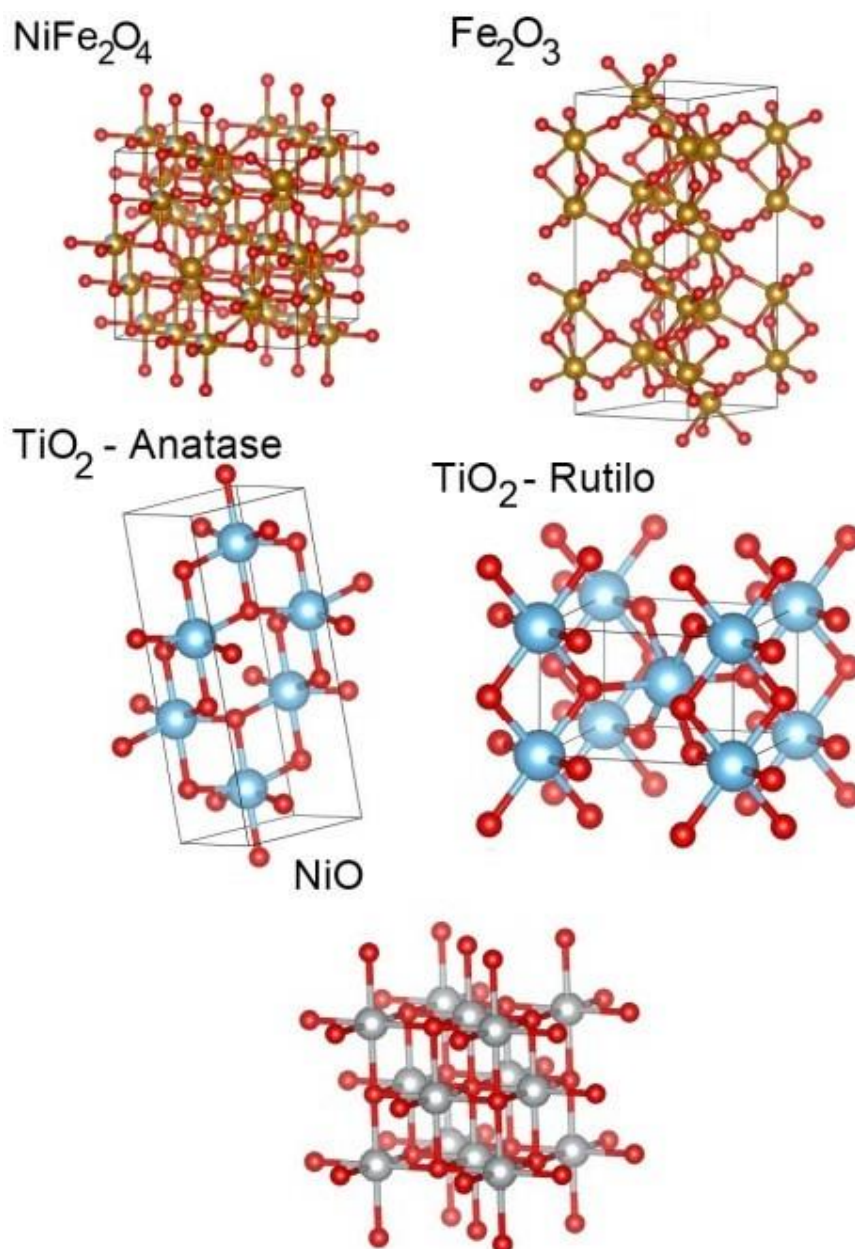


Figura 31 - Células unitárias das fases presentes nos materiais sintetizados. Fonte: adaptado de (BORGES, G. C. de C., 2020)

5.1.2 Ponto de Carga Zero

Para se avaliar o comportamento das cargas na superfície dos óxidos, a técnica de PCZ foi realizada. Os resultados obtidos são apresentados na Figura 32 e na Tabela 6.

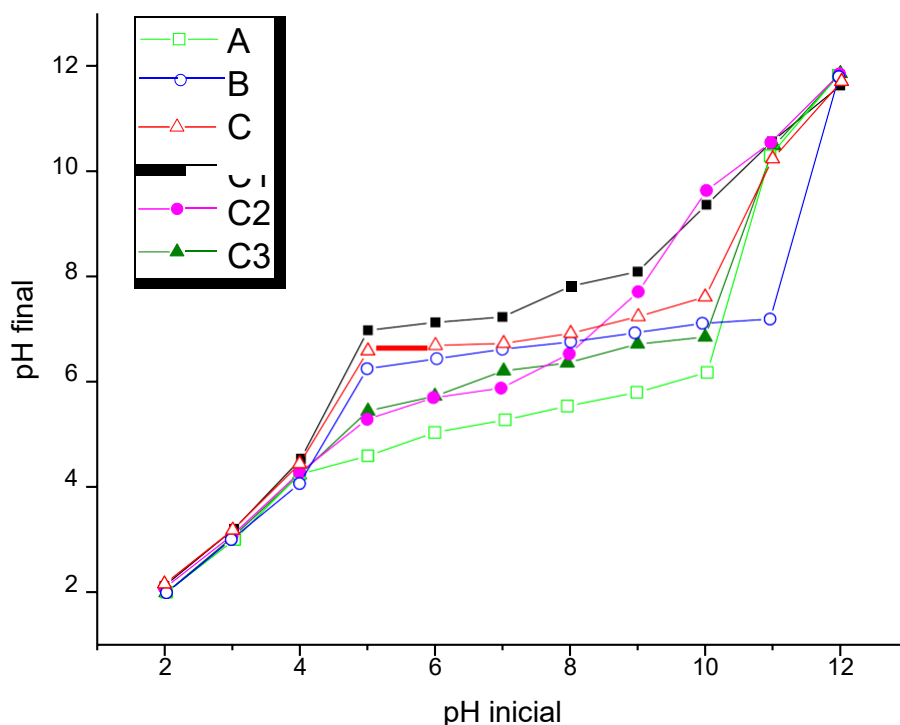


Figura 32 – Determinação do ponto de carga zero dos fotocatalisadores sintetizados. Fonte: autoria própria

Tabela 6 –PCZ dos fotocatalisadores sintetizados.

AMOSTRA	pH no PCZ
A	5,2
B	6,7
C	7,0
C1	7,4
C2	5,8
C3	6,6

Fonte: autoria própria

O estudo do PCZ dos fotocatalisadores foi realizado, pois é de suma importância se conhecer o comportamento das cargas superficiais de um composto químico em suspensão em uma solução aquosa, principalmente na área de fotocatalise heterogênea, em que é imprescindível que o fotocatalisador (que pode atuar também como adsorvente) tenha afinidade eletrostática pelo adsorbato, nesse estudo, o herbicida glifosato. Se o pH da solução estiver acima do PCZ do material, as cargas superficiais serão predominantemente negativas e consequentemente o material terá maior afinidade por compostos positivamente carregados. Por outro lado,

quando o pH da solução for inferior ao PCZ, a superfície do material estará positivamente carregada, havendo maior interação com espécies moleculares neutras e aniônicas (MILHOMEM, 2018).

Amulya *et al.* (2020) sintetizaram a NiFe_2O_4 pelo método sonoquímico e avaliaram o PCZ para o material, que foi determinado em pH 6. Já Shokri (2021) preparou nanopartículas de NiFe_2O_4 pela técnica de co-precipitação e verificou que o PCZ do material foi em pH 7. No trabalho de Mendiola-Alvarez *et al.* (2021), TiO_2 foi preparado por um método sol-gel e o PCZ foi determinado em pH 6,1.

A Figura 33 apresenta o comportamento do glifosato em diferentes valores de pH. Com base nesse comportamento e dos valores de PCZ determinados para os fotocatalisadores, decidiu-se por fixar o pH das reações fotocatalíticas em 4, pois, dessa forma, o semicondutor está positivamente carregado, enquanto o glifosato apresenta duas cargas negativas que podem facilitar a adsorção na superfície dos fotocatalisadores.

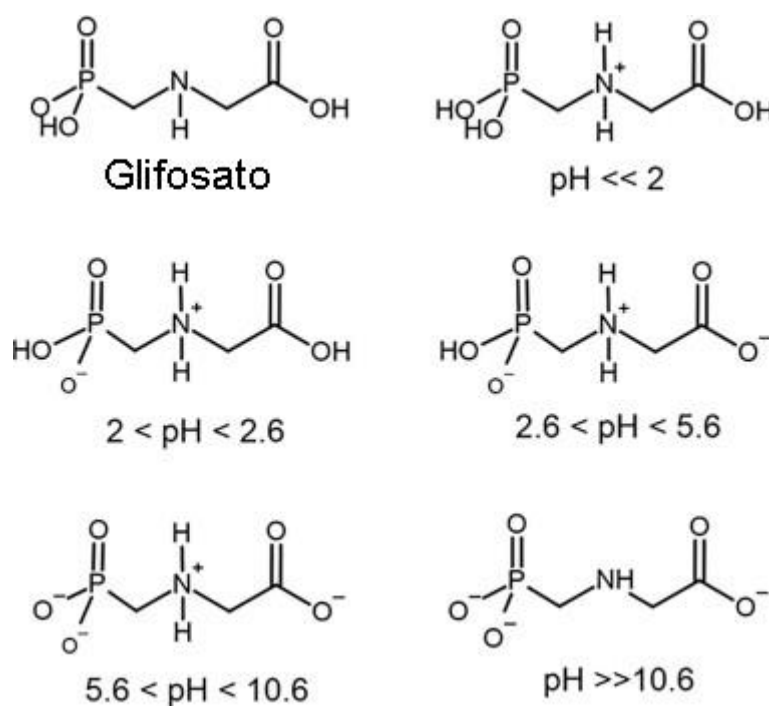


Figura 33 – Estrutura química do glifosato e suas formas iônicas em diferentes condições de pH. Fonte: (ROMANO et al., 2021)

5.1.3 Espectroscopia na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

Os espectros de FTIR dos materiais sintetizados nesse trabalho pelo método dos precursores poliméricos são apresentados nas Figura 34 e Figura 35.

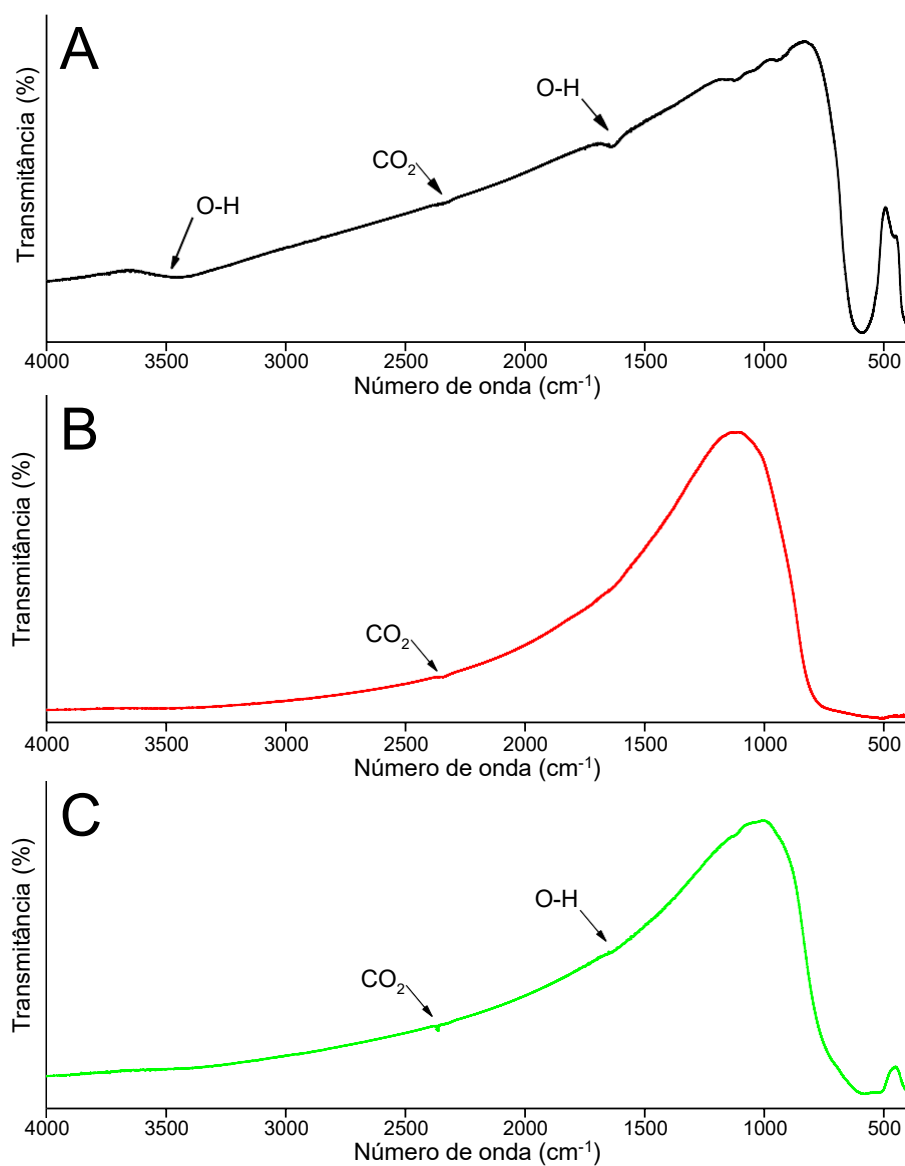


Figura 34 – Espectros de FTIR dos fotocatalisadores A, B e C sintetizados pelo método dos precursores poliméricos. Fonte: autoria própria

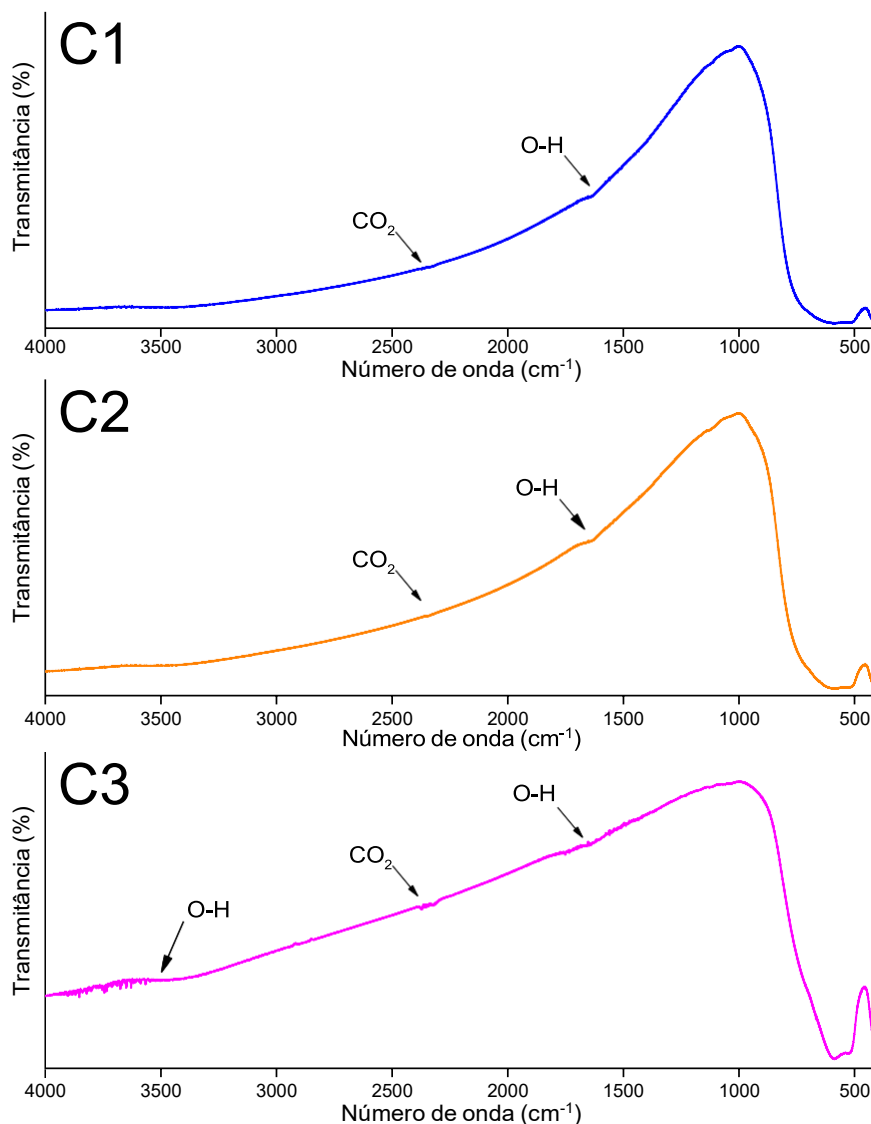


Figura 35 – Espectros de FTIR dos fotocatalisadores C1, C2 e C3 sintetizados pelo método dos precursores poliméricos. Fonte: autoria própria

De acordo com os gráficos de FTIR, observa-se a existência de uma banda larga próximo de 3500 cm⁻¹ nas amostras contendo a NiFe₂O₄, principalmente em A e C3, que, segundo Karmakar *et al.* (2018), está relacionada ao estiramento da ligação O-H e que pode ser um indício da presença de água na superfície dos materiais. De acordo com Khan *et al.* (2017), além da banda em 3500 cm⁻¹, outras bandas podem ser associadas ao estiramento da ligação O-H da água livre ou adsorvida, como as bandas próximas de 1560 cm⁻¹. Já no trabalho de Mana *et al.* (2019), verificou-se a presença de bandas referentes à presença de água na NiFe₂O₄ em 3400 e 1625 cm⁻¹. Na amostra B, correspondente ao TiO₂ puro, não se observou a presença dessas bandas.

Em aproximadamente 2330 cm^{-1} , verifica-se, nos espectros de todas as amostras, um sinal pouco intenso que pode ser atribuído à presença de CO_2 , decorrente da atmosfera da análise ou proveniente do procedimento de síntese uma vez que o método dos precursores poliméricos requer uma reação de combustão no tratamento térmico dos polímeros para formação dos óxidos e, dessa forma, uma elevada quantidade de CO_2 é formada e uma pequena fração pode ficar adsorvida na superfície dos fotocatalisadores (TONG *et al.*, 2015).

As interações metal-oxigênio podem ser identificadas nos espectros de FTIR pela formação de bandas entre 1200 e 400 cm^{-1} . Para melhor identificação das bandas observadas nessa região, os espectros de FTIR dos materiais sintetizados nesse intervalo de número de onda são apresentados na Figura 36.

