

RESSALVA

Atendendo solicitação do(a) autor(a), o texto completo desta dissertação será disponibilizado somente a partir de 16/06/2020.

MANUEL ALEJANDRO RAMIREZ UBILLUS

ÓXIDO DE GRAFENO MAGNÉTICO PARA DEGRADAÇÃO DE CAFEÍNA POR PROCESSO FENTON HETEROGÊNEO

Dissertação apresentada ao Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Química.

Orientadora: Prof^a. Dra. Raquel Fernandes Pupo Nogueira

Araraquara

2020

FICHA CATALOGRÁFICA

R173o Ramirez Ubillus, Manuel Alejandro
Óxido de grafeno magnético para degradação de cafeína
por processo Fenton heterogêneo / Manuel Alejandro
Ramirez Ubillus. – Araraquara: [s.n.], 2020
91 p.: il.

Dissertação (mestrado) – Universidade Estadual Paulista,
Instituto de Química
Orientador: Raquel Fernandes Pupo Nogueira

1. Reações de radicais livres. 2. Fenton. 3. Grafeno.
4. Cafeína. 5. Peróxido de hidrogênio. I. Título



UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA
Câmpus de Araraquara



CERTIFICADO DE APROVAÇÃO

TÍTULO DA DISSERTAÇÃO: "ÓXIDO DE GRAFENO MAGNÉTICO PARA DEGRADAÇÃO DE CAFEÍNA
POR PROCESSO FENTON HETEROGÊNEO"

AUTOR: MANUEL ALEJANDRO RAMIREZ UBILLUS

ORIENTADORA: RAQUEL FERNANDES PUPO NOGUEIRA

Aprovado como parte das exigências para obtenção do Título de Mestre em QUÍMICA, pela Comissão
Examinadora:

Prof.^a Dr.^a RAQUEL FERNANDES PUPO NOGUEIRA
Departamento de Química Analítica / Instituto de Química - UNESP - Araraquara

Prof.^a Dr.^a MARIA DEL PILAR TABOADA SOTOMAYOR
Departamento de Química Analítica / Instituto de Química - UNESP - Araraquara

Prof. Dr. ROMEU CARDOZO ROCHA FILHO
Departamento de Química / Universidade Federal de São Carlos - UFSCar - São Carlos

Araraquara, 16 de janeiro de 2020

Dados curriculares

Dados pessoais:

Nome: Manuel Alejandro Ramirez Ubillus

Nome em citações bibliográficas: Ramirez-Ubillus M.

E-mail: mru_quni@hotmail.com

Formação acadêmica:

2012-2017 Graduação em química

Universidade Nacional de Engenharia

Lima, Peru

Participação em eventos científicos:

Ramirez, M. U.; Nogueira, R. F. P. Synergistic effect of graphene oxide/magnetite nanocomposite in heterogeneous photo-Fenton degradation of caffeine. Painel 6th European Conference on Environmental Applications of Advanced Oxidation Process, Portoroz, 26 Junho 2019.

I Workshop Brasil-Alemanha de Processos Oxidativos Avançados, Limeira, julho 2018.

Semana Nacional de Ciência e tecnologia “Ciência para redução das desigualdades”, Araraquara, outubro 2018.

Workshop “Visible light Photocatalysis”, São Carlos, Abril 2019.

**“A ciência sempre será uma
pesquisa, nunca uma
descoberta real. É uma
viagem, nunca uma chegada”.**

Karl Popper

Agradecimentos

Quero expressar meus mais sinceros agradecimentos a todas aquelas pessoas que me apoiaram de uma u outra forma a chegar até onde eu estou e ser quem sou, desde o início até nos tempos difíceis.

À minha mãe Rubila, por me ensinar valores, perseverança, sem ela eu não estaria fazendo minha profissão, ao meu pai Toribio, por me dar conselhos e apoiar-me economicamente ao longo do caminho, para meus irmãos Gian (orejón) e Angie por estar presente na minha vida mesmo longe.

À minha Família Ubillus por todo o apoio moral e afetivo. Meus avós Juana e Sebastian que eram como segundos pais para mim, minhas tias Doris, Norma e Jeny por serem conceitadoras.

Assim também à minha família Ramirez, pelo apoio, amor e compreensão.

