Heterojunções NiFe2O4/TiO2-Fe aplicadas na degradação fotocatalítica de glifosato em meio aquoso

Alberto Jose Maroli Neto1\*, Isadora Roberta Verdi1, Odivaldo Cambraia Alves2, Raquel Dalla Costa da Rocha1, Rodrigo Brackmann1

*1 Departamento de Química, Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR), Via do Conhecimento, Km 01, Fraron, CEP 85503-390, Pato Branco, Paraná, Brasil.*

*2 Departamento de Físico-química, Universidade Federal Fluminense (UFF), Campus do Valonguinho s/n, CEP* *24020-150, Niterói, Rio de Janeiro, Brasil.*

**Resumo/Abstract**

O glifosato é um herbicida amplamente empregado, com potencial de comprometer o solo e o ambiente aquático. Nesse sentido, os Processos Oxidativos Avançados (POAs) e, em particular, a fotocatálise heterogênea, têm sido empregados para a descontaminação desse herbicida do meio aquático. Nesse trabalho, foram sintetizados os óxidos NiFe2O4 e TiO2 (dopado e não dopado com ferro) e as heterojunções desses óxidos (NiFe2O4/TiO2-Fe) com o objetivo de avaliar o seu desempenho fotocatalítico na degradação do glifosato em meio aquoso sob radiação visível. Os óxidos foram caracterizados por difratometria de raios X, espectroscopia de fotoluminescência e medidas magnéticas. A ferrita de níquel apresentou as fases NiFe2O4, Fe2O3 e NiO, enquanto dois polimorfos foram identificados para o TiO2, anatase e rutilo. O recobrimento da NiFe2O4 com TiO2 reduziu as suas características magnéticas, mas por outro lado, melhorou a separação dos pares elétron-lacuna formados durante o processo fotocatalítico, o que possivelmente foi um dos fatores que melhorou o desempenho das heterojunções em relação aos óxidos separados na degradação do glifosato.

*Palavras chave: Fotocatálise heterogênea, ferrita de níquel, dióxido de titânio, herbicida, dopagem.*

Glyphosate is a widely used herbicide with potential to compromise the soil and the aquatic environment. In this sense, Advanced Oxidative Processes (AOPs) and, in particular, heterogeneous photocatalysis, have been used to decontaminate this herbicide from the aquatic environment. In this work, the oxides NiFe2O4 and TiO2 (doped and not doped with iron) and the heterojunctions of these oxides (NiFe2O4/TiO2-Fe) were synthesized in order to evaluate their photocatalytic performance in the degradation of glyphosate in aqueous medium under visible radiation. The oxides were characterized by X-ray diffractometry, photoluminescence spectroscopy and magnetic measurements. Nickel ferrite presented NiFe2O4, Fe2O3 and NiO phases, while two polymorphs were identified for TiO2, anatase and rutile. The coating of NiFe2O4 with TiO2 reduced its magnetic characteristics, but on the other hand, it improved the separation of electron-hole pairs formed during the photocatalytic process, which possibly was one of the factors that improved the performance of heterojunctions in relation to the oxides separated in the degradation of glyphosate.

*Keywords: Heterogeneous photocatalysis, nickel ferrite, titanium dioxide, herbicide, doping.*

## Introdução

O glifosato é considerado, atualmente, um dos principais insumos agrícolas comercializados no Brasil e no mundo, sendo que seu uso intensivo e dos herbicidas à base de glifosato pode comprometer o solo e o ambiente aquático, modificando a integridade dos ecossistemas existentes (1).

O glifosato, de forma molecular C3H8NO5P é um sólido cristalino, com ponto de fusão de 200 ºC, alta solubilidade em água e baixa solubilidade em solventes orgânicos comuns, como acetona e etanol, largamente empregado para o controle de ervas daninhas na agricultura (2, 3).