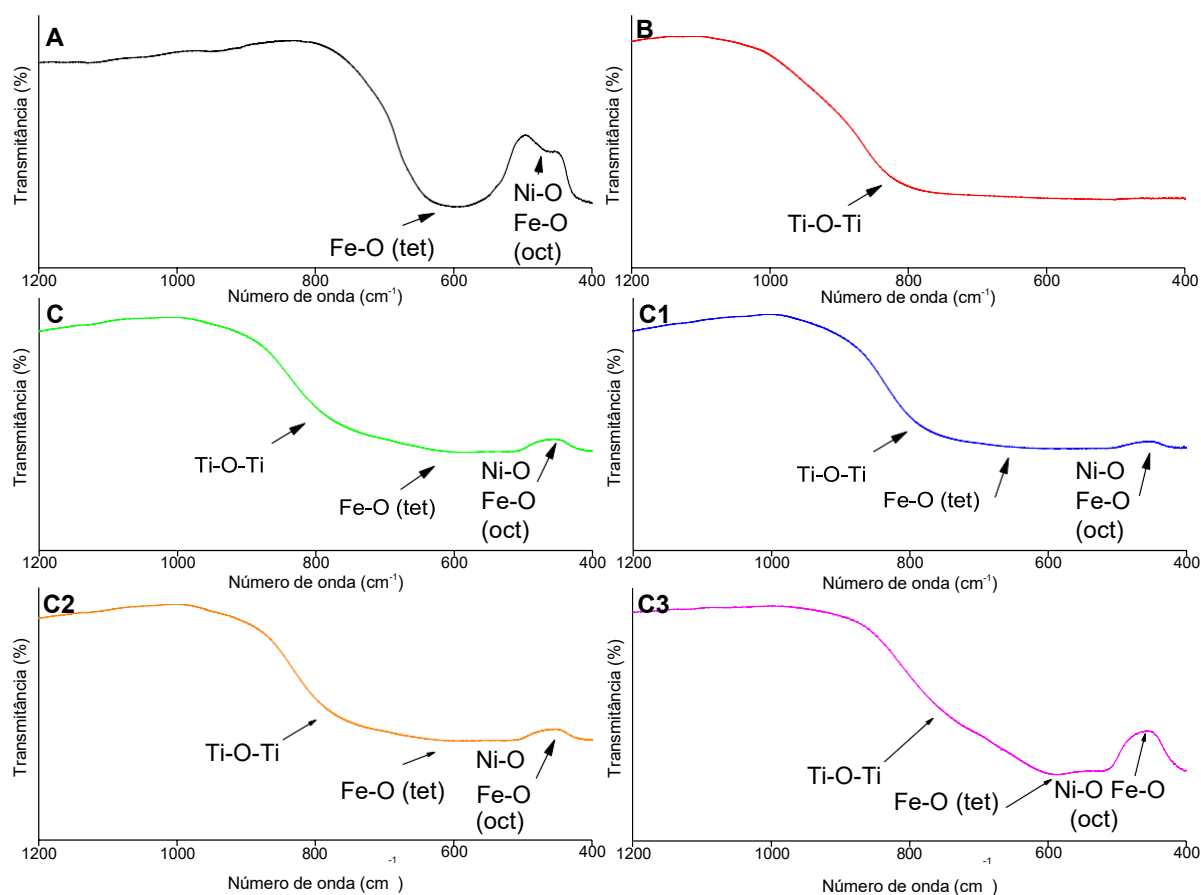


Figura 36 – Espectros de FTIR no intervalo de número de onda de $1200 - 400\text{ cm}^{-1}$. Fonte: autoria própria

No espectro da NiFe_2O_4 (A), a banda mais expressiva situada em torno de 600 cm^{-1} refere-se ao alongamento da ligação entre ferro e oxigênio nos sítios tetraédricos, e as bandas menos intensas entre 500 e 400 cm^{-1} estão associadas ao alongamento das ligações Ni-O e Fe-O em sítios octaédricos (KARMAKAR *et al.*,

2018; MANA; RAGURAM; RAJNI, 2019) uma vez que a NiFe_2O_4 apresenta configuração de um espinélio invertido.

Para a amostra B, referente ao TiO_2 puro, segundo Kusmahetningsih e Sawitri (2012), o estiramento das ligações Ti-O-Ti pode ser identificado por bandas situadas entre 500 e 900 cm^{-1} , indicando a formação do dióxido de titânio. Haider *et al.* (2018) sintetizaram nanopartículas de TiO_2 por método sol-gel e estudaram o efeito da temperatura de calcinação sobre a estrutura, morfologia e propriedades ópticas do material. Os autores observaram que, para os materiais calcinados nas temperaturas de 400 , 500 e 600 °C , os respectivos espectros de infravermelho apresentaram bandas referentes às vibrações O-H da molécula de água em 3419 cm^{-1} e outra em 1634 cm^{-1} . Já o espectro de FTIR da amostra calcinada a 900 °C não revelou nenhuma banda referente à água.

Por fim, para as estruturas *core@shell*, verifica-se um deslocamento e alargamento das bandas relativas às ligações metal-oxigênio devido também às vibrações das ligações entre titânio e oxigênio (KARMAKAR *et al.*, 2018).

5.1.4 Espectroscopia de Fotoluminescência (PL)

A técnica PL foi empregada nesse trabalho para se averiguar a taxa de recombinação eletrônica nos fotocatalisadores. De acordo com a literatura (KIM *et al.*, 2014), quanto maior for a intensidade das bandas de emissão em espectros de fotoluminescência, maior é a taxa de recombinação eletrônica, o que não é interessante do ponto de vista fotocatalítico. Portanto, como mostrado na Figura 37, observa-se que a amostra B (TiO_2) apresentou forte emissão fluorescente, seguida pelas amostras C3 e C2. As amostras C1 e C mostraram uma diminuição mais acentuada da fotoluminescência, o que indica que houve uma redução da recombinação dos elétrons e vacâncias, o que pode implicar em uma utilização mais eficiente das cargas fotogeradas na reação fotocatalítica (KIM *et al.*, 2014). Nesse sentido, as amostras mais promissoras como fotocatalisadores baseando-se apenas no critério de recombinação dos pares e^-/h^+ são C e C1. Yilmaz *et al.* (2021), que sintetizaram heterojunções $\text{NiFe}_2\text{O}_4/\text{TiO}_2$ pelo método sol-gel, também registraram uma diminuição na intensidade das bandas de emissão do TiO_2 quando esse foi associado à NiFe_2O_4 , o que os autores atribuíram a uma menor taxa de recombinação dos pares e^-/h^+ . A

ferrita de níquel (amostra A), por sua vez, apresentou bandas de emissão pouco intensas na faixa analisada, o que se deve ao fato de que ferritas absorvem e emitem energia mais eficientemente na região do visível e não do ultravioleta.

Para todas as amostras, duas bandas puderam ser identificadas, em torno de 360 e 390 nm. Gallart *et al.* (2018) sugerem que o aparecimento dessas bandas se deve à presença dos polimorfos anatase e rutilo, respectivamente.

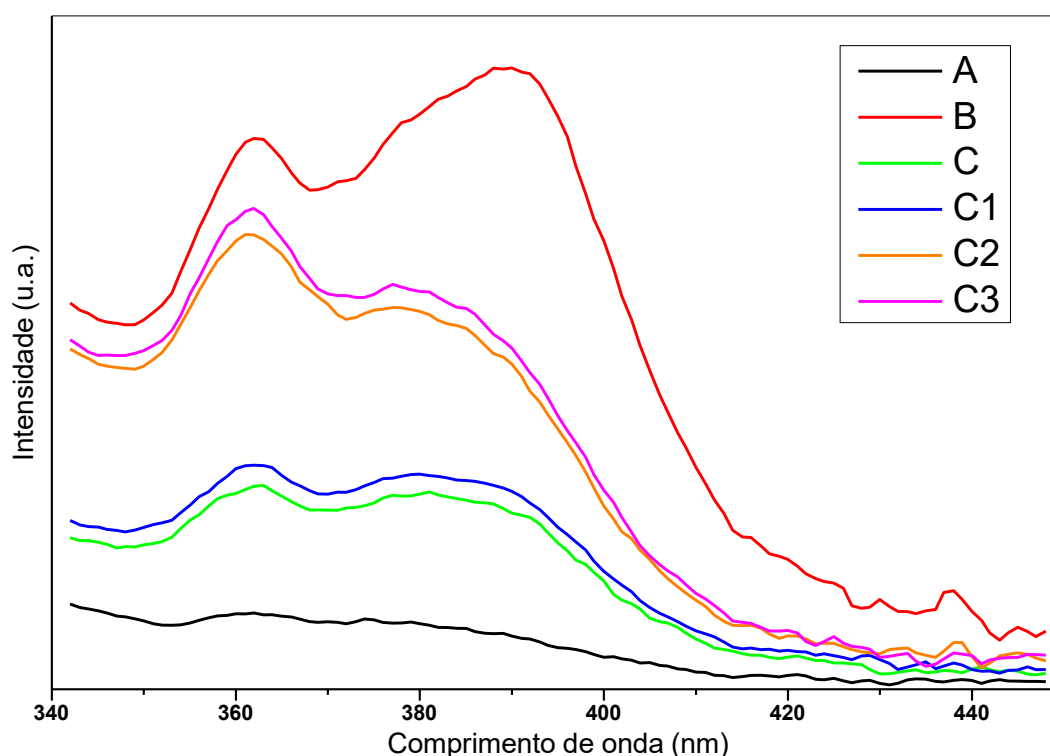


Figura 37 – Espectros de fotoluminescência dos fotocatalisadores sintetizados. Fonte: autoria própria.

5.1.5 Medidas de Magnetização

Os gráficos de magnetização *versus* campo magnético externo aplicado sobre as amostras magnéticas sintetizadas nesse trabalho são apresentados na Figura 38. Os gráficos obtidos revelam curvas de magnetização semelhantes para todas as amostras, porém, para a amostra A, referente à NiFe_2O_4 pura, o valor da magnetização de saturação foi significativamente maior em comparação com as amostras recobertas com TiO_2 . De acordo com a Tabela 7, o valor da magnetização de saturação (S , S') para a amostra A foi de $33,6 \text{ emu g}^{-1}$ ao passo que, para as demais amostras, esse valor se situou na faixa de $14,5$ a $15,5 \text{ emu g}^{-1}$. Esse comportamento foi observado

por Kim *et al.* (2014) e, segundo os autores, o *shell* formado por TiO₂ é responsável pela diminuição da magnetização. De acordo com Zhou *et al.* (2005), o fraco efeito ferrimagnético do TiO₂ é devido à transformação de alguns íons Ti⁴⁺ em Ti³⁺, quando alguns defeitos (como vacâncias de oxigênio) estão presentes na estrutura do TiO₂. Além disso, segundo os autores, o ferrimagnetismo do TiO₂ depende do método de síntese utilizado.

Resultados semelhantes também foram determinados por He *et al.* (2019), para ferrita de níquel sintetizada por método hidrotermal. Os autores determinaram que a magnetização de saturação para essa amostra foi de 34,54 emu g⁻¹. Já Karmakar *et al.* (2018) sintetizaram NiFe₂O₄ e NiFe₂O₄@TiO₂ por um método de autocombustão sol-gel e observaram que a magnetização de saturação para os materiais foi de 30,4 e 7,13 emu g⁻¹, respectivamente.

Por meio dos resultados obtidos, verificou-se também que a dopagem de ferro no material *shell* não ocasionou mudanças significativas nos valores de magnetização de saturação das amostras. Esperava-se que, com o aumento do teor de Fe dopado no *shell* das estruturas *core@shell*, houvesse um leve aumento na magnetização dos materiais, visto que a magnetização de saturação é uma propriedade que depende da composição química do material (GHAFERI; SHARAFI; BAHROLOLOOM, 2015). Os resultados da remanência (Br) apontam que de fato os materiais apresentam comportamento ferrimagnético e que a dopagem com Fe no *shell* proporcionou um leve aumento da mesma nas estruturas *core@shell*.

Os dados obtidos com o perfil simétrico de histerese para os materiais são apresentados na Tabela 7.

Tabela 7 – Dados de histerese obtidos para os materiais magnéticos sintetizados.

Amostra	S	S'	+Br	-Br	+Hc	-Hc
A	+33,61	-33,60	+8,210	-8,210	+134,8	-135,2
C	15,38	-15,37	+3,140	-3,110	+79,03	-81,85
C1	15,15	-15,12	+3,315	-3,311	+121,5	-121,6
C2	15,49	-15,49	+3,190	-3,173	+74,84	-79,04
C3	14,87	-14,88	+3,444	-3,441	+112,7	-113,4

Fonte: autoria própria

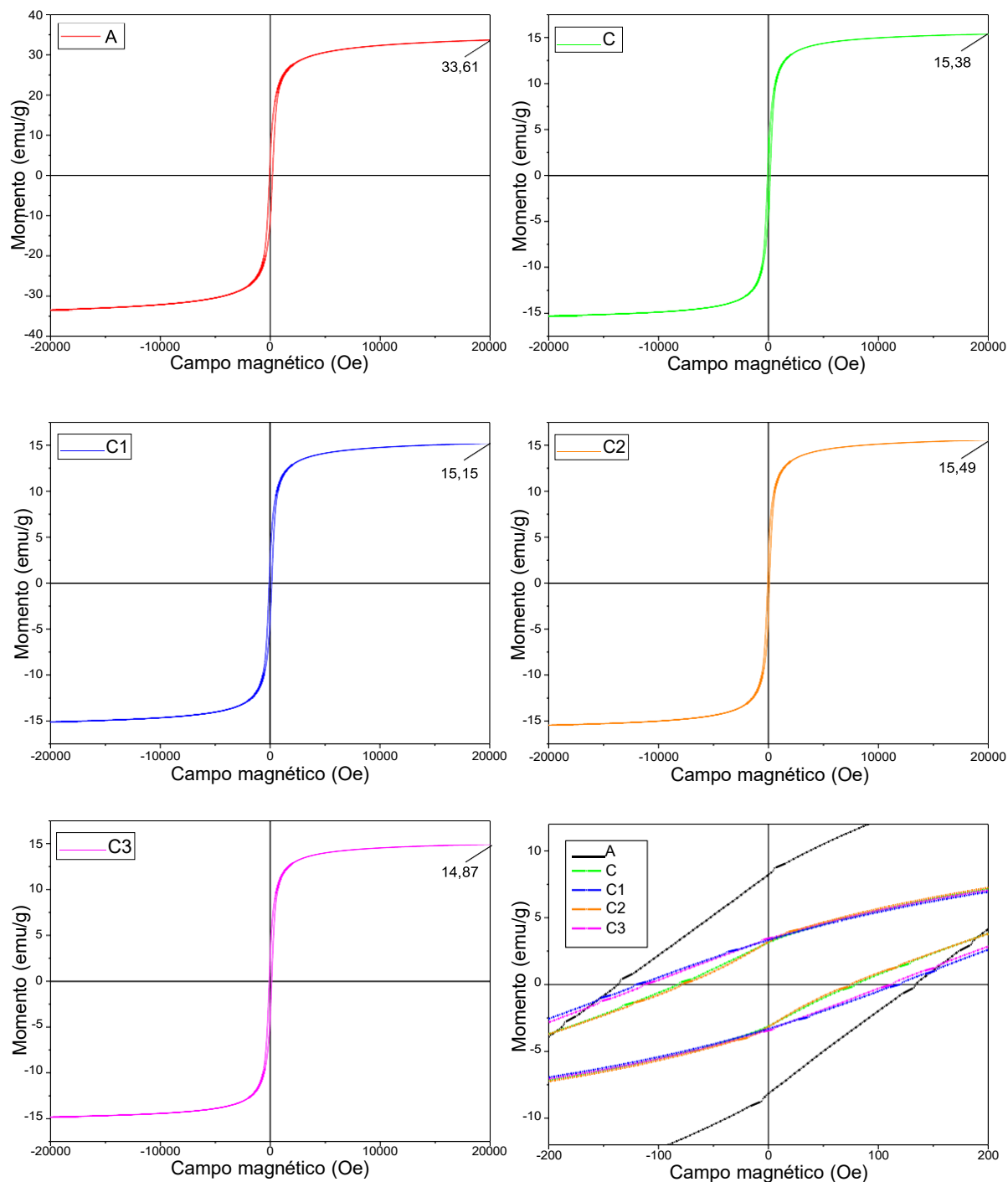


Figura 38 – Magnetização dos fotocatalisadores sintetizados em função do campo magnético aplicado. Fonte: autoria própria

5.1.6 Microscopia Eletrônica de Varredura com Detectores de Energia Dispersiva de Raios X (MEV-EDS)

As Figuras 39, 40, 41, 42, 43 e 44 apresentam as imagens de MEV obtidas para as amostras A, B, C, C1, C2 e C3, respectivamente.

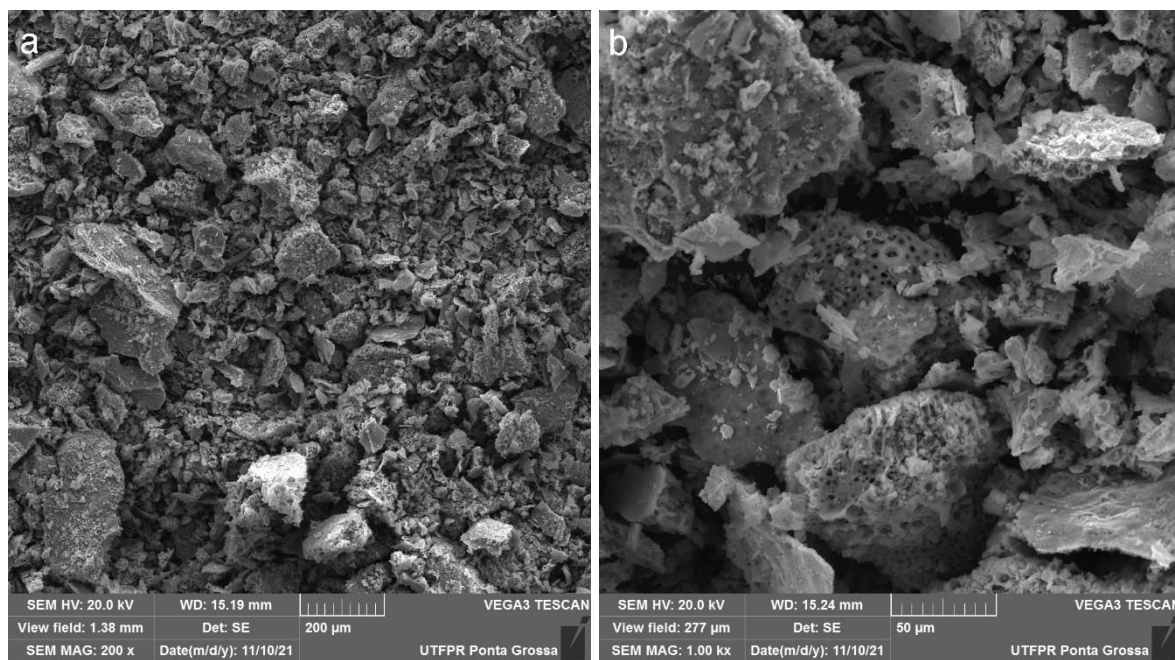


Figura 39 – Imagens de MEV da amostra NiFe_2O_4 com ampliação de a) 200x, b) 1 kx. Fonte: autoria própria

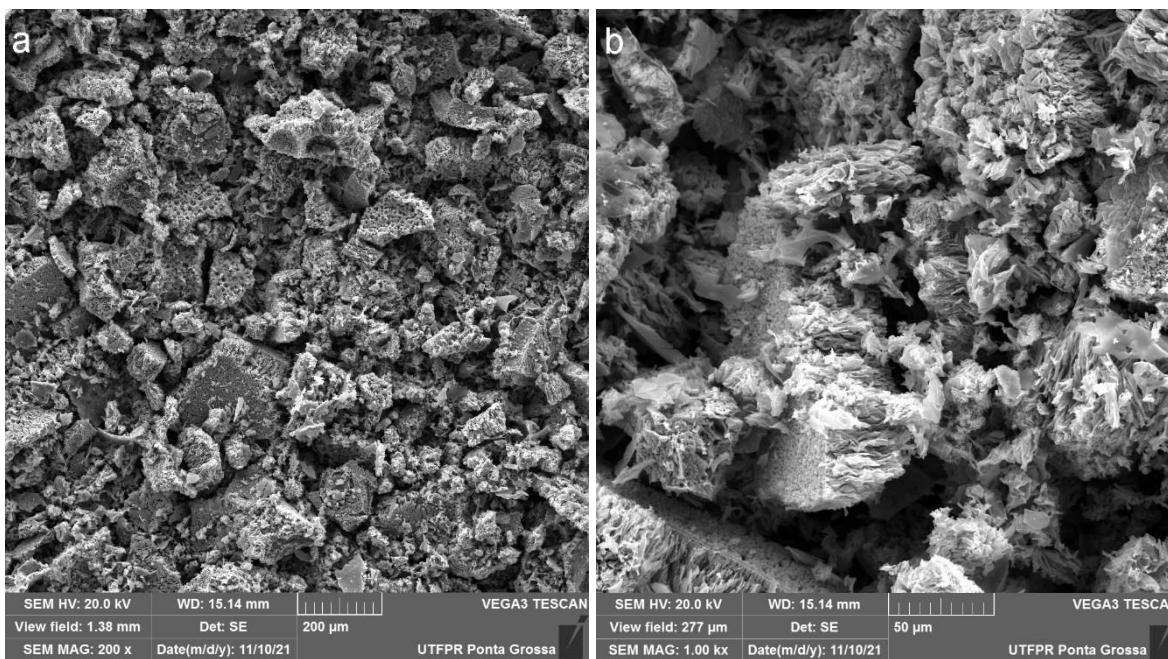


Figura 40 – Imagens de MEV da amostra TiO_2 com ampliação de a) 200x, b) 1 kx. Fonte: autoria própria