À professora Raquel, por me ter aceitado no grupo por ser mais do que uma excelente pessoa e profissional. Agradeço o acompanhamento em cada passo, sua paciência, suas sugestões, correções, o tempo disponível e permitir adquirir conhecimento em aquilo pelo que eu tenho mais afinidade, o conhecimento.

À minha amiga Nayara, por ter me apoiado nessa jornada difícil, por ter sido como uma irmã mais velha.

Aos meus amigos do LaPOA Saidy, Hernan, Elissandro, Amanda, Karla, Igrayne, pela sua ajuda, dicas e por contribuir ao meu conhecimento. Aos meus colegas de outros laboratórios Jose e York pela amizade, e companhia no futebol das quintas.

À CAPES pela bolsa concedida, ao Instituto de Química, cuja formação e apoio me possibilitaram a realização desse trabalho e aos funcionários que direta ou indiretamente ajudaram.

Às minhas professoras de português de FLCAr, Gislene, Maria e Laura.

Ao Brasil pela oportunidade de realizar estudos de pós-graduação.

Agradeço o GFQM-IQ pelas medidas de Difração de raios X.

Agradeço o LMA-IQ pela disponibilidade de utilização do microscópio eletrônico de varredura e microscópio eletrônico de transmissão.

Agradeço os servidores do Apoio Técnico Químico pelos análises por FTIR.

Ao Prof. Abel, pelas análises feitas de VSM e ao Laboratório de Materiais Nanoestruturados, Faculdade de Ciências, Universidade Nacional de Engenharia.

Ao Prof. Marcelo, pelas análises de espectroscopia Raman no IFSC-USP.

Aos professores do IQ-UNESP, por contribuir no meu conhecimento e no meu crescimento pessoal e acadêmico.

Obrigado!!

Resumo

Para remover produtos farmacêuticos em água residual, estudou-se o compósito óxido de grafeno/magnetita (OG/Fe₃O₄) como catalisador no processo Fenton heterogêneo. A caracterização do material sintetizado a partir da co-precipitação de magnetita na presença de óxido de grafeno revelou que as folhas de óxido de grafeno foram cobertas com nanopartículas cúbicas de magnetita, com um tamanho médio de 7 nm. Verificou-se pelo espectro FTIR que o compósito é formado pela ligação Fe-O-C do grupo carboxílico do óxido de grafeno. O nanocompósito mostrou superparamagnetismo à temperatura ambiente que diminui com o aumento da quantidade de óxido de grafeno, o que facilitou sua coleta para testes de reutilização. Verificou-se pelos espectros de Raman que o grafite precursor foi oxidado, enquanto o difratograma de raios X mostrou um aumento na distância interplanar devido à esfoliação do precursor. Devido à associação de efeitos entre adsorção e degradação, foi possível remover pelo menos 98% da cafeína em água (< limite de detecção) após uma hora. O nanocompósito mostrou uma atividade catalítica superior em comparação à magnetita isolada, com um efeito sinérgico de até 17,4 no escuro devido a um melhor transporte para a superfície do catalisador, que resultou em maior geração de radicais HO·. A constante de velocidade superficial aumentou em até 3 ordens de grandeza com a presença de óxido de grafeno. O catalisador mostrou dependência do pH do meio, com melhor eficiência de degradação em pH 3.

Palavras chaves: Fenton heterogêneo; efeito sinérgico; óxido de grafeno magnético; degradação de cafeína.

Abstract

To remove pharmaceutical products in wastewater, graphene oxide/magnetite (GO/Fe₃O₄) composite was studied as a catalyst in the heterogeneous Fenton process. The characterization of the synthesized material from magnetite coprecipitation in the presence of graphene oxide revealed that the graphene oxide sheets were covered with cubic-like nanoparticles of magnetite, with an average size of 7 nm. It was also found, from the FTIR spectrum, that the Fe-O-C bond of the graphene oxide carboxylic group links the composite. The nanocomposite showed superparamagnetism at room temperature which decreases with increasing amount of graphene oxide, which facilitated its collection for reuse tests. Raman spectra showed that the precursor graphite was oxidized, while the X-ray diffractogram showed an increase in interplanar distance due to precursor exfoliation. Due to the association of effects between adsorption and degradation, it was possible to remove at least 98% of caffeine in water (< detection limit) after one hour. Nanocomposite showed a higher catalytic activity compared to isolated magnetite, with a synergistic effect of up to 17.4 in the dark due to better transport to the catalyst surface, which resulted in higher generation of HO· radicals. The rate constant increased up to three orders of magnitude with the presence of graphene oxide. The catalyst showed medium pH dependence, with better degradation efficiency at pH 3.