Os processos convencionais de tratamento de efluentes líquidos não são efetivos na descontaminação desse composto. Nesse sentido, os Processos Oxidativos Avançados (POAs) e, em particular, a fotocatálise heterogênea, têm sido alternativas capazes de mineralizar o glifosato. O dióxido de titânio (TiO2) é o semicondutor mais utilizado nos processos fotocatalíticos (3, 4), porém seu emprego apresenta algumas limitações, como a sua difícil separação do meio reacional e sua baixa eficiência em processos que operam com radiação visível. Uma das estratégias para superar ambas as limitações é associar o TiO2 a estruturas ferritas, como a NiFe2O4, formando heterojunções magnéticas NiFe2O4/TiO2. Também é possível dopar o TiO2 com ferro, por exemplo, para estender sua faixa de aplicação para o visível.

Nesse sentido, este trabalho visou a síntese e caracterização de heterojunções NiFe2O4/TiO2 cujo TiO2 foi dopado com diferentes teores de ferro, formando estruturas NiFe2O4/TiO2-Fe, com o objetivo de se avaliar a possível sinergia entre as fases NiFe2O4 e TiO2 a influência do teor de ferro dopado na degradação fotocatalítica do glifosato (Roundup®) em meio aquoso sob radiação visível.

## Experimental

*Síntese das heterojunções* *NiFe2O4/TiO2-Fe.*

As heterojunções foram sintetizadas de acordo com o método de Pechini, com adaptações. Foram preparados, no total, seis fotocatalisadores: NiFe2O4 (F), TiO2 (T), NiFe2O4/TiO2 (FT), NiFe2O4/TiO2(0,999)Fe(0,001) (FT0,1), NiFe2O4/TiO2(0,995)Fe(0,005) (FT0,5) e NiFe2O4/TiO2(0,990) Fe(0,010) (FT1).

Em um primeiro momento, foi preparado o polímero precursor da ferrita de níquel, empregando a proporção molar Ni2+:Fe3+:ácido cítrico (AC):etilenoglicol (EG) de 1:2:9:2 em solução aquosa a 90 °C. O polímero foi seco em estufa a 110 ºC *overnight*. Em seguida, realizou-se a pré-calcinação em forno mufla (patamar 1:120 ºC, 5 min, 5 ºC min-1; patamar 2: 400 ºC, 150 min, 2 ºC min-1). Na sequência, o material obtido foi macerado e calcinado a 700 ºC (3 h, 5 ºC min-1).

Para o recobrimento, preparou-se uma solução aquosa de citrato de titânio e de ferro (proporção molar AC:(Ti4++Fe3+) de 1:3), que foi aquecida a 80 °C até completa dissolução e então adicionou-se EG na proporção molar AC:EG de 1:2 e elevou-se a temperatura para 90 °C. Ao polímero formado, foram adicionadas as nanopartículas de NiFe2O4 e, após devida homogeneização, o sistema foi termicamente tratado empregando a mesma metodologia da síntese da ferrita de níquel.

*Caracterizações das heterojunções* *NiFe2O4/TiO2-Fe.*

Análises de difratometria de raios X (DRX) foram realizadas em equipamento Rigaku, modelo Miniflex 600, com radiação de cobre (CuKα λ= 1,5418 Å). Os difratogramas foram registrados em intervalo de ângulo de Bragg de 3º$\leq $2Ɵ$\leq $110º, com passo de 0,02º e tempo de contagem fixo de 1 s por passo em modo semicontínuo (*step scan*). Os difratogramas foram refinados pelo método de Rietveld.

Análises de espectroscopia de fotoluminescência foram conduzidas em espectrofotômetro de fluorescência (Agilent Varian Eclipse) com uma fonte de excitação operando em 320 nm. Análises de magnetometria de amostra vibrante foram realizadas em equipamento Physical Property Mesaurement System (PPMS) Versalab da Quantum design operando no modo VSM.

*Testes fotocatalíticos.*

Os materiais sintetizados foram avaliados na reação de degradação fotocatalítica do glifosato em meio aquoso. Os testes fotocatalíticos foram realizados em reator em batelada constituído dos seguinte itens: um tubo externo de PVC com diâmetro de 150 mm, um tubo interno em vidro borossilicato com diâmetro de 100 mm, uma fonte de radiação visível (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. A dissipação do calor emitido pela lâmpada foi realizado por meio de circulação de água entre os tubos de PVC e de borossilicato.