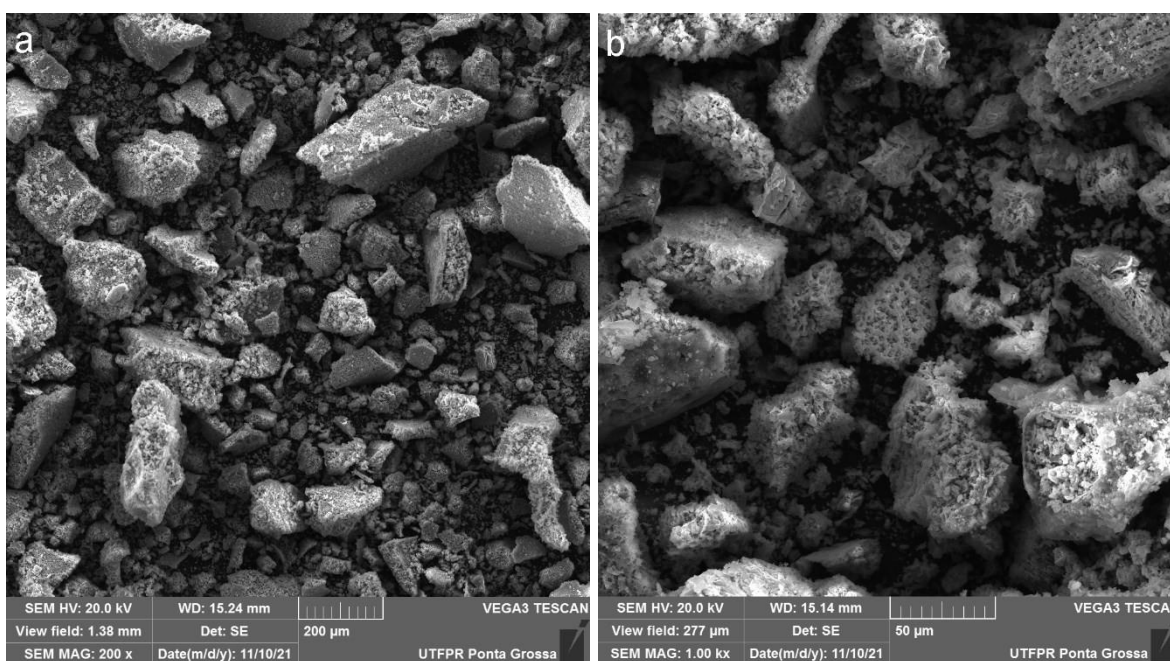


Figura 41 – Imagens de MEV da amostra $\text{NiFe}_2\text{O}_4@\text{TiO}_2$ com ampliação de a) 200x, b) 1 kx. Fonte: autoria própria

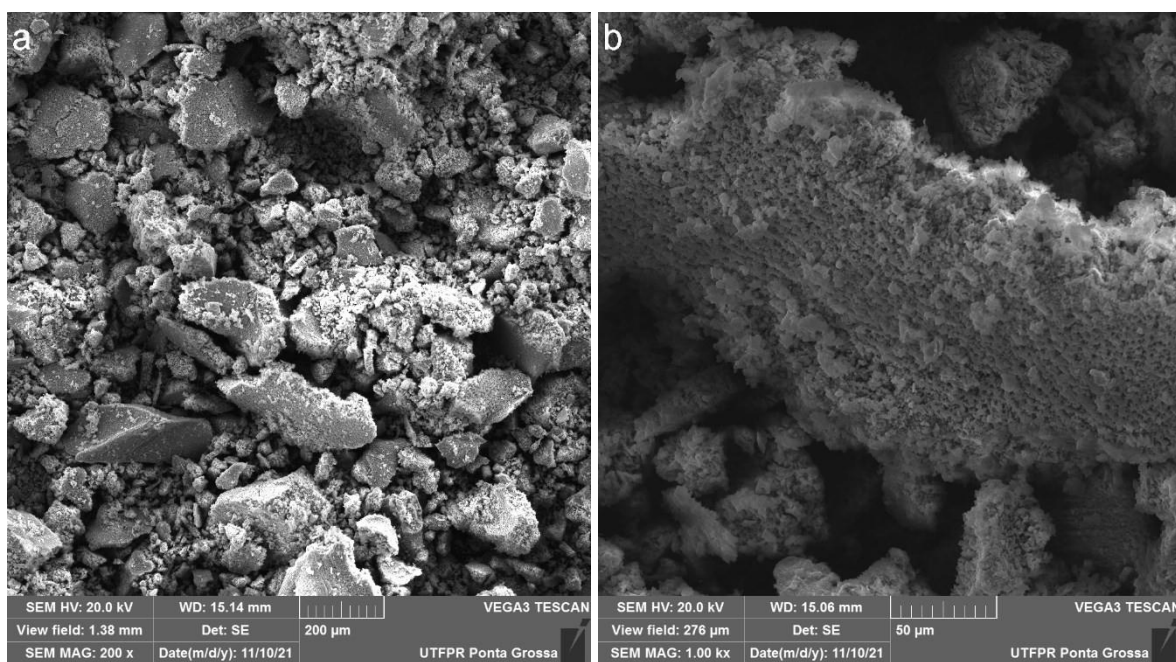


Figura 42 – Imagens de MEV da amostra $\text{NiFe}_2\text{O}_4@ \text{TiO}_2(0,999)\text{-Fe}(0,001)$ com ampliação de a) 200x, b) 1 kx. Fonte: autoria própria

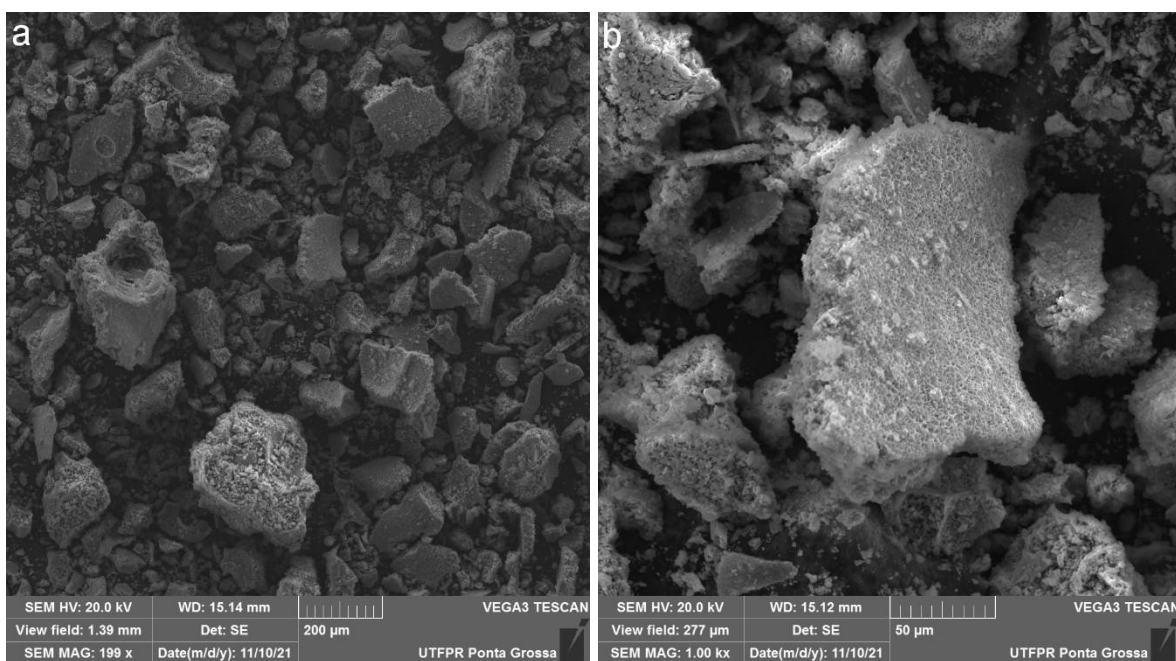


Figura 43 – Imagens de MEV da amostra $\text{NiFe}_2\text{O}_4@ \text{TiO}_2(0,995)\text{-Fe}(0,005)$ com ampliação de a) 200x, b) 1 kx. Fonte: autoria própria

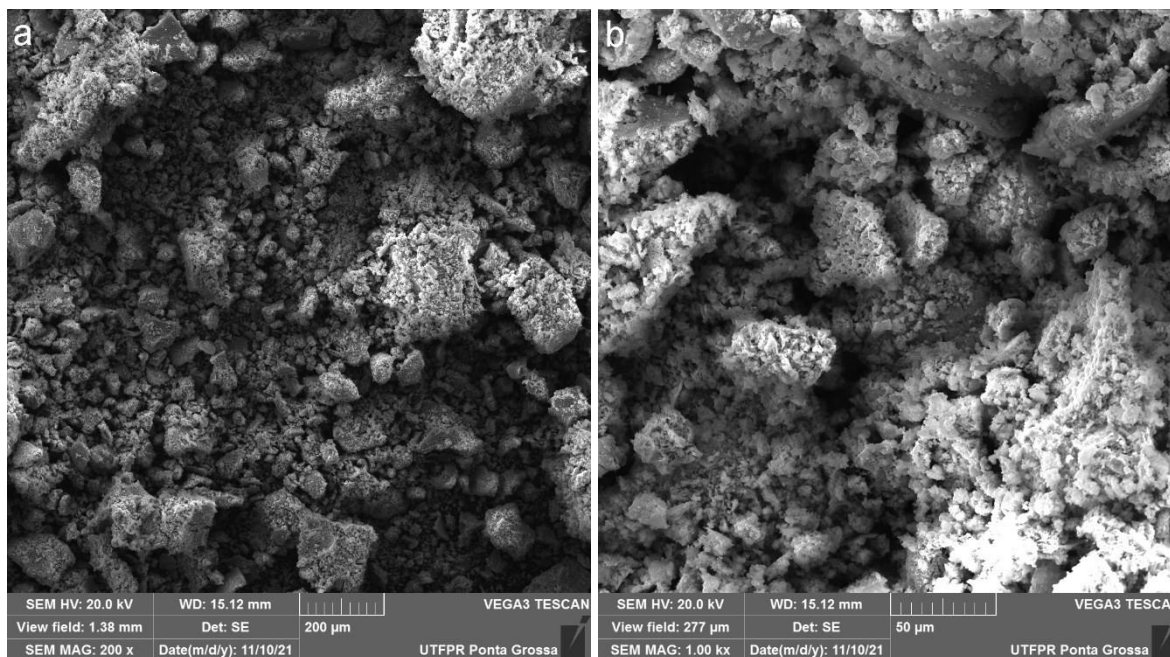


Figura 44– Imagens de MEV da amostra $\text{NiFe}_2\text{O}_4@\text{TiO}_{2(0,99)}\text{-Fe}_{(0,01)}$ com ampliação de a) 200x, b) 1 kx. Fonte: autoria própria

Observa-se que todos os fotocatalisadores sintetizados apresentaram morfologia pouco definida, com a formação aglomerados de diversos tamanhos, e há presença de poros. As estruturas *core@shell*, em relação a NiFe_2O_4 pura, apresentaram aglomerados de maior tamanho. Para a amostra C3, verifica-se a formação de aglomerados pouco definidos.

Livani *et al.* (2018) sintetizaram NiFe_2O_4 por dois métodos diferentes: co-precipitação e rota hidrotermal, e observaram diferenças na morfologia dos materiais. Para a ferrita preparada pelo método hidrotermal, os autores verificaram que as partículas possuíam formato esférico, com tamanhos pequenos e homoganeamente distribuídas. Já para a ferrita obtida por meio da co-precipitação, observou-se que as nanopartículas formavam aglomerados.

Domínguez-arvizu *et al.* (2017) prepararam NiFe_2O_4 pelo método de Pechini modificado e calcinaram a 400 °C para reação fotocatalítica de produção de hidrogênio. Segundo os autores, as imagens de MEV mostraram aglomerados de partículas esferoidais, com tamanho médio de 36 nm. Os autores ainda observaram alguns sinais de sinterização. Já Liu e Gao (2012), que sintetizaram a NiFe_2O_4 pelo mesmo método, avaliaram o efeito da temperatura de calcinação nas propriedades do material, verificando que, quando calcinada a 500 °C, a NiFe_2O_4 apresentou partículas bem dispersas e com tamanho de 80 nm. Para a NiFe_2O_4 sintetizada a 650 °C, o tamanho das partículas aumentou para 150 nm e, para a amostra calcinada a 800 °C,

as partículas apresentaram diâmetro maior que 100 nm, e também houve a formação de partículas com formato octaédrico com tamanho de 200 a 400 nm.

Quanto ao TiO_2 , Li *et al.* (2021) realizaram análises de MEV em uma amostra de TiO_2 preparada pelo método de Pechini e calcinada a 900 °C, e verificaram que o tamanho de partícula esteve compreendido entre 200 e 350 nm e que a média do tamanho de grão ficou acima de 400 nm. Xie *et al.* (2021) sintetizaram nanopartículas de TiO_2 e de $\text{CeO}_2\text{-TiO}_2$ por método sol-gel e, pelas análises de MEV, observaram que as partículas do TiO_2 puro eram de formato esférico e que quando o material era associado ao CeO_2 , o diâmetro das partículas era significativamente reduzido.

A técnica de EDS foi utilizada para se analisar a composição elementar semi-quantitativa e a distribuição dos elementos ferro, níquel e titânio na superfície das amostras. A Figura 45 apresenta o espectro de EDS de um determinada região da amostra A, enquanto a Figura 46 ilustra os mapas de distribuição dos elementos na mesma região da amostra.

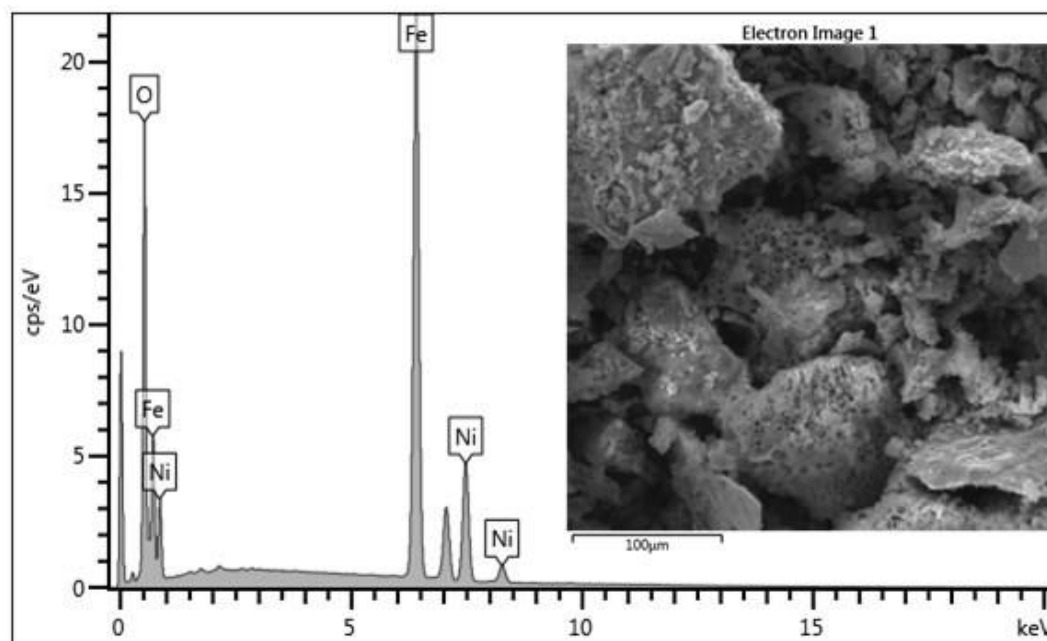


Figura 45 – Espectro de EDS de uma região da amostra A. Fonte: autoria própria

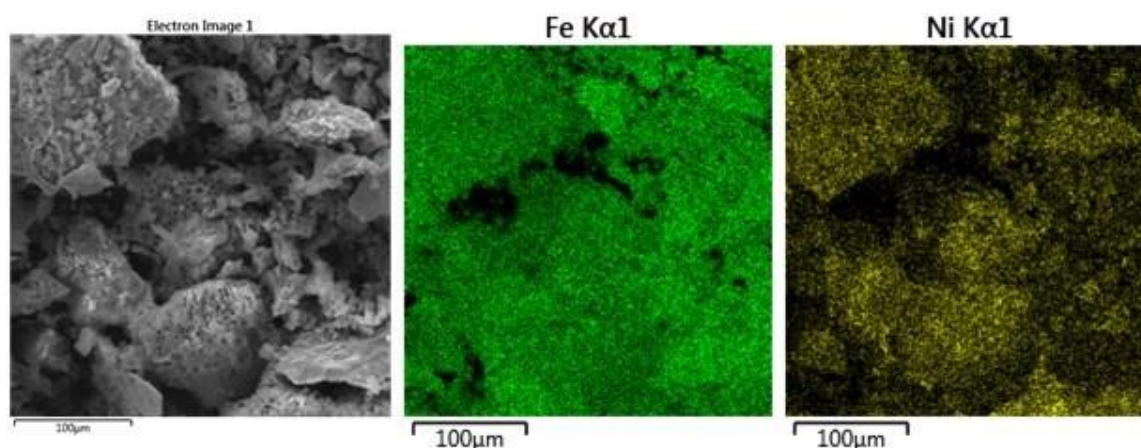


Figura 46 – Mapas de distribuição dos elementos ferro (em verde) e níquel (em amarelo) na região da amostra A apresentada. Fonte: autoria própria

Os mapas de distribuição dos elementos mostraram que a superfície da amostra A contém elevada quantidade de ferro e presença de níquel em menor proporção. Visualmente, tanto o ferro quanto o níquel estão distribuídos de forma homogênea na superfície do material.

A Figura 47 apresenta o espectro de EDS de uma determinada região da amostra B, enquanto a Figura 48 ilustra os mapas de distribuição dos elementos na mesma região da amostra.

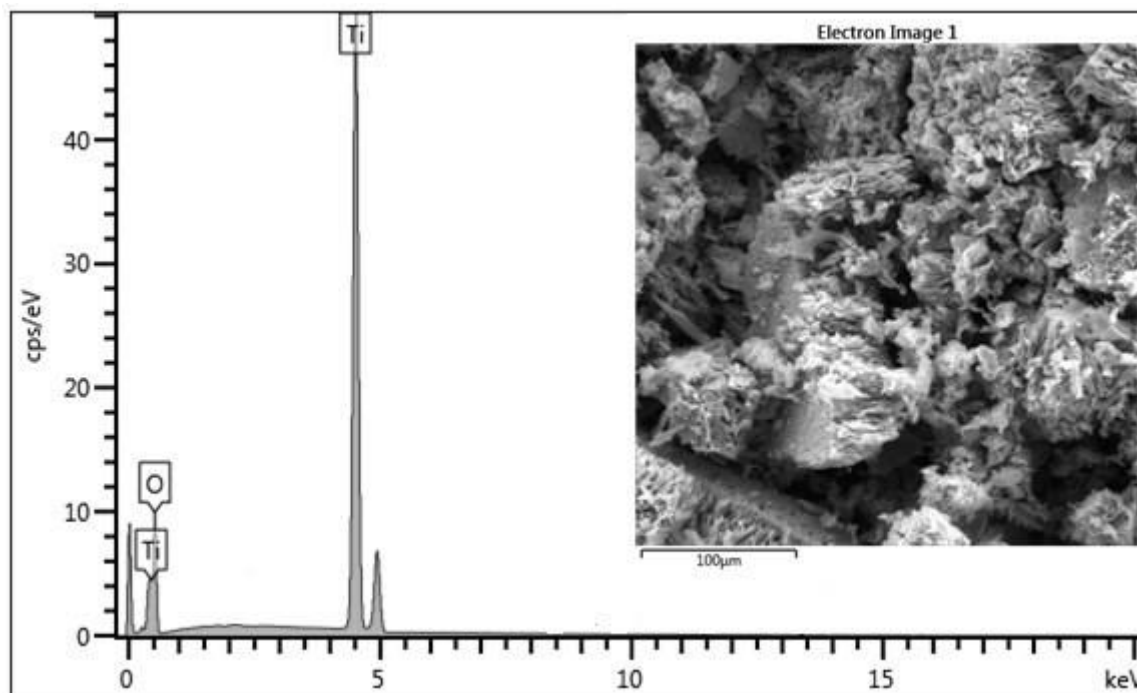


Figura 47 – Espectro de EDS de região da amostra B. Fonte: autoria própria

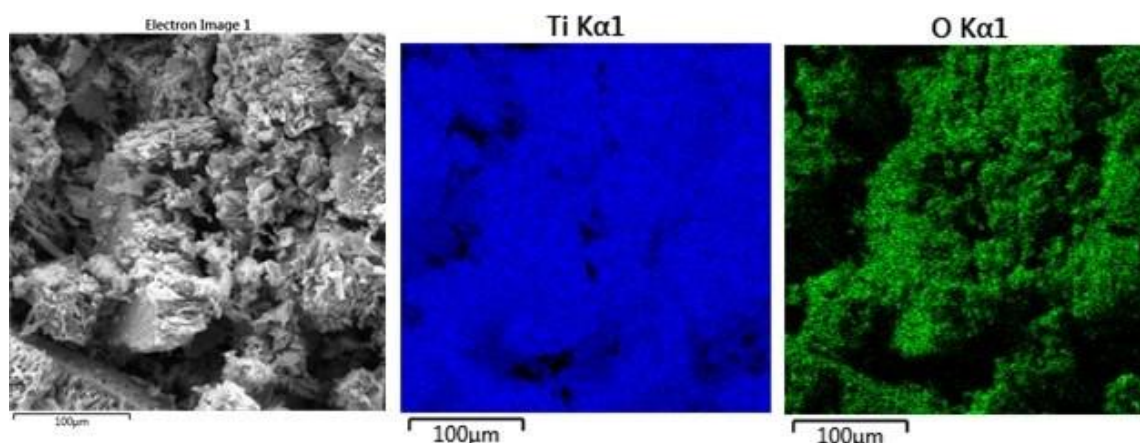


Figura 48 – Mapas de distribuição dos elementos titânio (em azul) e oxigênio (em verde) na região da amostra A apresentada. Fonte: autoria própria

A partir dos mapas de distribuição dos elementos na superfície da amostra B, observa-se que o titânio está homogeneamente distribuído na superfície do material.

As Figuras 49, 51, 53 e 55 apresentam os espectros de EDS das regiões apresentadas das amostras C, C1, C2 e C3, respectivamente, enquanto as Figuras 50, 52, 54 e 56 ilustram os mapas de distribuição dos elementos nas amostras C, C1, C2 e C3, respectivamente. As áreas destacadas nos mapas são referentes a regiões em que há pouca evidência de titânio, porém, muita evidência de ferro e níquel, o que

possivelmente indica que não houve um recobrimento das partículas nessas regiões. Destaca-se que a técnica de MEV realiza uma análise pontual dos materiais.

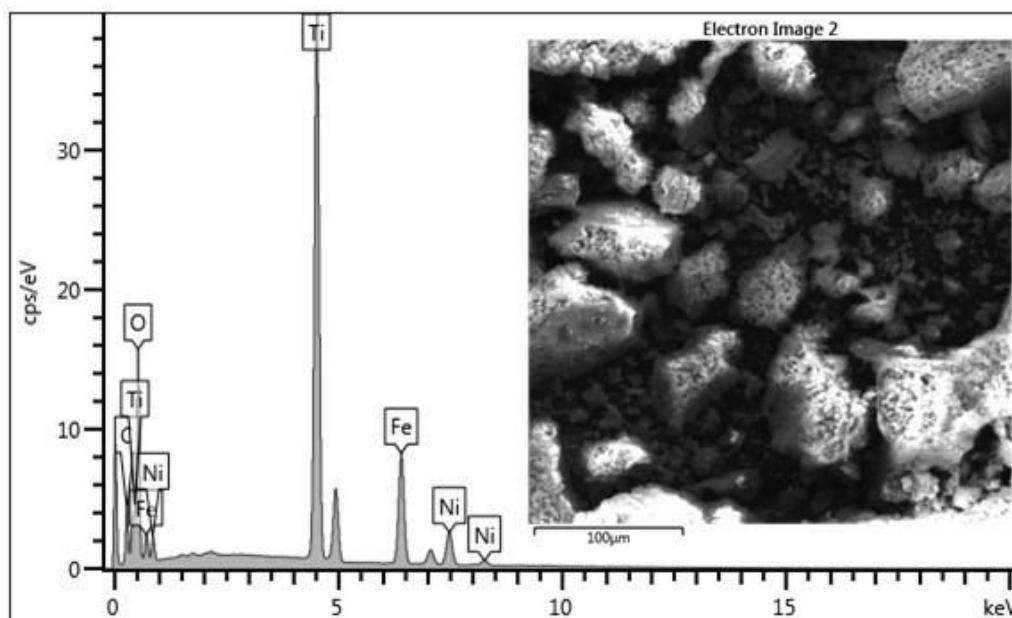


Figura 49 – Espectro de EDS da região apresentada na amostra C. Fonte: autoria própria

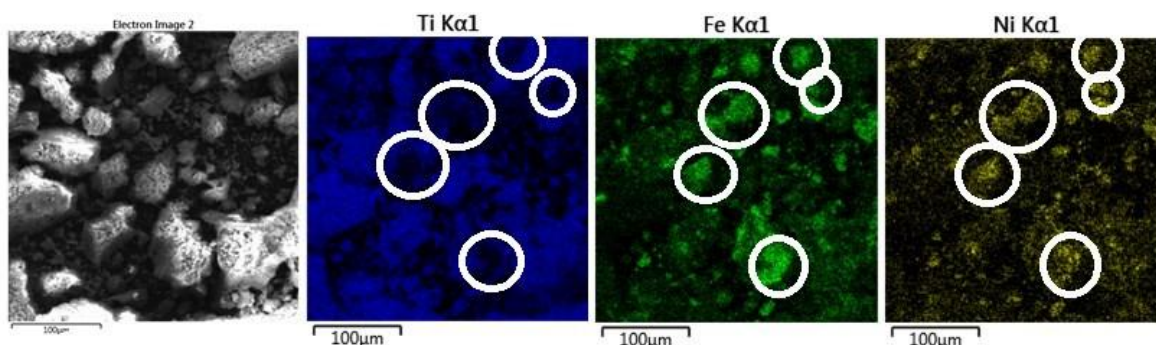


Figura 50 – Mapas de distribuição dos elementos titânio (em azul), ferro (em verde) e níquel (em amarelo) na região da amostra C apresentada. Fonte: autoria própria

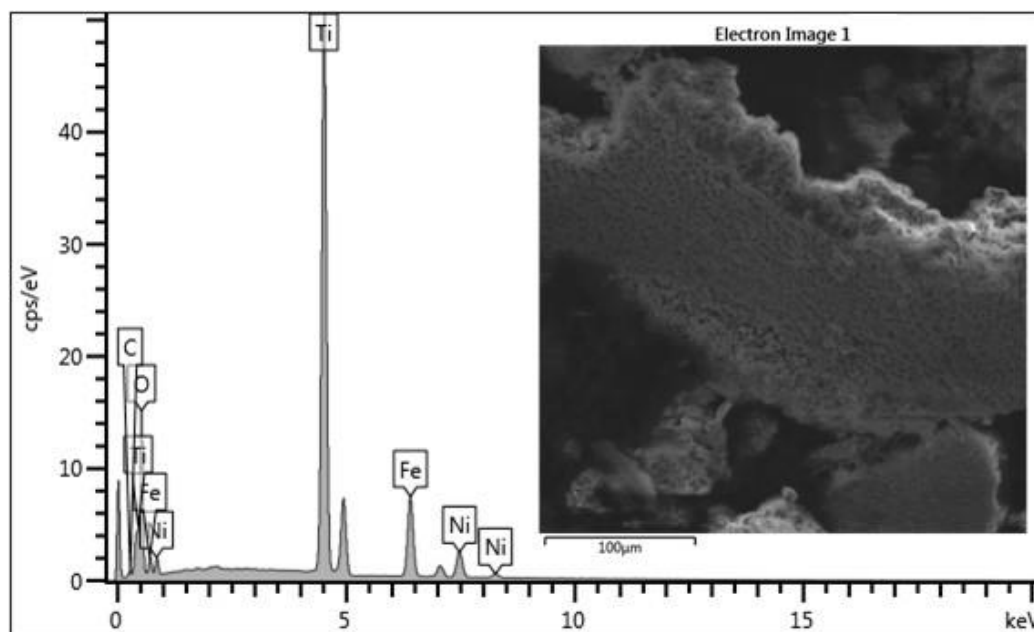


Figura 51 – Espectro de EDS da região apresentada da amostra C1. Fonte: autoria própria

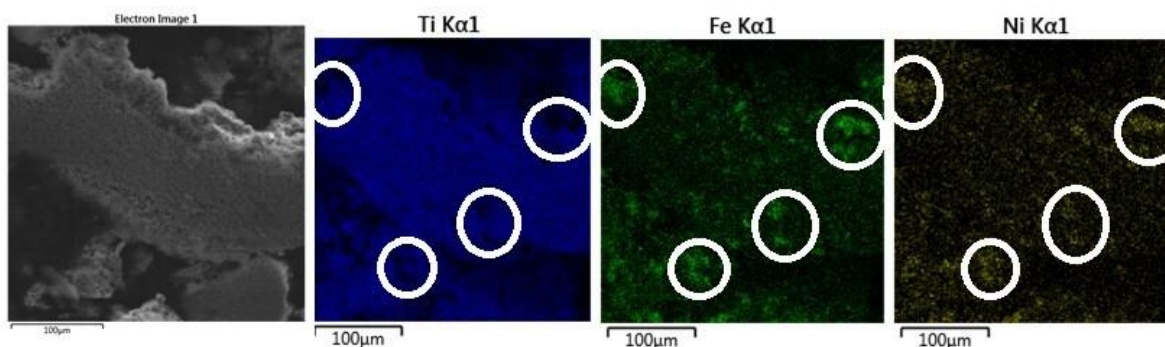


Figura 52 – Mapas de distribuição dos elementos titânio (em azul), ferro (em verde) e níquel (em amarelo) na região da amostra C1 apresentada. Fonte: autoria própria

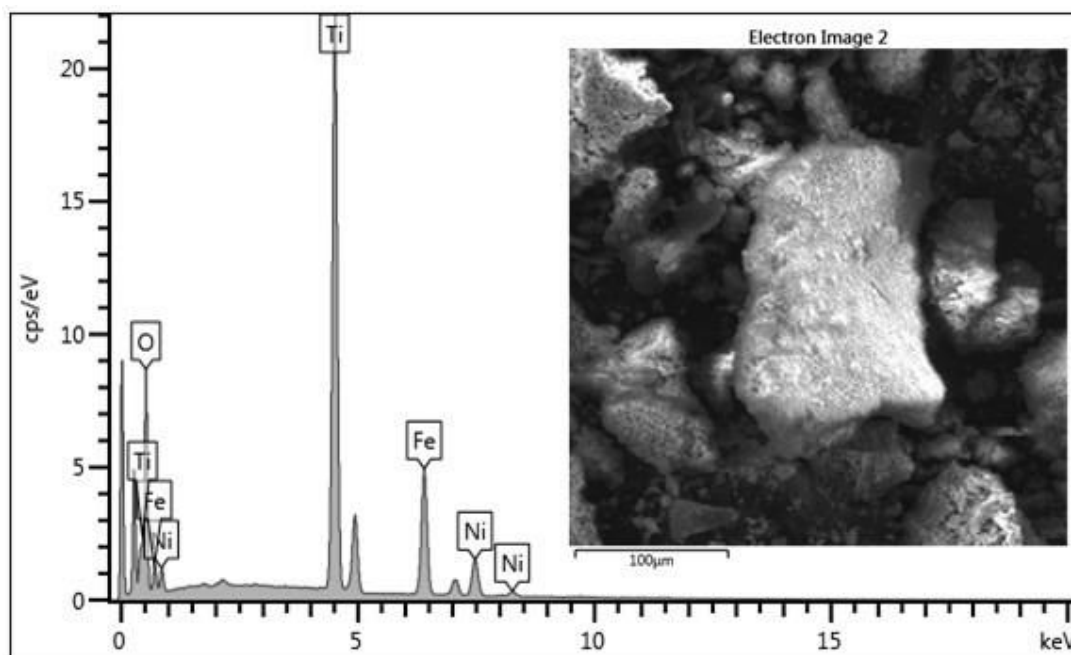


Figura 53 – Espectro de EDS da região apresentada da amostra C2. Fonte: autoria própria

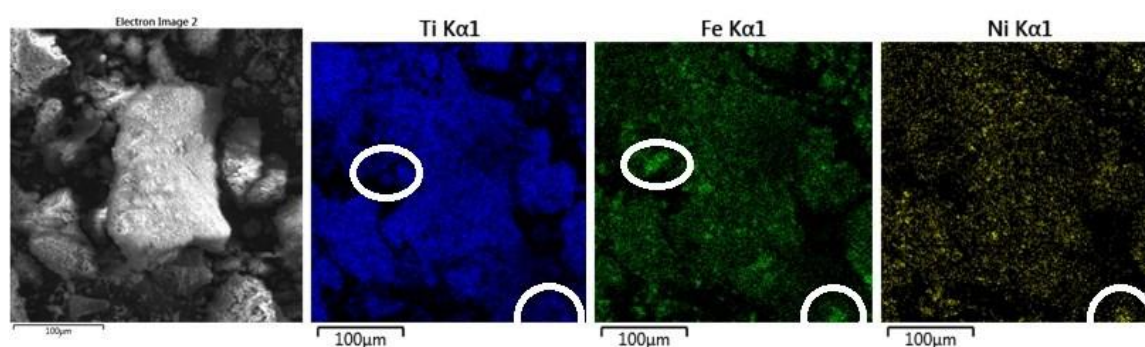


Figura 54 – Mapas de distribuição dos elementos titânio (em azul), ferro (em verde) e níquel (em amarelo) na região da amostra C2 apresentada. Fonte: autoria própria

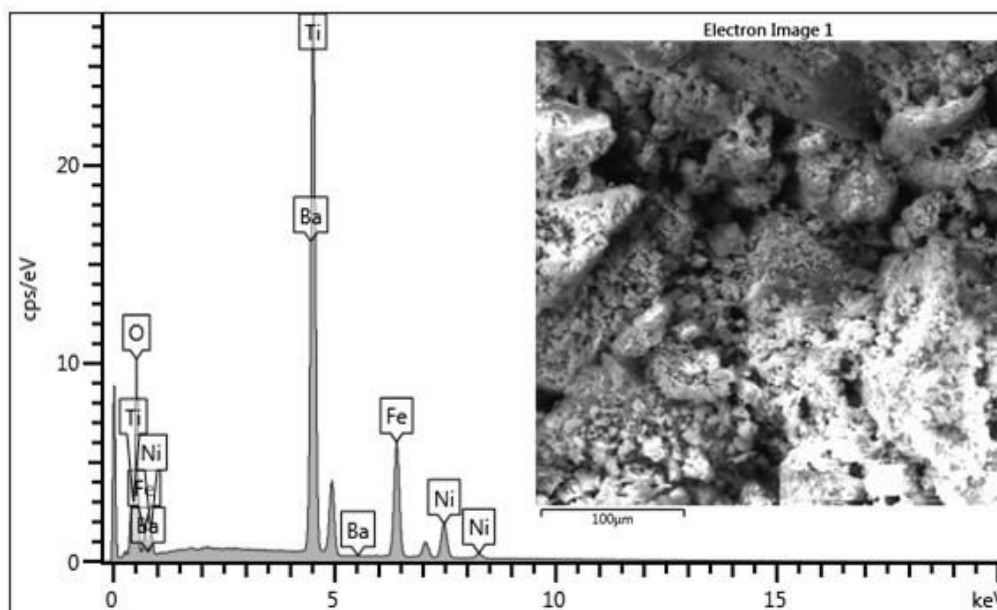


Figura 55 – Espectro de EDS da região apresentada da amostra C3. Fonte: autoria própria

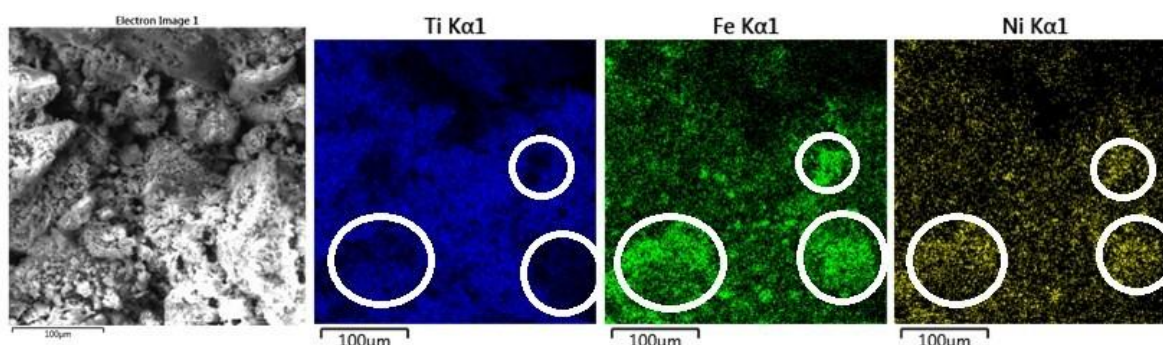


Figura 56 – Mapas de distribuição dos elementos titânio (em azul), ferro (em verde) e níquel (em amarelo) na região da amostra C3 apresentada. Fonte: autoria própria

Os mapas de distribuição dos elementos nas estruturas *core@shell* mostraram que a superfície de cada amostra apresenta elevada quantidade de titânio.

Também pelos dados obtidos pela técnica de EDS, verifica-se a presença de carbono na amostra C, que possivelmente seja proveniente da eliminação incompleta da matéria orgânica durante a calcinação do material, ou proveniente do aparelho onde a análise foi realizada. Para a amostra C3, detectou-se a presença de bário no material, porém, em nenhum momento durante a síntese ou na manipulação do material houve contato com qualquer reagente contendo esse elemento em sua formulação. Sendo assim, acredita-se que o bário seja proveniente de alguma contaminação anterior a análise.