A concentração de fotocatalisador utilizada nos testes foi de 0,5 g L-1 e a concentração de glifosato, de 25 mg L-1. O volume de solução utilizado no reator foi de 1,5 L. Após a introdução do fotocatalisador no meio reacional e sem a incidência de qualquer forma de radiação, alíquotas do meio reacional foram coletadas durante 60 min em intervalos de 30 min para avaliar a adsorção. Após esse período, a fonte de radiação foi ativada, tendo início então o processo de fotocatálise heterogênea, e alíquotas do meio reacional foram coletadas nos tempos de 5, 10, 15, 20, 25, 30, 40, 50, 60 e 90 min. Com o intuito de se avaliar a influência da fotólise na degradação do glifosato, foram realizados testes empregando-se a mesma metodologia da fotocatálise heterogênea, mas na ausência de fotocatalisador.

As alíquotas do meio reacional coletadas ao longo dos testes foram filtradas em membranas filtrantes Durapore® de 13 mm e tamanho de poro de 0,22 µm (Millipore®) de PVDF 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.

A determinação de íons fosfato foi realizada colorimetricamente pelo método molibdanovanadato, que utiliza molibdato de amônio – (NH4)6Mo7O24.4H2O –, metavanadato de amônio – NH4VO3 – e ácido clorídrico concentrado. 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. O comprimento de onda empregado para determinação da concentração de fosfato foi 400 nm.

## Resultados e Discussão

*Caracterizações das heterojunções* *NiFe2O4/TiO2-Fe.*

A Figura 1 apresenta os difratogramas de raios X dos materiais sintetizados.



**Figura 1.** Difratogramas de raios X das amostras sintetizadas.

Verifica-se que, nas amostras F, FT, FT0,1, FT0,5 e FT1, houve formação das fases NiFe2O4, NiO e α-Fe2O3 relativas ao material NiFe2O4, enquanto no que tange ao material TiO2 (exceto para a amostra F), identificou-se a presença dos polimorfos anatase e rutilo do TiO2, que também foram identificados na amostra T. 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: NiFe2O4 (ICSD: 00-054-0964), α-Fe2O3 (ICSD: 01- 089-0598), NiO (ICSD: 01-089-7130), TiO2 anatase (ICSD: 01-0710- 1167) e TiO2 rutilo (ICSD: 01-076-1940). A Tabela 1 reporta a composição mássica das amostras sintetizadas, determinada pelo refinamento de Rietveld.

**Tabela 1.** Composição química das amostras determinada pelo refinamento de Rietveld dos difratogramas de raios X.

|  |  |
| --- | --- |
| Amostra | Composição mássica (%) |
| NiFe2O4 | Fe2O3 | NiO | Anatase | Rutilo |
| T | ---- | ---- | ---- | 33 | 67 |
| F | 85 | 9 | 6 | ---- | ---- |
| FT | 34 | 5 | 1 | 7 | 53 |
| FT0,1 | 36 | 6 | 1 | 3 | 54 |
| FT0,5 | 35 | 6 | 1 | 4 | 54 |
| FT1 | 32 | 7 | 1 | 5 | 55 |

Verifica-se que amostra F apresentou, como fase majoritária, a ferrita de níquel (NiFe2O4, 85%) e, como fases minoritárias, hematita (α-Fe2O3, 9%) e bunsenita (NiO, 6%). Anatase e rutilo representaram, respectivamente, 33% e 67% da composição mássica da amostra T.

Nas heterojunções, o material interno (*core*) apresentou, como fase majoritária, a ferrita de níquel. A fase de revestimento (*shell*), por sua vez, foi constituída predominatemente pela fase rutilo. Verifica-se, pois, que a formação das heterojunções acarretou em um aumento significativo no teor de rutilo em relação à anatase.