Kim *et al.* (2014) sintetizaram nanopartículas de $\text{NiFe}_2\text{O}_4@\text{TiO}_2$ pelo método sol-gel/precipitação, e, com base nos dados obtidos pela técnica de MEV-EDS, os

autores verificaram que o tamanho das partículas configuravam entre 100 e 300 nm e que possuíam formato esférico ligeiramente distorcido. Rana, Rawat e Misra (2005) prepararam a ferrita de níquel pelo processo de micela reversa e, em seguida, recobriram com TiO_2 pelo método de hidrólise química. De acordo com a caracterização morfológica do material, os autores verificaram que as partículas possuíam formato esférico, medindo cerca de 10 a 15 nm. Segundo os autores, o tamanho do *core* foi de aproximadamente 4 a 6 nm e o tamanho do *shell* variou de 2 a 3 nm. Karmakar *et al.* (2018) sintetizaram nanopartículas de $\text{NiFe}_2\text{O}_4@ \text{TiO}_2$ por método sol-gel de autocombustão e, a partir das imagens de MEV-EDS, visualizaram a formação da estrutura *core@shell* devido à distribuição dos elementos na superfície do material. Os elemento Fe e Ni estavam concentrados no núcleo da esfera, enquanto que os átomos de Ti foram identificados ao redor núcleo. No entanto, para confirmar se as heterojunções $\text{NiFe}_2\text{O}_4/\text{TiO}_2$ realmente assumem a forma de estruturas *core@shell*, faz-se necessária a caracterização das amostras por microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução (HRTEM).

5.2 TESTES FOTOCATALÍTICOS

Os testes de degradação fotocatalítica de glifosato em meio aquoso sob radiação visível foram conduzidos durante um período de 90 min. Precedentemente, investigou-se a capacidade dos materiais como adsorventes, em um período de 60 min sem radiação. Ademais, os testes fotocatalíticos seguiram os mesmos procedimentos metodológicos das fotocatalises, mas conduzidos na ausência de fotocatalisador.

Definiu-se que se utilizaria a concentração de íons fosfato como estratégia para inferência da eficiência de degradação do glifosato, pois é sabido que a degradação completa do herbicida leva à formação desse íon, o que é conhecido como mineralização. Outras estratégias foram cogitadas, como a clássica derivatização do glifosato com ninidrina (NAGARAJA; BHASKARA, 2006), no entanto essa metodologia não é adequada para determinação da conversão de glifosato por intermédio de Processos Oxidativos Avançados uma vez que tanto o glifosato quanto os seus produtos de degradação reagem com a ninidrina, não sendo possível, dessa forma, diferenciar glifosato de seus metabólitos por meio dessa técnica. Poder-se-ia também empregar análises cromatográficas, muito mais caras e de difícil acesso.

Baseando-se nessas constatações, decidiu-se por empregar a mineralização do meio como método para se determinar, de forma indireta, a remoção/degradação da molécula de glifosato.

A Figura 57 reporta o desempenho adsorptivo e fotocatalítico dos materiais sintetizados pelo método de Pechini adaptado. Ressalta-se que as alíquotas coletadas nos tempos -60, -30 e 0 min são referentes ao período de adsorção. Inicialmente, esperava-se que, ao longo do processo adsorptivo, não houvesse íons fosfato presentes no meio reacional, pois esses seriam gerados pela degradação do glifosato ao longo da reação fotocatalítica, como produto de sua mineralização. Porém, verificou-se que a primeira alíquota retirada do meio reacional de todas as soluções preparadas continham PO_4^{3-} . Acredita-se que esses íons sejam provenientes das substâncias presentes na formulação do herbicida comercial Roundup® empregado nesse trabalho. Nesse sentido, observa-se que o fotocatalisador que obteve destaque para adsorção de íons fosfato foi a amostra C, enquanto que, com o emprego das amostras B e C2, foram registradas as menores remoções de glifosato.

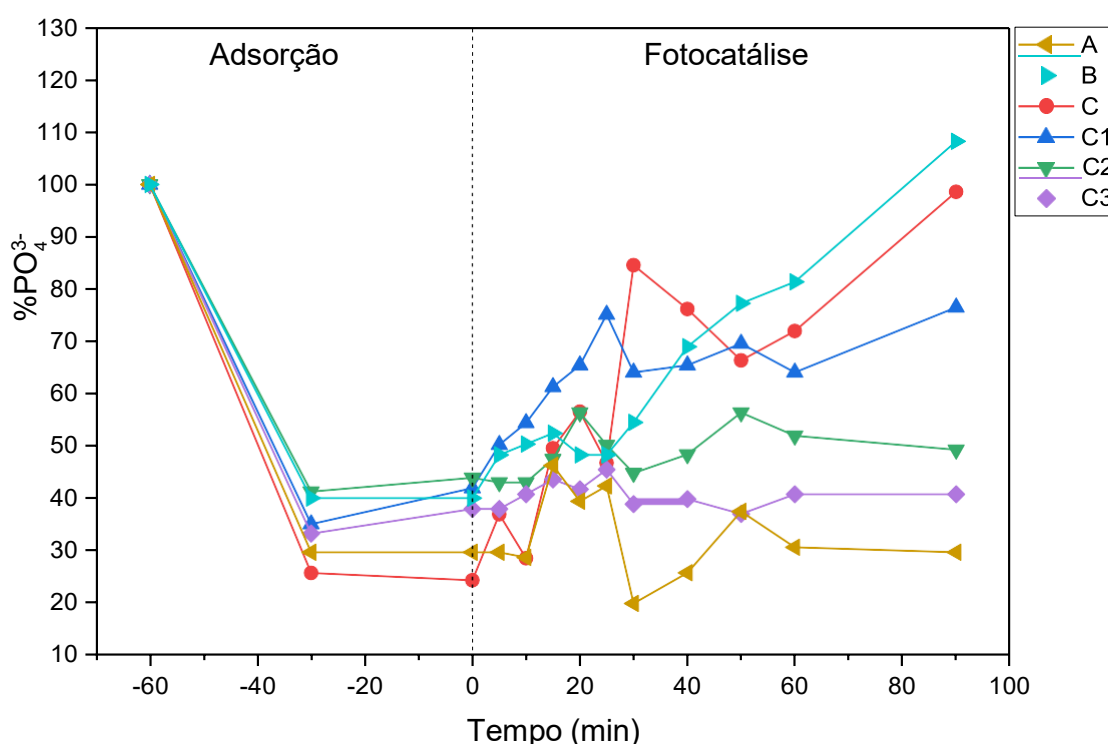


Figura 57 – Mineralização do meio, em termos do íon fosfato, durante os testes adsorptivo-fotocatalíticos como determinação indireta da remoção/degradação do glifosato ao longo do tratamento. Fonte: autoria própria

Os resultados apresentados na Figura 57 são baseados na concentração inicial de fosfato. Nesse sentido, percebe-se que a amostra mais ativa do ponto de vista fotocatalítico foi C ($\text{NiFe}_2\text{O}_4@\text{TiO}_2$), pois, apesar de a concentração de fosfato registrada durante o processo fotocatalítico ser inferior ao registrado para a amostra B (TiO_2), verifica-se que a amostra B removeu menos fosfato por adsorção do que C, dessa forma, a concentração de fosfato no tempo zero de fotocatalise foi superior para a amostra B quando comparada com C, o que permite inferir que o tratamento fotocatalítico com a amostra B já se inicia com uma concentração maior de fosfatos que não são advindos da decomposição do glifosato, mas sim do fosfato presente na formulação do Roundup[®]. Amostras para as quais não foram registradas atividades fotocatalíticas significativas foram A, C2 e C3 uma vez que a concentração de fosfato após os 90 min de fotocatalise não foi modificada de forma significativa em relação ao tempo zero para essas amostras.

Esses resultados sugerem que, de fato, a ferrita de níquel isolada não é um fotocatalisador interessante uma vez que a taxa de recombinação dos pares e^-/h^+ é demasiadamente elevada. O TiO_2 apresentou desempenho fotocatalítico considerável, que foi aumentado por meio da sua associação com a ferrita, o que permite inferir que os objetivos de aumento da atividade fotocatalítica por meio da formação de estruturas *core@shell* $\text{NiFe}_2\text{O}_4@\text{TiO}_2$ foram alcançados. Obteve-se, pois, um catalisador magnético com expressivo desempenho de degradação fotocatalítica do glifosato em meio aquoso sob radiação visível. A amostra C1 também demonstrou potencial como fotocatalisador.

Esses resultados podem ser explicados, ao menos parcialmente, por meio dos resultados de espectroscopia de fotoluminescência, em que se verificou que as amostras C e C1 foram as heterojunções que se destacaram na diminuição da taxa de recombinação dos pares e^-/h^+ , o que favorece o processo fotocatalítico. Registra-se, no entanto, um aumento da recombinação de elétrons e lacunas para as amostras C2 e C3, o que pode justificar seu inexpressivo desempenho fotocatalítico.

Com o intuito de se comparar a taxa de geração de íons fosfato durante o processo fotocatalítico, realizou-se uma normalização dos dados apresentados na Figura 56, em que foi definido como 100% a concentração de fosfato no tempo zero do procedimento de fotocatalise. Os resultados são apresentados na Figura 58 e comparados com o teste de fotólise.

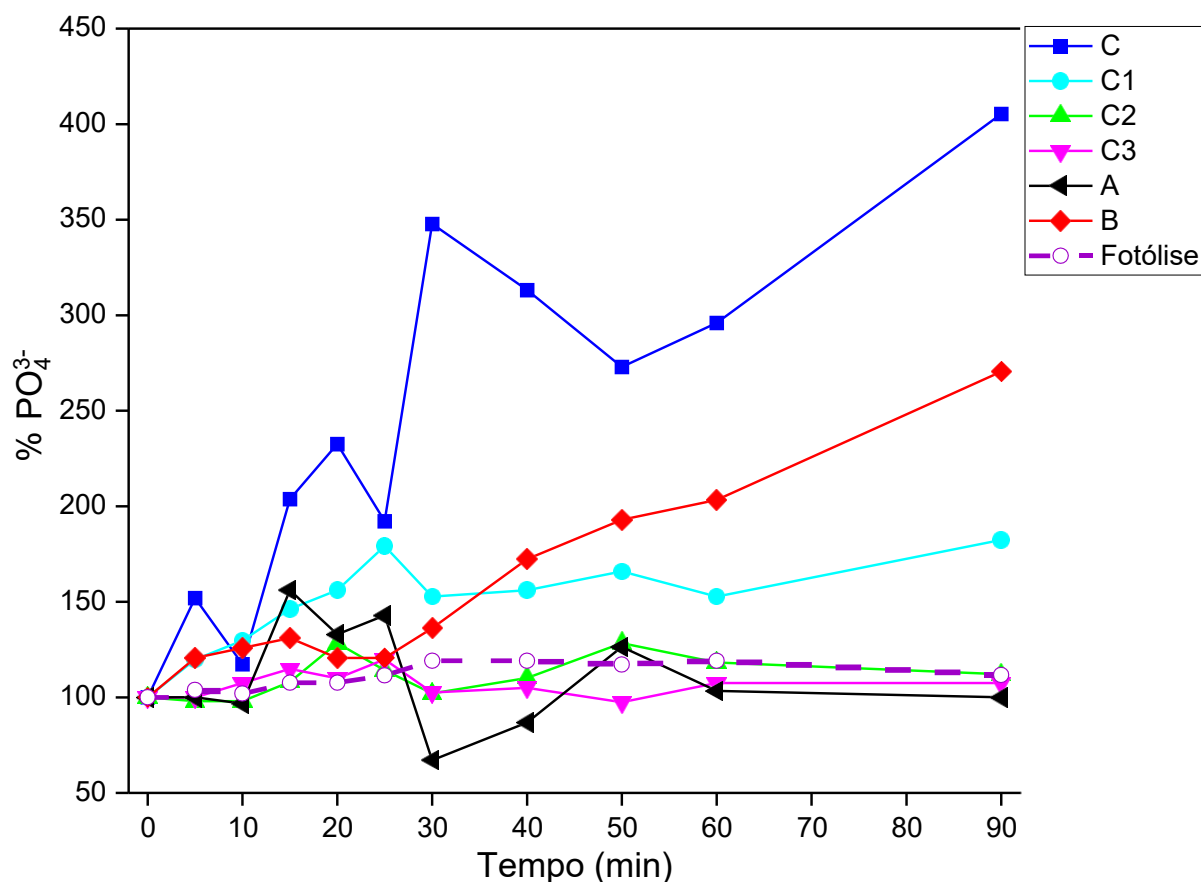


Figura 58 – Mineralização do meio, em termos do íon fosfato, durante os testes fotocatalíticos como determinação indireta da degradação do glifosato ao longo do tratamento, em que $[PO_4^{3-}]$ no tempo zero é igual a 100%. Fonte: autoria própria.

A Figura 56 mostra que a fotólise, assim como a fotocatalise empregando as amostras A, C2 e C3 não foram tratamentos adequados para a degradação de glifosato em meio aquoso. Por outro lado, o tratamento fotocatalítico com as amostras C, B e C1 apresentaram desempenhos satisfatórios na reação de decomposição fotocatalítica. A concentração de íons fosfato após 90 min de procedimento fotocatalítico aumentou em relação ao seu conteúdo inicial por fatores iguais a 4; 2,7 e 1,8 para as amostras C, B e C1, respectivamente.

Com o intuito de se averiguar o aumento da degradação fotocatalítica de glifosato em meio aquoso, decidiu-se por também conduzir as reações na presença de peróxido de hidrogênio (H_2O_2). O peróxido de hidrogênio atua como interceptor dos elétrons livres, produzindo íons e radicais hidroxila (Equação 33), dificultando, dessa forma, a recombinação dos pares e^-/h^+ , aumentando, portanto, a concentração de

radicais $\cdot\text{OH}$. A associação desses dois fatores melhora a atividade fotocatalítica (BAHNEMANN; BOCKELMANN; GOSLICH, 1991).



Li *et al.* (2021) sintetizaram um material compósito do tipo $\text{BiVO}_4/\text{g-C}_3\text{N}_4$ por método de impregnação-calcinação por via úmida e avaliaram a fotoatividade do material na degradação do corante verde malaquita com e sem adição de H_2O_2 . Os autores observaram que o peróxido atua capturando os elétrons foto gerados e aumenta a utilização efetiva das lacunas, diminuindo a taxa de recombinação. Dessa maneira, a fotocatalise utilizando H_2O_2 foi mais eficiente e proporcionou melhores resultados. Além disso, os autores verificaram que a concentração de $0,02 \text{ mol L}^{-1}$ de peróxido foi a que apresentou melhores resultados, e que o aumento dessa concentração diminuiu a atividade fotocatalítica, pois o excesso de H_2O_2 pode reagir com os radicais $\cdot\text{OH}$ formados, afetando a capacidade oxidante do sistema.

Os testes fotocatalíticos com H_2O_2 foram realizados com os fotocatalisadores que obtiveram destaque, TiO_2 e $\text{NiFe}_2\text{O}_4@\text{TiO}_2$ (amostras B e C, respectivamente). A Figura 59 apresenta as curvas de degradação obtidas para as reações utilizando H_2O_2 e, para base de comparação, foram plotados também os resultados na ausência de peróxido. De acordo com os resultados, verifica-se um aumento expressivo nos valores de degradação do herbicida glifosato quando utilizado o peróxido. A maior concentração de íons fosfato foi registrada durante os 5 min iniciais do processo fotocatalítico empregando TiO_2 , cerca de 32 vezes maior do que no início do tratamento adsorptivo-fotocatalítico. O emprego da amostra C, por sua vez, resultou em um aumento de 25 vezes na concentração de íons fosfato. É interessante notar que, para ambos os fotocatalisadores, a concentração de fosfato decresce com o tempo de processo fotocatalítico, o que ainda precisa ser melhor investigado em trabalhos futuros. Quando se empregou apenas o *core@shell* $\text{NiFe}_2\text{O}_4@\text{TiO}_2$ e peróxido, o fator de aumento de concentração de fosfato foi de aproximadamente 29

vezes e se manteve constante ao longo de todo procedimento fotocatalítico.

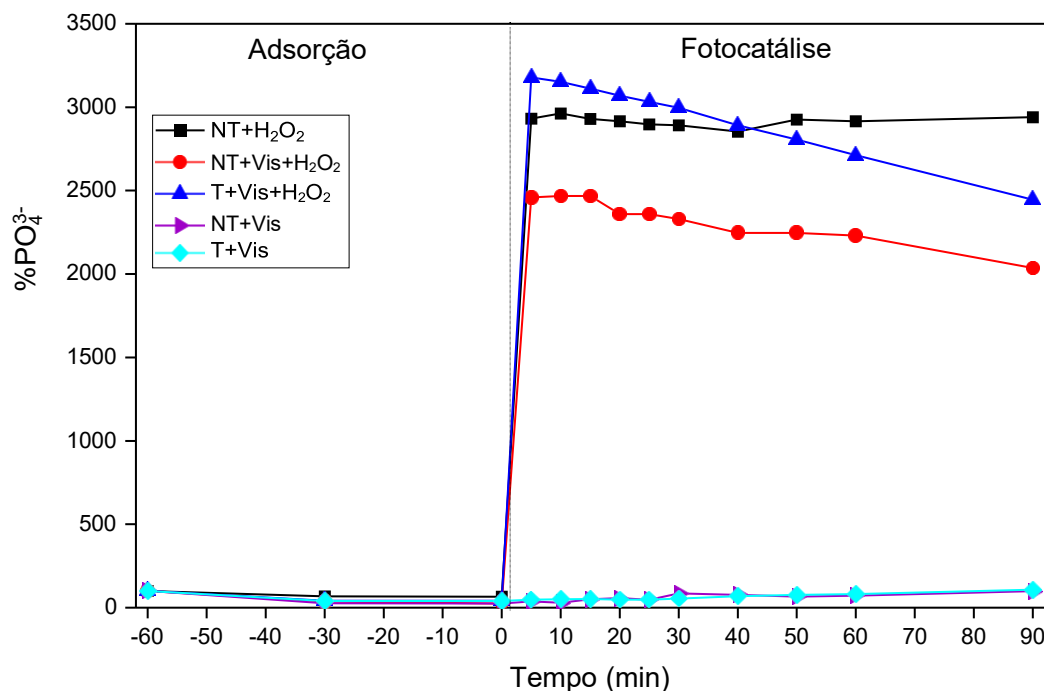


Figura 59 – Mineralização do meio, em termos do íon fosfato, durante os testes adsorptivo-fotocatalíticos como determinação indireta da remoção/degradação do glifosato ao longo do tratamento na presença de H₂O₂ 20 mmol L⁻¹. Legenda: NT=amostra C; T=amostra B. Fonte: autoria própria

A Figura 61 compara todos os procedimentos de tratamento de decomposição do glifosato em meio aquoso que fizeram emprego do H₂O₂. No tempo zero (quando a luz era acesa), considerou-se a concentração de fosfato como 100%. A primeira impressão desse gráfico é de que o tempo necessário para se atingir o estado estacionário é bem inferior ao dos experimentos que não fizeram uso do peróxido. A partir dos primeiros 5 min de tratamento, a concentração de íons fosfato não mais se altera. Zhang *et al.* (2022), por outro lado, verificaram que a concentração de fosfato aumentava ao decorrer do tempo, até total mineralização do glifosato, quando ficava constante. Muitos trabalhos, como o de Garcia-muñoz *et al.* (2020), propõem que a degradação do glifosato possa se dar por meio de 3 possíveis rotas, sendo que a rota de total mineralização apresenta como subproduto íons fosfato (Figura 60). Já Alulema-Pullupaxi *et al.* (2021) estudaram a degradação do glifosato por meio da técnica de fotoeletrocatalise, utilizando um ânodo de TiO₂ dopado com boro, e propuseram que a clivagem do glifosato apresenta como principal substância intermediária o AMPA, e que, por fim, a clivagem do AMPA produz íons fosfato, nitrato

e amônio (PO_4^{3-} , NO_3^- e NH_4^+ , respectivamente). É possível que os íons fosfato liberados no meio reacional estejam formando novas ligações e originando subprodutos, ou então estejam sendo adsorvidos pelos fotocatalisadores, porém, são necessárias técnicas mais avançadas para avaliar o comportamento desses íons.

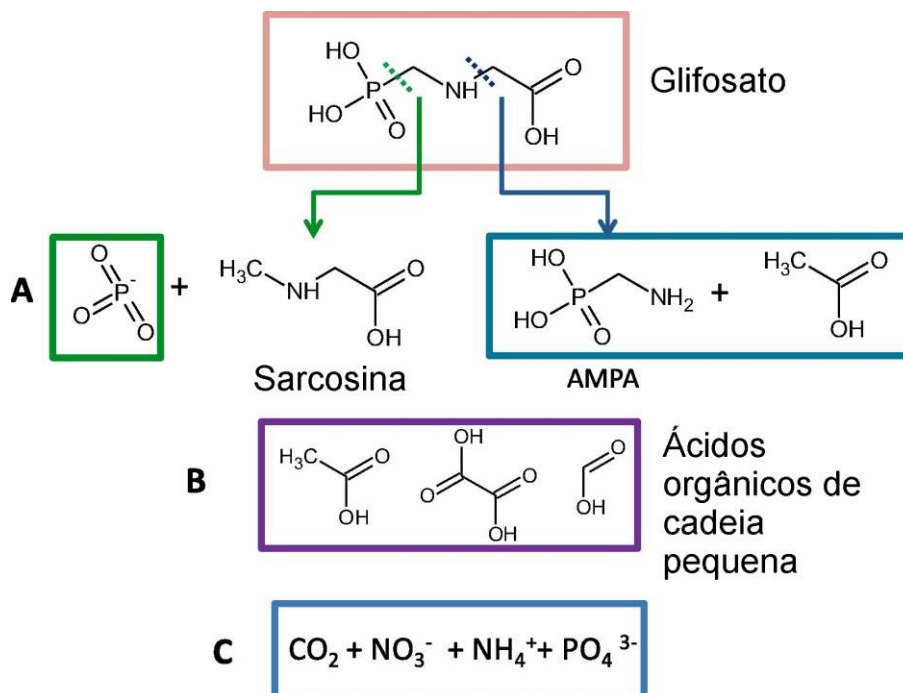


Figura 60 - Possíveis rotas de decomposição do glifosato segundo Garcia-Muñoz et al.(2020).
Fonte: adaptado de (GARCIA-MUÑOZ et al., 2020)

O uso de peróxido apenas (sem radiação e sem fotocatalisador) aumentou a concentração de fosfato em 20 vezes. A adição de luz visível ao processo elevou esse valor para 30 vezes. Adicionando-se ainda o semicondutor TiO_2 e o *core@shell* $\text{NiFe}_2\text{O}_4@\text{TiO}_2$, o aumento da concentração de fosfato em relação ao tempo zero foi de 78 vezes e 96 vezes, respectivamente. Novamente, observa-se que o progresso do tratamento fotocatalítico reduz a concentração de íons fosfato. O procedimento de associação da radiação visível com H_2O_2 aumentou a concentração de fosfato em 45 vezes.

Com base nos resultados obtidos, pode-se inferir que o uso de estruturas *core@shell* $\text{NiFe}_2\text{O}_4@\text{TiO}_2$, associado ao emprego de radiação visível e peróxido de hidrogênio é uma estratégia eficaz para a descontaminação de glifosato de meios aquosos.

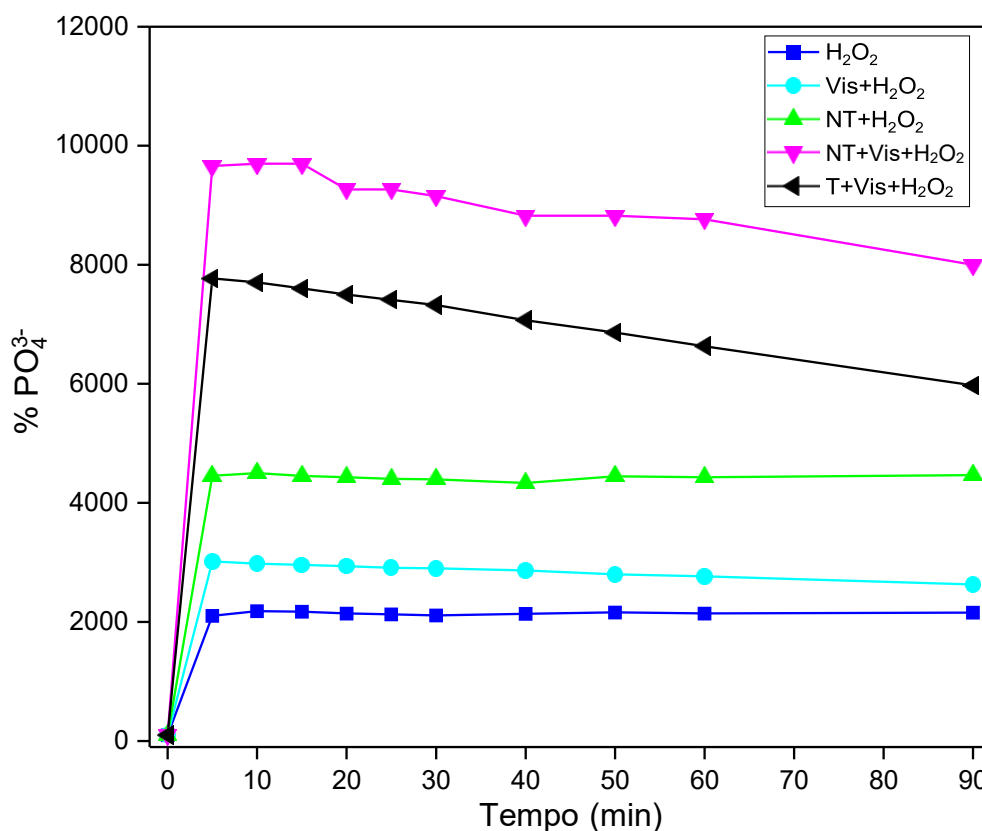


Figura 61 – Mineralização do meio, em termos do íon fosfato, durante os testes fotocatalíticos como determinação indireta da degradação do glifosato ao longo do tratamento, em que $[\text{PO}_4^{3-}]$ no tempo zero é igual a 100%. Legenda: NT=amostra C; T=amostra B. Fonte: autoria própria.

5.2.1 Reciclabilidade dos Fotocatalisadores

As Figura 62 e Figura 63 apresentam os testes de reciclabilidade para o fotocatalisador $\text{NiFe}_2\text{O}_4@\text{TiO}_2$, pois este foi o material que apresentou melhor desempenho na reação de degradação do glifosato. Como esperado, o primeiro ciclo (1) foi o que apresentou melhor resultado, seguido pelo segundo (2), terceiro (3) e quarto (4), respectivamente. Ziarati Saravani *et al.* (2019) prepararam nanocompósitos de $\text{TiO}_2/\text{NiFe}_2\text{O}_4$ /óxido de grafeno usando o método de hidrólise, e avaliaram a atividade fotocatalítica do material na reação de degradação do azul de metileno, com e sem H_2O_2 , e sua reciclabilidade. Os autores observaram que, no primeiro ciclo, a eficiência do processo foi 71% e no quarto, decresceu para 59%. Segundo os autores, esse fato ocorreu devido aos sítios ativos do material serem ocupados por substâncias intermediárias da reação, diminuindo a eficiência fotocatalítica.

A Figura 62 revela que a adsorção foi prejudicada ao longo dos tratamentos sequenciais uma vez que o primeiro ciclo removeu 68% do fosfato presente na formulação do glifosato, enquanto que, para os demais ciclos, a remoção não passou dos 24%, o que pode ser resultado da saturação dos sítios ativos com produtos da degradação do glifosato de ciclos anteriores.

A normalização dos dados (Figura 63) com o intuito de se verificar a modificação apenas na eficiência fotocatalítica do material ao longo de 4 ciclos reacionais mostra que, de fato, a diminuição do desempenho do fotocatalisador é expressiva. Após os 90 min de processo fotocatalítico, as perdas de eficiência em relação ao primeiro ciclo foram de 54%, 58% e 63% para os ciclos 2, 3 e 4, respectivamente.

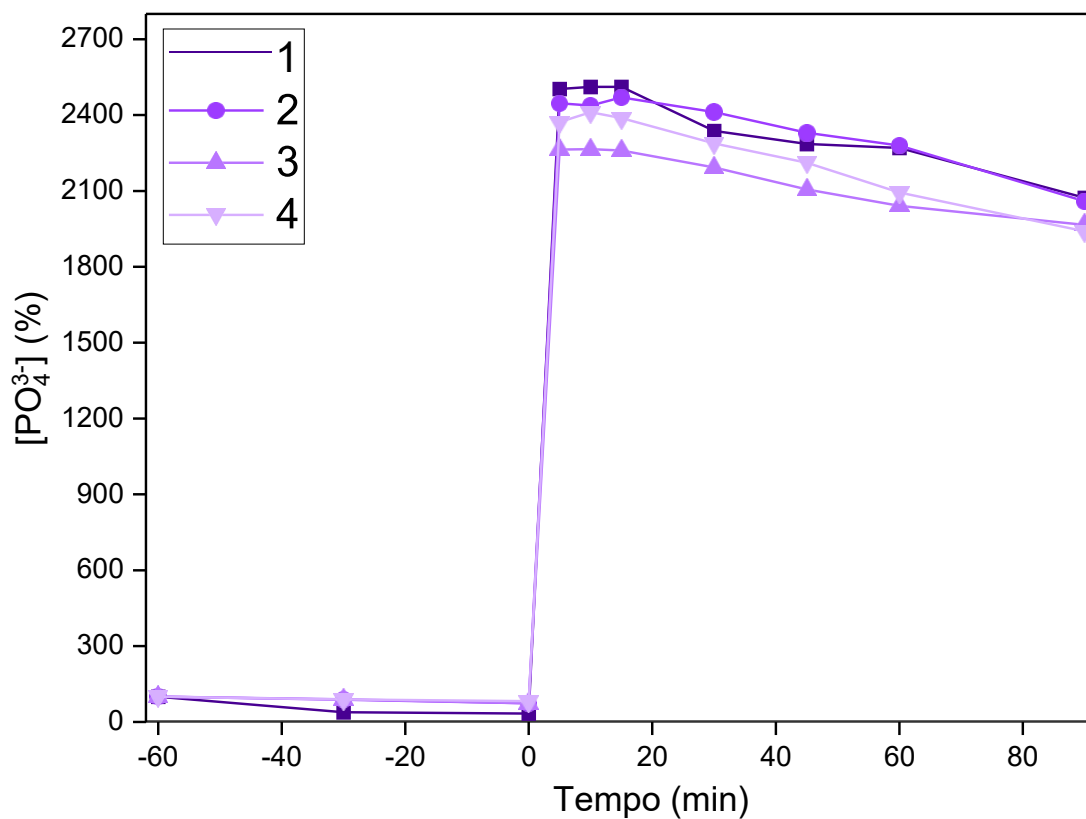


Figura 62 – Testes fotocatalíticos de reciclabilidade conduzidos sob radiação visível com a amostra C ($NiFe_2O_4@TiO_2$), [fotocatalisador] = $0,5 \text{ g L}^{-1}$, [glifosato] = 25 mg L^{-1} e $[H_2O_2] = 20 \text{ mmol L}^{-1}$. Fonte: autoria própria

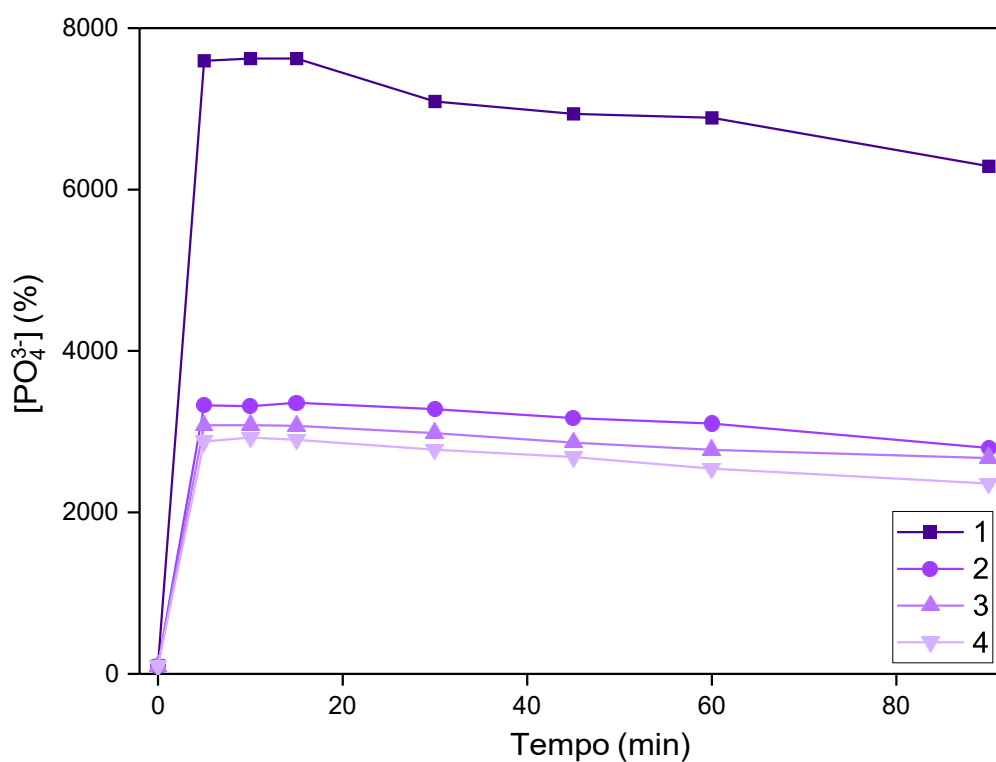


Figura 63 – Testes fotocatalíticos de reciclabilidade conduzidos sob radiação visível com a amostra C ($NiFe_2O_4@TiO_2$), [fotocatalisador] = $0,5 \text{ g L}^{-1}$, [glifosato] = 25 mg L^{-1} e $[H_2O_2] = 20 \text{ mmol L}^{-1}$, considerando-se que a $[PO_4^{3-}]$ no tempo zero é igual a 100%. Fonte: autoria própria

6 CONCLUSÃO

O método de Pechini adaptado foi eficiente na síntese dos óxidos simples e das estruturas *core@shell* NiFe₂O₄@TiO₂. Para a ferrita de níquel, foram identificadas as fases NiFe₂O₄, α-Fe₂O₃ e NiO; para o TiO₂, os polimorfos anatase e rutilo. Já para as amostras *core@shell*, as cinco fases foram identificadas, sendo que no *core*, a fase majoritária foi a NiFe₂O₄ e no *shell*, o polimorfo rutilo. Verificou-se que a dopagem do TiO₂ com Fe e a associação com a NiFe₂O₄ promoveu a formação da fase rutilo no *shell*.

Pelas análises de FTIR foi possível identificar bandas que comprovam a existência de íons Fe³⁺ em sítios tetraédricos, e íons Fe³⁺ e Ni²⁺ em sítios octaédricos, comprovando a formação de uma estrutura do tipo espinélio invertido.

A partir dos dados obtidos pela técnica de MEV-EDS, percebeu-se que, nas estruturas *core@shell*, o recobrimento da NiFe₂O₄ pelo TiO₂ não ocorreu de forma homogênea nas regiões analisadas, porém, os mapas de distribuição dos elementos mostraram que a superfície de cada amostra apresentou elevada quantidade de titânio. Para os óxidos simples, NiFe₂O₄ e TiO₂, os átomos estavam distribuídos de forma homogênea na superfície do material.

A associação entre a NiFe₂O₄ e o TiO₂ proporcionou melhor desempenho fotocatalítico em comparação com os óxidos separados, constatação que pode ser explicada por meio dos resultados obtidos por meio da técnica de fotoluminescência, que revelaram que a associação dos materiais, formando um compósito magnético, resultou em uma diminuição da taxa de recombinação dos pares elétron-lacuna, o que melhora, de fato, o desempenho fotocatalítico. O fotocatalisador que apresentou o melhor desempenho na reação de degradação fotocatalítica do glifosato em meio aquoso foi a amostra NiFe₂O₄@TiO₂. Verificou-se que a inserção de Fe na rede cristalina do TiO₂ ocasionou um efeito inesperado, aumentando a taxa de recombinação dos pares elétrons/lacunas e, conseqüentemente, diminuído o potencial fotocatalítico do material.

A adição de H₂O₂ ao sistema reacional desempenhou um papel muito importante na degradação fotocatalítica do glifosato, o que pode ser explicado pelo fato de o H₂O₂ ser um composto sequestrador de elétrons, reduzindo, dessa forma, a recombinação dessas cargas negativas com as lacunas positivas e aumentando a formação de radicais hidroxila, o que melhora o desempenho catalítico.

7 TRABALHOS FUTUROS

Como mencionado anteriormente, é possível que os íons fosfato liberados durante a mineralização do glifosato estejam formando novas ligações e novas substâncias. Recomenda-se, para trabalhos futuros, a utilização de técnicas capazes de identificar os metabólitos da reação de degradação fotocatalítica do glifosato, como Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (CLAE), entre outras. Dessa forma, poder-se-ia compreender a rota de degradação do herbicida, e como o H_2O_2 pode atuar nesse sistema.

Sugere-se também buscar compreender por que a associação do $NiFe_2O_4$ com o TiO_2 favoreceu a formação do polimorfo rutilo no *shell* TiO_2 visto que não foram encontradas informações na literatura referentes a esse comportamento.

A dopagem com ferro, mesmo em concentrações diminutas não se mostrou eficiente para a degradação fotocatalítica do glifosato. Sugere-se, pois, focar os estudos sobre a influência das condições de síntese (temperatura de calcinação, razão mássica *shell/core*, entre outras) da heterojunção $NiFe_2O_4@TiO_2$ sobre a degradação fotocatalítica do glifosato em meio aquoso.

Outro estudo que deve ser conduzido é referente à avaliação do teor ótimo de H_2O_2 a ser adicionado ao meio reacional visto que concentrações elevadas podem resultar em H_2O_2 residual, que pode configurar um problema do ponto de vista ambiental uma vez que esse composto químico pode afetar a vida dos seres aquáticos.

Análises de caracterização adicionais das heterojunções como espectroscopia de reflectância difusa na região do UV-Vis (DRS UV-Vis) para determinação da energia de *band gap*; microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução (HRTEM) para a compreensão do arranjo das diferentes fases cristalinas; fisissorção de N_2 a 77K para inferência das propriedades texturais (área específica, volume de poros e distribuição de volume de poros); espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS) para avaliação da química superficial, entre outras devem ser conduzidas de forma a se obter maiores informações acerca das estruturas *core@shell* $NiFe_2O_4@TiO_2$ e, dessa forma, poder expandir o entendimento no que tange à influência das características da heterojunções sobre o desempenho fotocatalítico na reação de degradação do glifosato.