A espectroscopia de fotoluminescência (PL) foi empregada nesse trabalho para se averiguar a taxa de recombinação eletrônica nos fotocatalisadores. De acordo com a literatura (4), quanto maior 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. De acordo com a Figura 2, observa-se que a amostra T (TiO2) apresentou forte emissão fluorescente, seguida pelas amostras FT1 e FT0,5. As amostras FT0,1 e FT 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. Nesse sentido, as amostras mais promissoras como fotocatalisadores baseando-se apenas no critério de recombinação dos pares e-/h+ são FT e FT0,1. Para todas as amostras, duas bandas puderam ser identificadas, em torno de 360 e 390 nm.



**Figura 2.** Espectros de fotoluminescência dos fotocatalisadores sintetizados.

Os gráficos de magnetização *versus* campo magnético externo aplicado sobre as amostras magnéticas F e FT são apresentados na Figura 3.



**Figura 3.** Magnetização dos fotocatalisadores sintetizados em função do campo magnético aplicado.

Observa-se que os perfis das curvas de magnetização são semelhantes para a ferrita de níquel pura e recoberta, porém o valor da magnetização de saturação da ferrita de níquel pura foi significativamente maior em comparação com as amostras recobertas com TiO2. De acordo com a Tabela 2, o valor da magnetização de saturação (S, S’) para a amostra F foi de 33,6 emu g-1 ao passo que, para as demais amostras, esse valor se situou na faixa de 14,5 a 15,5 emu g-1.

Verificou-se também que a dopagem de ferro no material não ocasionou mudanças significativas nos valores de magnetização de saturação das amostras. Os resultados da remanência (Br) apontam que os materiais apresentam comportamento ferrimagnético e que a dopagem com Fe no TiO2 proporcionou um leve aumento da mesma nas heterojunções.

**Tabela 2.** Propriedades magnéticas dos fotocatalisadores sintetizados.

|  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| Amostra | S | S’ | +Br | -Br | +Hc | -Hc |
| F | +33,61 | -33,60 | +8,210 | -8,210 | +134,8 | -135,2 |
| FT | 15,38 | -15,37 | +3,140 | -3,110 | +79,03 | -81,85 |
| FT0,1 | 15,15 | -15,12 | +3,315 | -3,311 | +121,5 | -121,6 |
| FT0,5 | 15,49 | -15,49 | +3,190 | -3,173 | +74,84 | -79,04 |
| FT1 | 14,87 | -14,88 | +3,444 | -3,441 | +112,7 | -113,4 |

*Testes fotocatalíticos.*

A Figura 4 reporta o desempenho adsortivo e fotocatalítico dos materiais sintetizados. Esperava-se que, durante o processo adsortivo, não houvesse a presença de íons fosfato 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 PO43-. Acredita-se que esses íons sejam provenientes das substâncias presentes na formulação do herbicida comercial Roundup® empregado nesse trabalho. Observa-se que a amostra FT se destacou na adsorção de íons fosfato.



**Figura 4.** Mineralização do meio, em termos do íon fosfato, durante os testes adsortivo-fotocatalíticos como determinação indireta da remoção/degradação do glifosato ao longo do tratamento.

Verifica-se que a amostra mais ativa do ponto de vista fotocatalítico foi FT, pois, apesar de a concentração de fosfato registrada durante o processo fotocatalítico ser inferior ao registrado para a amostra T, a amostra T removeu menos fosfato por adsorção do que FT, dessa forma, a concentração de fosfato no tempo zero de fotocatálise foi superior para a amostra T quando comparada com FT, o que permite inferir que o tratamento fotocatalítico com a amostra T já se inicia com uma concentração maior de fosfato que não é advindo da decomposição do glifosato, mas sim do fosfato presente na formulação do Roundup®.

Esses resultados sugerem que, de fato, a ferrita de níquel isolada não é um fotocatalisador ativo uma vez que a taxa de recombinação dos pares e-/h+ é demasiadamente elevada. O TiO2 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 heterojunções NiFe2O4/TiO2 foram alcançados. Obteve-se, pois, um catalisador magnético com expressivo desempenho de degradação fotocatalítica do glifosato em meio aquoso sob radiação visível. A amostra FT0,1 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 FT e FT0,1 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 FT0,5 e FT1, 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 em que foi definido como 100% a concentração de fosfato no tempo zero do procedimento de fotocatálise. Os resultados são apresentados na Figura 5.