REFERÊNCIAS

AHMARUZZAMAN, M.; LAXMI GAYATRI, S. Batch adsorption of 4-nitrophenol by acid activated jute stick char: Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies. **Chemical Engineering Journal**, [s. l.], v. 158, n. 2, p. 173–180, 2010. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.cej.2009.12.027>. Acesso em: 8 out. 2020.

AL-FAHDI, Thuraya *et al.* Visible light active CdS@TiO₂ core-shell nanostructures for the photodegradation of chlorophenols. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, [s. l.], v. 374, p. 75–83, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2019.01.019>. Acesso em: 8 out. 2020.

ALULEMA-PULLUPAXI, Paulina *et al.* Photoelectrocatalytic degradation of glyphosate on titanium dioxide synthesized by sol-gel/spin-coating on boron doped diamond (TiO₂/BDD) as a photoanode. **Chemosphere**, [s. l.], v. 278, p. 130488, 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/J.CHEMOSPHERE.2021.130488>. Acesso em: 8 nov. 2021.

AMARANTE JUNIOR, Ozelito Possidônio de *et al.* Glifosato: propriedades, toxicidade, usos e legislação. **Química Nova**, [s. l.], v. 25, n. 4, p. 589–593, 2002. Disponível em: <https://doi.org/10.1590/S0100-40422002000400014>. Acesso em: 23 abr. 2020.

AMULYA, M.A. Shilpa *et al.* Sonochemical synthesis of NiFe₂O₄ nanoparticles: Characterization and their photocatalytic and electrochemical applications. **Applied Surface Science Advances**, [s. l.], v. 1, p. 100023, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.apsadv.2020.100023>. Acesso em: 14 nov. 2021.

ANTONIO, Selma Gutierrez. **Aplicação do Método de Rietveld em caracterização estrutural e nanoestrutural do espinélio Ni_{1-d}Co_dFe₂O₄ preparado por Reação de Combustão**. Dissertação de mestrado - Programa de Pós-Graduação Institucional em Ciência e Tecnologia de Materiais. 1–102 f. 2006. UNESP - Araraquara, [s. l.], 2006. Acesso em: 23 abr. 2020.

ANVISA. **Processo nº 25351.056754/2013-17**. Disponível em: <http://portal.anvisa.gov.br/documents/111215/117833/Nota+t%C3%A9cnica+23+de+2018+-+Glifosato/faac89d6-d8b6-4d8c-8460-90889819aaf7>. Acesso em: 05 mai. 2020.

APHA. Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. 21^a ed. Washington: American Public Health Association. 1082 p. **Standard Methods**, [s. l.], 2005. p. 541. Disponível em: <https://doi.org/ISBN 9780875532356>. Acesso em: 01 set.

2021.

ARANHA, Carolina Fernandes; RIBEIRO, Marcos Aurélio. Remoção de Glifosato utilizando ozonização fotocatalítica com TiO₂. Monografia - Curso de Graduação em Engenharia Ambiental e Sanitária da Universidade Federal de Goiás. Goiânia, 2016. Acesso em: 23 abr. 2020.

ATTIA, Abbas J.; KADHIM, Salih H.; HUSSEIN, Falah H. Photocatalytic Degradation of Textile Dyeing Wastewater Using Titanium Dioxide and Zinc Oxide. **E-Journal of Chemistry**, [s. l.], v. 5, n. 2, p. 219–223, 2008. Disponível em: <https://doi.org/10.1155/2008/876498>. Acesso em: 23 abr. 2020.

BAHNEMANN, Detlef; BOCKELMANN, Dirk; GOSLICH, Roland. Mechanistic studies of water detoxification in illuminated TiO₂ suspensions. **Solar Energy Materials**, [s. l.], v. 24, n. 1–4, p. 564–583, 1991. Disponível em: [https://doi.org/10.1016/0165-1633\(91\)90091-X](https://doi.org/10.1016/0165-1633(91)90091-X). Acesso em: 7 nov. 2021.

BALAJI, S. *et al.* Combustion synthesis and characterization of Sn⁴⁺ substituted nanocrystalline NiFe₂O₄. **Materials Science and Engineering: B**, [s. l.], v. 119, n. 2, p. 119–124, 2005. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.mseb.2005.01.021>. Acesso em: 6 out. 2020.

BINDRA NARANG, Sukhleen; PUBBY, Kunal. Nickel Spinel Ferrites: A Review. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, [s. l.], p. 167163, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2020.167163>. Acesso em: 20 out. 2020

BORGES, Giulia Caroline de Cristo. **HETEROESTRUTURAS MAGNÉTICAS DE NiFe₂O₄ E TiO₂ PARA DESCONTAMINAÇÃO FOTOCATALÍTICA DE ARSÊNIO EM MEIO AQUOSO**. 1–143 f. 2020. [s. l.] Dissertação - Programa de Pós-graduação em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos da Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Pato Branco, 2020. Acesso em: 01 nov. 2021.

BORGES, Karen Araújo. **Avaliação das variáveis de síntese que afetam significativamente a atividade fotocatalítica do TiO₂ dopado com nitrogênio**. 1–103 f. 2015. Tese - Programa de Pós-Graduação em Química. Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia - MG, 2015. Acesso em: 07 ago. 2020.

CALLISTER JR, William D.; RETHWISCH, David G. **Ciência e Engenharia de Materiais - Uma Introdução**. 9ªed. ISBN: 978-1-118-32457-8 [S. l.: s. n.], 2014.

CAMPAÑA, Hebe *et al.* Births prevalence of 27 selected congenital anomalies in 7 geographic regions of Argentina. **Archivos Argentinos de Pediatría**, [s. l.], v. 108, n. 5, p. 409–417, 2010. Disponível em: <https://doi.org/10.1590/S0325-00752010000500006>. Acesso em: 12 ago. 2020.

CASBEER, Erik; SHARMA, Virender K.; LI, Xiang-Zhong. Synthesis and photocatalytic activity of ferrites under visible light: A review. **Separation and Purification Technology**, [s. l.], v. 87, p. 1–14, 2012. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2011.11.034>. Acesso em: 24 abr. 2020.

CRIŞAN, Maria *et al.* Iron doped TiO₂ films and their photoactivity in nitrobenzene removal from water. **Applied Surface Science**, [s. l.], v. 455, n. February, p. 201–215, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2018.05.124>. Acesso em: 24 abr. 2020.

DA SILVA, Marcelo Dutra; PERALBA, Maria Do Carmo Ruaro; MATTOS, Maria Laura Turino. Determinação de glifosato e ácido aminometilfosfônico em águas superficiais do Arroio Passo do Pilão. **Pesticidas: Revista de Ecotoxicologia e Meio Ambiente**, [s. l.], v. 13, 2003. Disponível em: <https://doi.org/10.5380/pes.v13i0.3161>. Acesso em: 24 abr. 2020.

DE CARVALHO, Gustavo Senra Gonçalves *et al.* Nb₂O₅ supported in mixed oxides catalyzed mineralization process of methylene blue. **Heliyon**, [s. l.], v. 6, n. 6, p. e04128, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2020.e04128>. Acesso em: 25 set. 2020.

DE SOUZA, Tomaz Alves *et al.* Study of recovery and stability of derivatized glyphosate and AMPA in soil using national resins. **Química Nova**, [s. l.], v. 29, n. 6, p. 1372–1376, 2006. Disponível em: <https://doi.org/10.1590/s0100-40422006000600037>. Acesso em: 15 set. 2020.

DOMÍNGUEZ-ARVIZU, J.L. *et al.* Optical properties determination of NiFe₂O₄ nanoparticles and their photocatalytic evaluation towards hydrogen production. **International Journal of Hydrogen Energy**, [s. l.], v. 42, n. 51, p. 30242–30248, 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2017.09.180>. Acesso em: 11 nov. 2021.

DU, Quanchao *et al.* Core-shell structured TiO₂@In₂O₃ for highly active visible-light photocatalysis. **Chemical Physics Letters**, [s. l.], v. 714, p. 208–212, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.cplett.2018.11.004>. Acesso em: 8 out. 2020.

DUAN, Zongfan *et al.* Micro-patterned NiFe₂O₄/Fe–TiO₂ composite films: Fabrication, hydrophilicity and application in visible-light-driven photocatalysis. **Ceramics International**, [s. l.], 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2020.07.185>. Acesso em: 25 set. 2020.

ERIKSSON, Mikael *et al.* Pesticide exposure as risk factor for non-Hodgkin lymphoma including histopathological subgroup analysis. **International Journal of Cancer**, [s. l.], v. 123, n. 7, p. 1657–1663, 2008. Disponível em: <https://doi.org/10.1002/ijc.23589>. Acesso em: 12 ago. 2020.

FENG, Dan; SORIC, Audrey; BOUTIN, Olivier. Treatment technologies and degradation pathways of glyphosate: A critical review. **Science of The Total Environment**, [s. l.], v. 742, p. 140559, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.140559>. Acesso em: 12 ago. 2020.

FENG, Zhenjie *et al.* Method of artificial intelligence algorithm to improve the automation level of Rietveld refinement. **Computational Materials Science**, [s. l.], v. 156, p. 310–314, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.commatsci.2018.10.006>. Acesso em: 23 maio 2020.

FIGUEIREDO, Mariele; SANTOS, Eliane Pereira dos; SCHMACHTENBERG, Natana. PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS: FUNDAMENTOS E APLICAÇÃO AMBIENTAL. **Revista Eletrônica em Gestão, Educação e Tecnologia Ambiental**, [s. l.], v. 18, n. 1, p. 79–91, 2014. Disponível em: <https://doi.org/10.5902/2236117010662>. Acesso em: 6 maio 2020.

FREIRE, Renato Sanches *et al.* Novas tendências para o tratamento de resíduos industriais contendo espécies organocloradas. **Química Nova**, [s. l.], v. 23, n. 4, p. 504–511, 2000. Disponível em: <https://doi.org/10.1590/S0100-40422000000400013>. Acesso em: 27 set. 2020.

FRIÁK, Martin; SCHINDLMAYR, Arno; SCHEFFLER, Matthias. Ab initio study of the half-metal to metal transition in strained magnetite. **New Journal of Physics**, [s. l.], v. 9, n. 5, p. 5, 2007. Disponível em: <https://doi.org/10.1088/1367-2630/9/1/005>. Acesso em: 13 ago. 2020.

FU, Yongsheng *et al.* Graphene-supported nickel ferrite: A magnetically separable photocatalyst with high activity under visible light. **AIChE Journal**, [s. l.], v. 58, n. 11, p. 3298–3305, 2012. Disponível em: <https://doi.org/10.1002/aic.13716>. Acesso em: 6 out. 2020.

GALLART, Mathieu *et al.* Temperature dependent photoluminescence of anatase and rutile TiO₂ single crystals: Polaron and self-trapped exciton formation. **Journal of Applied Physics**, [s. l.], v. 124, n. 13, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1063/1.5043144>. Acesso em: 17 nov. 2021.

GALVÃO, Sheila Bernhard. **Obtenção de nanopartículas de hexaferrita de bário pelo método Pechini**. 2010. Dissertação - Programa de Pós- Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais. Universidade Federal do Rio Grande do Norte, [s. l.], 2010. Acesso em: 25 mai. 2020.

GARCIA-MUÑOZ, Patricia *et al.* Reaction pathways, kinetics and toxicity assessment during the photocatalytic degradation of glyphosate and myclobutanil pesticides: Influence of the aqueous matrix. **Chemical Engineering Journal**, [s. l.], v. 384, p. 123315, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.123315>. Acesso em: 8 nov. 2021.

GAUR, Himanshu; BHARGAVA, Anamika. Glyphosate induces toxicity and modulates calcium and NO signaling in zebrafish embryos. **Biochemical and Biophysical Research Communications**, [s. l.], v. 513, n. 4, p. 1070–1075, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.bbrc.2019.04.074>. Acesso em: 25 mai. 2020.

GHAFERI, Z.; SHARAFI, S.; BAHROLOLOOM, M.E. Effect of current density and bath composition on crystalline structure and magnetic properties of electrodeposited FeCoW alloy. **Applied Surface Science**, [s. l.], v. 355, p. 766–773, 2015. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2015.07.083>. Acesso em: 1 dez. 2021.

GUL, Simab *et al.* Al-substituted zinc spinel ferrite nanoparticles: Preparation and evaluation of structural, electrical, magnetic and photocatalytic properties. **Ceramics International**, [s. l.], v. 46, n. 9, p. 14195–14205, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2020.02.228>. Acesso em: 27 set. 2020.

GUO, Qing *et al.* Fundamentals of TiO₂ Photocatalysis: Concepts, Mechanisms, and Challenges. **Advanced Materials**, [s. l.], v. 31, n. 50, p. 1–26, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1002/adma.201901997>. Acesso em: 25 mai. 2020.

GUPTA, Vinod Kumar *et al.* Synthesis and characterization of MnO₂/NiO nanocomposites for photocatalysis of tetracycline antibiotic and modification with guanidine for carriers of Caffeic acid phenethyl ester-an anticancer drug. **Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology**, [s. l.], v. 174, p. 235–242, 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jphotobiol.2017.08.006>. Acesso em: 27 set. 2020.

GUYTON, Kathryn Z. *et al.* Carcinogenicity of tetrachlorvinphos, parathion, malathion, diazinon, and glyphosate. **The Lancet Oncology**, [s. l.], v. 16, n. 5, p. 490–491, 2015. Disponível em: [https://doi.org/10.1016/S1470-2045\(15\)70134-8](https://doi.org/10.1016/S1470-2045(15)70134-8). Acesso em: 25 ago. 2020.

HAIDER, Adawiya *et al.* Synthesis and photocatalytic activity for TiO₂ nanoparticles as air purification. **MATEC Web of Conferences**, [s. l.], v. 162, p. 05006, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1051/mateconf/201816205006>. Acesso em: 25 ago. 2020.

HAN, Fang *et al.* Tailored titanium dioxide photocatalysts for the degradation of organic dyes in wastewater treatment: A review. **Applied Catalysis A: General**, [s. l.], v. 359, n. 1–2, p. 25–40, 2009. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2009.02.043>. Acesso em: 25 ago. 2020.

HANAOR, Dorian A. H.; SORRELL, Charles C. Review of the anatase to rutile phase transformation. **Journal of Materials Science**, [s. l.], v. 46, n. 4, p. 855–874, 2011. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/s10853-010-5113-0>. Acesso em: 29 set. 2020.

HASS CAETANO LACERDA, Elenice *et al.* Bentonite clay modified with Nb₂O₅: An efficient and reused photocatalyst for the degradation of reactive textile dye. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, [s. l.], v. 388, p. 112084, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2019.112084>. Acesso em: 25 set. 2020.

HE, Zuming *et al.* Fabrication of magnetically separable NiFe₂O₄/Bi₂₄O₃₁Br₁₀ nanocomposites and excellent photocatalytic performance under visible light irradiation. **Optical Materials**, [s. l.], v. 88, n. September 2018, p. 195–203, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2018.11.025>. Acesso em: 25 set. 2020.

HOFFMANN, Michael R. *et al.* Environmental Applications of Semiconductor Photocatalysis. **Chemical Reviews**, [s. l.], v. 95, n. 1, p. 69–96, 1995. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/cr00033a004>. Acesso em: 25 set. 2020.

IARC. **IARC Monograph on Glyphosate – IARC**. [S. l.], 2015. Disponível em: <https://www.iarc.fr/featured-news/media-centre-iarc-news-glyphosate/>. Acesso em: 12 out. 2020. Acesso em: 20 mai. 2020.

JÖNSSON, Jörgen; CAMM, Rob; HALL, Tom. Removal and degradation of glyphosate in water treatment: a review. **Journal of Water Supply: Research and Technology-Aqua**, [s. l.], v. 62, n. 7, p. 395–408, 2013. Disponível em:

<https://doi.org/10.2166/aqua.2013.080>. Acesso em: 15 set. 2020.

KANDIEL, Tarek A. *et al.* Tailored Titanium Dioxide Nanomaterials: Anatase Nanoparticles and Brookite Nanorods as Highly Active Photocatalysts. **Chemistry of Materials**, [s. l.], v. 22, n. 6, p. 2050–2060, 2010. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/cm903472p>. Acesso em: 25 set. 2020.

KARMAKAR, Subrata *et al.* Construction of core@shell nanostructured NiFe₂O₄@TiO₂ ferrite NAND logic gate using fluorescence quenching mechanism for TiO₂ sensing. **Journal of Alloys and Compounds**, [s. l.], v. 765, p. 527–537, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.06.100>. Acesso em: 25 set. 2020.

KEFENI, Kebede K.; MSAGATI, Titus A.M.; MAMBA, Bhekhe B. Ferrite nanoparticles: Synthesis, characterisation and applications in electronic device. **Materials Science and Engineering: B**, [s. l.], v. 215, p. 37–55, 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.mseb.2016.11.002>. Acesso em: 25 set. 2020.

KHAN, Ayaz Arif *et al.* Influence of preparation method on structural, optical and magnetic properties of nickel ferrite nanoparticles. **Materials Science-Poland**, [s. l.], v. 35, n. 1, p. 58–65, 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.1515/msp-2017-0006>. Acesso em: 25 set. 2020.

KHAN, Hayat; SWATI, Imran Khan. Fe³⁺-doped Anatase TiO₂ with d–d Transition, Oxygen Vacancies and Ti³⁺ Centers: Synthesis, Characterization, UV–vis Photocatalytic and Mechanistic Studies. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, [s. l.], v. 55, n. 23, p. 6619–6633, 2016. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.6b01104>. Acesso em: 2 out. 2020.

KIM, Hyun Soo *et al.* Synthesis of magnetically separable core@shell structured NiFe₂O₄@TiO₂ nanomaterial and its use for photocatalytic hydrogen production by methanol/water splitting. **Chemical Engineering Journal**, [s. l.], v. 243, p. 272–279, 2014. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.cej.2013.12.046>

KOMARAIHAH, Durgam *et al.* Structural, optical and photoluminescence studies of sol-gel synthesized pure and iron doped TiO₂ photocatalysts. **Ceramics International**, [s. l.], v. 45, n. 18, p. 25060–25068, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2019.03.170>. Acesso em: 2 out. 2020.

KUSMAHETININGSIH, Nining; SAWITRI, Dyah. Application of TiO₂ for Self Cleaning in Water Based Paint with Polyethylene Glycol (PEG) as Dispersant. [s. l.], 2012. Acesso em: 2 out. 2020.

LARSON, Allen C; VON DREELE, Robert B. **LAUR 86-748 © GENERAL STRUCTURE ANALYSIS SYSTEM (GSAS)**. Los Alamos: National Laboratory: [s. n.], 2001.

LAVILLE, Nathalie *et al.* Modulation of aromatase activity and mRNA by various selected pesticides in the human choriocarcinoma JEG-3 cell line. **Toxicology**, [s. l.], v. 228, n. 1, p. 98–108, 2006. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.tox.2006.08.021>. Acesso em: 2 abr. 2020.

LAZZERI, Michele; VITTADINI, Andrea; SELONI, Annabella. Structure and energetics of stoichiometric anatase surfaces. **Physical Review B**, [s. l.], v. 63, n. 15, p. 155409, 2001. Disponível em: <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.63.155409>. Acesso em: 2 out. 2021.

LI, Cong Ju *et al.* A novel magnetically separable TiO₂/CoFe₂O₄ nanofiber with high photocatalytic activity under UV-vis light. **Materials Research Bulletin**, [s. l.], v. 47, n. 2, p. 333–337, 2012. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2011.11.012>. Acesso em: 13 ago. 2020.

LI, Jingxuan *et al.* Synthesis of (La + Nb) co-doped TiO₂ rutile nanoparticles and dielectric properties of their derived ceramics composed of submicron-sized grains. **Ceramics International**, [s. l.], v. 47, n. 7, p. 8859–8867, 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2020.12.007>. Acesso em: 11 nov. 2021.

LI, Yuzhen *et al.* Z-scheme BiVO₄/g-C₃N₄ heterojunction: an efficient, stable and heterogeneous catalyst with highly enhanced photocatalytic activity towards Malachite Green assisted by H₂O₂ under visible light. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, [s. l.], v. 618, p. 126445, 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2021.126445>. Acesso em: 7 nov. 2021.

LIMA, Francisco Marcone *et al.* Nanostructured titanium dioxide average size from alternative analysis of Scherrer's Equation. **Matéria (Rio de Janeiro)**, [s. l.], v. 23, n. 1, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1590/s1517-707620170001.0301>. Acesso em: 2 nov. 2021.

LINLEY, Stuart; LESHUK, Timothy; GU, Frank X. Magnetically Separable Water Treatment Technologies and their Role in Future Advanced Water Treatment: A Patent Review. **CLEAN - Soil, Air, Water**, [s. l.], v. 41, n. 12, p. 1152–1156, 2013. Disponível em: <https://doi.org/10.1002/clen.201100261>. Acesso em: 20 maio 2020.

LIU, Xian-ming; GAO, Wen-Liang. Preparation and Magnetic Properties of NiFe₂O₄ Nanoparticles by Modified Pechini Method. **Materials and Manufacturing Processes**, [s. l.], v. 27, n. 9, p. 905–909, 2012. Disponível em: <https://doi.org/10.1080/10426914.2011.610082>. Acesso em: 11 nov. 2021.

LIVANI, Milad Jamal; GHORBANI, Mohsen; MEHDIPOUR, Hassan. Preparation of an activated carbon from hazelnut shells and its hybrids with magnetic NiFe₂O₄ nanoparticles. **New Carbon Materials**, [s. l.], v. 33, n. 6, p. 578–586, 2018. Disponível em: [https://doi.org/10.1016/S1872-5805\(18\)60358-0](https://doi.org/10.1016/S1872-5805(18)60358-0). Acesso em: 11 nov. 2021.

LONDRES, Flavia. **AGROTÓXICOS NO BRASIL um guia para ação em defesa da vida**. 1ªed. Rio de Janeiro: AS-PTA, RBJA, 2011. Acesso em: 2 mai. 2020.

LU, Ya-bo *et al.* A novel preparation of GO/NiFe₂O₄/TiO₂ nanorod arrays with enhanced photocatalytic activity for removing unsymmetrical dimethylhydrazine from water. **Materials Science in Semiconductor Processing**, [s. l.], v. 121, n. April 2020, p. 105448, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.mssp.2020.105448>. Acesso em: 2 out. 2021.

MACHADO, Filype Soares. **Análise de espectroscopia de fotoluminescência de nanotubos de carbono em filmes de sílica e em solução de NaDDBS**. Dissertação - Universidade Federal de Minas Gerais. 112 f. 2010. [s. l.], 2010. Acesso em: 2 set. 2021.

MANA, Revathi; RAGURAM, T.; RAJNI, K.S. Physical Properties of Nickel Ferrite Nanoparticles at different annealing temperature Prepared by Sol-Gel Technique. **Materials Today: Proceedings**, [s. l.], v. 18, p. 1753–1759, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2019.05.274>. Acesso em: 2 out. 2021.

MATHEW, Daliya S.; JUANG, Ruey-Shin. An overview of the structure and magnetism of spinel ferrite nanoparticles and their synthesis in microemulsions. **Chemical Engineering Journal**, [s. l.], v. 129, n. 1–3, p. 51–65, 2007. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.cej.2006.11.001>. Acesso em: 22 maio 2020.

MENDIOLA-ALVAREZ, Sandra Yadira *et al.* Comparison of photocatalytic activity of αFe₂O₃-TiO₂/P on the removal of pollutants on liquid and gaseous phase. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, [s. l.], v. 9, n. 1, p. 104828, 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jece.2020.104828>. Acesso em: 15 nov. 2021.

MILHOMEM, Karoline Pinto. **Estudo do bagaço de cevada e da palha de milho como materiais adsorventes alternativos para remoção do agrotóxico carbaril**

de meio aquoso contaminado. 107 f. 2018. - Dissertação - PPG em Química, Universidade Federal de Goiás, [s. l.], 2018. Acesso em: 2 out. 2021.

MOTA, Edmar Viana. **Análise quantitativa e refinamento de estruturas cristalinas pelo método de Rietveld para minerais presentes em solo argiloso e suas frações.** 2008. - Dissertação de Mestrado, UENF, Campos dos Goytacazes, RJ, Brasil., [s. l.], 2008. Disponível em: [http://ead.uenf.br/moodle/pluginfile.php/9406/mod_resource/content/1/versao final.pdf](http://ead.uenf.br/moodle/pluginfile.php/9406/mod_resource/content/1/versao_final.pdf). Acesso em: 2 set. 2021.

MOURA, Emerson Eduardo Silva de. **Determinação da toxicidade aguda e caracterização de risco ambiental do herbicida Roundup (Glifosato) sobre três espécies de peixes.** 58 f. 2009. Dissertação (Mestrado em Bioecologia Aquática) - Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2009. Disponível em: <http://www.novapdf.com>. Acesso em: 1 jul. 2020.

NAGARAJA, P.; BHASKARA, B. L. Sensitive spectrophotometric assessment of carbofuran using dapson as a new chromogenic reagent in formulations and environmental samples. **Eclética Química**, [s. l.], v. 31, n. 4, p. 43–48, 2006. Disponível em: <https://doi.org/10.1590/S0100-46702006000400006>. Acesso em: 2 set. 2020.

NERIS, A.M. *et al.* Photocatalytic evaluation of the magnetic core@shell system (Co,Mn)Fe₂O₄@TiO₂ obtained by the modified Pechini method. **Materials Science and Engineering: B**, [s. l.], v. 229, n. August 2017, p. 218–226, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.mseb.2017.12.029>. Acesso em: 2 set. 2021

NETO, Sidney de Aquino. **Degradação do herbicida glifosato e suas formulações comerciais: uma comparação entre processos eletroquímicos.** 119 f. 2009. - Dissertação de Mestrado - Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto. Universidade de São Paulo, [s. l.], 2009. Acesso em: 2 mai. 2020.

NODARI, Rubens Onofre; HESS, Sônia Corina. Campeão de vendas, cientificamente o Glifosato é um agrotóxico perigoso. **Extensio: Revista Eletrônica de Extensão**, [s. l.], v. 17, n. 35, p. 2–18, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.5007/1807-0221.2020v17n35p2>. Acesso em: 2 mai. 2020.

NOGUEIRA, Raquel F. Pupo *et al.* Fundamentos e aplicações ambientais dos processos fenton e foto-fenton. **Química Nova**, [s. l.], v. 30, n. 2, p. 400–408, 2007. Disponível em: <https://doi.org/10.1590/S0100-40422007000200030>. Acesso em: 21 set. 2020.

PACHECO, M J *et al.* Degradation of phenols using boron-doped diamond electrodes: A method for quantifying the extent of combustion. **Electrochimica Acta**, [s. l.], v. 53, p. 629–636, 2007. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2007.07.024>. Acesso em: 2 ago. 2021.

PATIL, Santosh S. *et al.* Magnetically separable $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{NiFe}_2\text{O}_4$ composites with enhanced photocatalytic activity. **Dalton Transactions**, [s. l.], v. 44, n. 47, p. 20426–20434, 2015. Disponível em: <https://doi.org/10.1039/C5DT03173G>. Acesso em: 6 out. 2020.

PECHINI, Maggio P. **METHOD OF PREPARING IDEAD AND ALKALINE EARTH TITANATES AND NIOBATES AND COATING METHOD USING THE SAME**. number 3330697. Concessão: 26 ago. 1963.

PIGNATI, Wanderlei Antonio *et al.* Distribuição espacial do uso de agrotóxicos no Brasil: uma ferramenta para a Vigilância em Saúde. **Ciência & Saúde Coletiva**, [s. l.], v. 22, n. 10, p. 3281–3293, 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.1590/1413-812320172210.17742017>. Acesso em: 5 maio 2020.

PUTVINSKIS, RODRIGO. **Estudo do composto supercondutor Hg , Re-1223 por difratometria de raios X , com a aplicação do método de RIETVELD** . 75 f. 2008. Dissertação de Mestrado, IPEN, São Paulo, SP, Brasil, [s. l.], 2008. Disponível em: <https://teses.usp.br/teses/disponiveis/85/85134/tde-20082009-192108/publico/RodrigoPutvinskis.pdf>. Acesso em: 2 mai. 2020.

QI, Guisheng *et al.* Preparation of CoFe_2O_4 nanoparticles based on high-gravity technology and application for the removal of lead. **Chemical Engineering Research and Design**, [s. l.], v. 147, p. 520–528, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.cherd.2019.05.047>. Acesso em: 23 maio 2020.

QIU, Shengnan *et al.* Toxic effects of glyphosate on intestinal morphology, antioxidant capacity and barrier function in weaned piglets. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, [s. l.], v. 187, n. October 2019, p. 109846, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2019.109846>. Acesso em: 2 mai. 2020.

RANA, S.; RAWAT, J.; MISRA, R D K. Anti-microbial active composite nanoparticles with magnetic core and photocatalytic shell: $\text{TiO}_2\text{-NiFe}_2\text{O}_4$ biomaterial system. **Acta biomaterialia**, [s. l.], v. 1, n. 6, p. 691–703, 2005. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.actbio.2005.07.007>. Acesso em: 14 nov. 2021.

REDDY, D. Harikishore Kumar; YUN, Yeoung-Sang. Spinel ferrite magnetic

adsorbents: Alternative future materials for water purification? **Coordination Chemistry Reviews**, [s. l.], v. 315, p. 90–111, 2016. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2016.01.012>. Acesso em: 22 maio 2020.

ROCHA, Thiago Lopes *et al.* Proteomic and histopathological response in the gills of *Poecilia reticulata* exposed to glyphosate-based herbicide. **Environmental Toxicology and Pharmacology**, [s. l.], v. 40, n. 1, p. 175–186, 2015. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.etap.2015.04.016>. Acesso em: 2 mai. 2020.

ROMANO, Renata Marino *et al.* Could Glyphosate and Glyphosate-Based Herbicides Be Associated With Increased Thyroid Diseases Worldwide? **Frontiers in Endocrinology**, [s. l.], v. 12, p. 1, 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.3389/fendo.2021.627167>. Acesso em: 14 nov. 2021.

ROSSI, Giacomo *et al.* Charge carrier dynamics and visible light photocatalysis in vanadium-doped TiO₂ nanoparticles. **Applied Catalysis B: Environmental**, [s. l.], v. 237, p. 603–612, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2018.06.011>. Acesso em: 14 set. 2021.

ROY, Nicole M.; CARNEIRO, Bruno; OCHS, Jeremy. Glyphosate induces neurotoxicity in zebrafish. **Environmental Toxicology and Pharmacology**, [s. l.], v. 42, p. 45–54, 2016. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.etap.2016.01.003>. Acesso em: 2 mai. 2020.

SANTOS, R. L. P. *et al.* Difração de raios X e refinamento por Rietveld de ferritas Mn_{0,65}Zn_{0,35}Fe₂O₄ sintetizadas por reação de combustão. **Revista Eletrônica de Materiais e Processos**, [s. l.], v. 6, n. 3, p. 145–150, 2011. Acesso em: 2 mai. 2021.

SAYYAR, Zahra; AKBAR BABALUO, Ali; SHAHROUZI, Javad Rahbar. Kinetic study of formic acid degradation by Fe³⁺ doped TiO₂ self-cleaning nanostructure surfaces prepared by cold spray. **Applied Surface Science**, [s. l.], v. 335, p. 1–10, 2015. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2015.01.014>. Acesso em: 2 jul. 2021.

SHOKRI, Aref. Using NiFe₂O₄ as a nano photocatalyst for degradation of polyvinyl alcohol in synthetic wastewater. **Environmental Challenges**, [s. l.], v. 5, p. 100332, 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.envc.2021.100332>. Acesso em: 15 nov. 2021.

SILVA, Andressa Kuhnen *et al.* Glifosato: um problema da ciência e da tecnologia para a sociedade. **Indagatio Didactica**, [s. l.], v. 11, n. n.º2, p. 77–92, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.34624/id.v11i2.5881>. Acesso em: 23 mai. 2020.

SOSO, Auren Benck *et al.* Chronic exposure to sub-lethal concentration of a glyphosate-based herbicide alters hormone profiles and affects reproduction of female Jundiá (*Rhamdia quelen*). **Environmental Toxicology and Pharmacology**, [s. l.], v. 23, n. 3, p. 308–313, 2007. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.etap.2006.11.008>. Acesso em: 5 maio 2020.

SPADA, Edna R *et al.* Preparation, characterization and application of phase-pure anatase and rutile TiO₂ nanoparticles by new green route. **Journal of Materials Science: Materials in Electronics**, [s. l.], v. 28, n. 22, p. 16932–16938, 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/s10854-017-7613-z>. Acesso em: 18 maio 2020.

SPURR, R. A.; MYERS, Howard. Quantitative Analysis of Anatase-Rutile Mixtures with an X-Ray Diffractometer. **Analytical Chemistry**, [s. l.], v. 29, n. 5, p. 760–762, 1957. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/ac60125a006>. Acesso em: 2 nov. 2021.

SU, Jinyu *et al.* Enhanced visible light photocatalytic performances of few-layer MoS₂@TiO₂ hollow spheres heterostructures. **Materials Research Bulletin**, [s. l.], p. 110936, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2020.110936>. Acesso em: 20 maio 2020.

SU, Te Li; CHIOU, Chyow San; CHEN, Hua Wei. Preparation, photocatalytic activity, and recovery of magnetic photocatalyst for decomposition of benzoic acid. **International Journal of Photoenergy**, [s. l.], v. 2012, 2012. Disponível em: <https://doi.org/10.1155/2012/909678>. Acesso em: 20 maio 2020.

TEIXEIRA, Cláudia Poli De Almeida Barêa; JARDIM, Wilson De Figueiredo. **Processos Oxidativos Avançados: conceitos teóricos**. Campinas, SP. Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP). UNICAMP. vol. 3. [s. n.], 2004.

TONG, Guoxiu *et al.* High-quality elliptical iron glycolate nanosheets: selective synthesis and chemical conversion into Fe_xO_y nanorings, porous nanosheets, and nanochains with enhanced visible-light photocatalytic activity. **Nanoscale**, [s. l.], v. 7, n. 39, p. 16493–16503, 2015. Disponível em: <https://doi.org/10.1039/C5NR03689E>. Acesso em: 13 jul. 2021.

TSUI, Martin T.K.; WANG, Wen-Xiong; CHU, L.M. Influence of glyphosate and its formulation (Roundup®) on the toxicity and bioavailability of metals to *Ceriodaphnia dubia*. **Environmental Pollution**, [s. l.], v. 138, n. 1, p. 59–68, 2005. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2005.02.018>. Acesso em: 18 ago. 2020.

UM DOS PRINCIPAIS INIMIGOS DA NUTRIÇÃO NA ATUALIDADE, O GLIFOSATO,

DEVE TER USO PROIBIDO NO MÉXICO - REVISTA NUTRI ONLINE. [S. l.], 2020. Disponível em: <https://www.revistanutritionline.com/2020/07/20/um-dos-principais-inimigos-da-nutricao-na-Atualidade-o-glifosato-deve-ter-uso-proibido-no-mexico/>. Acesso em: 19 ago. 2020.

VARNAGIRIS, Sarunas *et al.* Black carbon-doped TiO₂ films: Synthesis, characterization and photocatalysis. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, [s. l.], v. 382, n. June, p. 111941, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2019.111941>

VIANNA, Vilson Bedim; TÔRRES, Alexandre Rodrigues; AZEVEDO, Eduardo Bessa. Degradação de corantes ácidos por processos oxidativos avançados usando um reator com disco rotatório de baixa velocidade. **Química Nova**, [s. l.], v. 31, n. 6, p. 1353–1358, 2008. Disponível em: <https://doi.org/10.1590/S0100-40422008000600015>. Acesso em: 25 set. 2020.

VIEIRA, Fagner Ticiano Gomes *et al.* The influence of temperature on the color of TiO₂:Cr pigments. **Materials Research Bulletin**, [s. l.], v. 44, n. 5, p. 1086–1092, 2009. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2008.10.007>. Acesso em: 15 nov. 2021.

WANG, Huanli *et al.* Semiconductor heterojunction photocatalysts: design, construction, and photocatalytic performances. **Chemical Society Reviews**, [s. l.], v. 43, n. 15, p. 5234, 2014. Disponível em: <https://doi.org/10.1039/C4CS00126E>. Acesso em: 25 set. 2020.

WANG, Zeyan *et al.* Progress on extending the light absorption spectra of photocatalysts. **Physical Chemistry Chemical Physics**, [s. l.], v. 16, n. 7, p. 2758, 2014. Disponível em: <https://doi.org/10.1039/c3cp53817f>. Acesso em: 28 set. 2020.

XIE, Lisi *et al.* A novel CeO₂-TiO₂/PANI/NiFe₂O₄ magnetic photocatalyst: Preparation, characterization and photodegradation of tetracycline hydrochloride under visible light. **Journal of Solid State Chemistry**, [s. l.], v. 300, p. 122208, 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2021.122208>. Acesso em: 13 nov. 2021.

XU, Shihong; FENG, Daolun; SHANGGUAN, Wenfeng. Preparations and Photocatalytic Properties of Visible-Light-Active Zinc Ferrite-Doped TiO₂ Photocatalyst. **The Journal of Physical Chemistry C**, [s. l.], v. 113, n. 6, p. 2463–2467, 2009. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/jp806704y>. Acesso em: 19 maio 2020.

YASMINA, Mokhbi *et al.* Treatment Heterogeneous Photocatalysis; Factors Influencing the Photocatalytic Degradation by TiO₂. **Energy Procedia**, [s. l.], v. 50, p. 559–566, 2014. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.egypro.2014.06.068>. Acesso em: 28 set. 2020.

YUSOF, Shahrizad; ISMAIL, Ahmad; ALIAS, Mohamad Shafiq. Effect of glyphosate-based herbicide on early life stages of Java medaka (*Oryzias javanicus*): A potential tropical test fish. **Marine Pollution Bulletin**, [s. l.], v. 85, n. 2, p. 494–498, 2014. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2014.03.022>. Acesso em: 25 set. 2020.

ZALESKA, Adriana. Doped-TiO₂: A Review. **Recent Patents on Engineering**, [s. l.], v. 2, n. 3, p. 157–164, 2008. Disponível em: <https://doi.org/10.2174/187221208786306289>. Acesso em: 20 set. 2020.

ZHANG, Yajie *et al.* Enhanced photocatalytic activity of glyphosate over a combination strategy of GQDs/TNAs heterojunction composites. **Journal of Colloid and Interface Science**, [s. l.], v. 607, p. 607–620, 2022. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2021.08.160>. Acesso em: 8 nov. 2021.

ZHOU, H. D.; GOODENOUGH, J. B. Localized or itinerant TiO₃ electrons in RTiO₃ perovskites. **Journal of Physics: Condensed Matter**, [s. l.], v. 17, n. 46, p. 7395–7406, 2005. Disponível em: <https://doi.org/10.1088/0953-8984/17/46/023>. Acesso em: 8 set. 2021.

ZIARATI SARAVANI, Afshin *et al.* Magnetic TiO₂/NiFe₂O₄/reduced graphene oxide nanocomposite as a recyclable photocatalyst for photocatalytic removal of methylene blue under visible light. **Journal of Alloys and Compounds**, [s. l.], v. 803, p. 291–306, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2019.06.245>. Acesso em: 9 nov. 2021. .Acesso em: 8 set. 2021.