**Figura 5.** 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 [PO43-] no tempo zero é igual a 100%.

A Figura 5 mostra que a fotólise, assim como a fotocatálise empregando as amostras F, FT0,5 e FT1 não foram tratamentos adequados para a degradação de glifosato em meio aquoso. Por outro lado, o tratamento fotocatalítico com as amostras FT, T e FT0,1 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 FT, T e FT0,1, 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 (H2O2). Os testes fotocatalíticos com H2O2 foram realizados com os fotocatalisadores que obtiveram destaque, TiO2 e NiFe2O4/TiO2 (amostras T e FT, respectivamente). A Figura 6 apresenta as curvas de degradação obtidas para as reações utilizando H2O2 e, para base de comparação, foram plotados também os resultados na ausência de peróxido.



**Figura 6.** Mineralização do meio, em termos do íon fosfato, durante os testes adsortivo-fotocatalíticos como determinação indireta da remoção/degradação do glifosato ao longo do tratamento na presença de 2 mL de H2O2.

Verifica-se um aumento expressivo nos valores de degradação do glifosato quando utilizado o peróxido. A maior concentração de íons fosfato foi registrada durante os 5 min iniciais do processo fotocatalítico empregando TiO2, cerca de 32 vezes maior do que no início do tratamento adsortivo-fotocatalítico. O emprego da amostra FT, por sua vez, resultou em um aumento de 25 vezes na concentração de íons fosfato. Quando se empregou apenas NiFe2O4/TiO2 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.

A Figura 7 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%. 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 os semicondutores TiO2 e NiFe2O4/TiO2, o aumento da concentração de fosfato em relação ao tempo zero foi de 78 vezes e 96 vezes, respectivamente. O procedimento de associação da radiação visível com H2O2 aumentou a concentração de fosfato em 45 vezes. Com base nos resultados obtidos, pode-se inferir que o uso da heterojunção NiFe2O4/TiO2, associado ao emprego de radiação visível e peróxido de hidrogênio é uma estratégia eficaz para a descontaminação de glifosato do meio aquoso.



**Figura 7.** 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 [PO43-] no tempo zero é igual a 100%.

## Conclusões

O método de Pechini adaptado foi eficiente na síntese dos óxidos simples NiFe2O4 e TiO2 e das heterojunções NiFe2O4/TiO2. Para a ferrita de níquel, foram identificadas as fases NiFe2O4, α-Fe2O3 e NiO; para o TiO2, os polimorfos anatase e rutilo. Verificou-se que a dopagem do TiO2 com Fe e a sua associação com a NiFe2O4 favoreceu a transformação da fase anatase a rutilo. A associação entre a NiFe2O4 e o TiO2 proporcionou melhor desempenho fotocatalítico em comparação com os óxidos simples, 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 aumento da taxa de recombinação dos pares elétrons/lacunas, diminuindo, consequentemente, o potencial fotocatalítico do material.

A adição de H2O2 ao sistema reacional desempenhou um papel 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.

## Agradecimentos

Os autores agradecem à Central de Análises da UTFPR campus Pato Branco, ao Centro de Caracterização Multiusuário em Pesquisa e Desenvolvimento de Materiais (C2MMa) do campus Ponta Grossa da UTFPR, ao Laboratório de Espectroscopia de Polímeros – LEPOL, do Departamento de Física da Universidade Federal de Santa Maria (UFSM) e ao Laboratório de Magnetometria do Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas (CBPF) pelas análises de caracterização dos materiais e ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) pelo apoio financeiro por meio da Chamada MCTIC/CNPq nº28/2018-Universal Faixa A (Processo 436313/2018-9).

## Referências

1. LAJMANOVICH, Rafael C. e colab. Cocktails of pesticide residues in Prochilodus lineatus fish of the Salado River (South America): First record of high concentrations of polar herbicides. Science of the Total Environment, v. 870, n. October 2022, 2023.
2. 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.
3. 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.
4. 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.