Keywords: Heterogeneous Fenton. synergistic effect. magnetic graphene oxide. caffeine degradation.

Lista de figuras

- Figura 1.** Representação esquemática da estrutura do oxido de grafeno (Fonte: Autor). 23
- Figura 2.** Diagrama do procedimento experimental para a síntese de A) OG e B) OG/Fe₃O₄ (Fonte: Autor). **Erro! Indicador não definido.**
- Figura 3.** Esquema do reator a ser utilizado no processo foto-Fenton heterogêneo (Fonte: Autor). **Erro! Indicador não definido.**
- Figura 4.** Curva analítica para determinação de cafeína em água purificada por HPLC. Fave móvel: metanol/água (35/65), 0,6 mL min⁻¹; detecção em 273 nm e 20 µL de injeção (Fonte: Autor). **Erro! Indicador não definido.**
- Figura 5.** Imagens de MEV de A) e B) OG, C) e D) OG/Fe₃O₄ 1/25, E) e F) OG/Fe₃O₄ 3/25, G) e H) Fe₃O₄ (Fonte: Autor). **Erro! Indicador não definido.**
- Figura 6.** Espectros EDS de a) OG, b) OG/Fe₃O₄ 1/25, c) OG/Fe₃O₄ 3/25, d) Fe₃O₄ (Fonte: Autor). **Erro! Indicador não definido.**
- Figura 7.** Imagens de TEM de A) Fe₃O₄, B) OG, C) OG/Fe₃O₄ 1/25 e D) OG/Fe₃O₄ 3/25 (Fonte: Autor). **Erro! Indicador não definido.**
- Figura 8.** Distribuições de tamanho de nanopartículas cubicas a) Fe₃O₄, b) OG/Fe₃O₄ 1/25, c) OG/Fe₃O₄ 3/25 (Fonte: Autor). **Erro! Indicador não definido.**
- Figura 9.** Padrões de DRX de Fe₃O₄, compósitos OG/Fe₃O₄, grafite e OG (Fonte: Autor). **Erro! Indicador não definido.**
- Figura 10.** Espectros FTIR de OG, compósitos OG/Fe₃O₄ e Fe₃O₄ (Fonte: Autor). **Erro! Indicador não definido.**
- Figura 11.** Espectro Raman de OG, compósitos OG/Fe₃O₄ e Fe₃O₄ (Fonte: Autor). **Erro! Indicador não definido.**
- Figura 12.** Curvas de histerese de Fe₃O₄ e compósitos OG/Fe₃O₄ (Fonte: Autor). **Erro! Indicador não definido.**
- Figura 13.** Diagrama de Pareto de efeitos (Fonte: Autor). **Erro! Indicador não definido.**
- Figura 14.** Gráficos de contorno para a degradação de cafeína A) Fenton B) foto- Fenton (Fonte: Autor). **Erro! Indicador não definido.**
- Figura 15.** Efeito do óxido de grafeno na degradação de cafeína (Fonte: Autor). **Erro! Indicador não definido.**
- Figura 16.** Efeito da pré-adsorção (10 min) na degradação de cafeína pelo compósito OG/Fe₃O₄ 3/25 (Fonte: Autor). **Erro! Indicador não definido.**
- Figura 17.** Efeito de pH na degradação de cafeína (Fonte: Autor). **Erro! Indicador não definido.**
- Figura 18.** Potencial zeta em função do pH do compósito OG/Fe₃O₄ 3/25 e cafeína (Fonte: Autor). **Erro! Indicador não definido.**
- Figura 19.** Consumo de peróxido de hidrogênio na degradação da cafeína por Fenton (Fonte: Autor). **Erro! Indicador não definido.**
- Figura 20.** Efeito da concentração inicial de peróxido de hidrogênio na degradação de cafeína por Fenton (Fonte: Autor). **Erro! Indicador não definido.**
- Figura 21.** Cromatograma depois de A) 40 min e B) 120 min de degradação de cafeína por Fenton (Fonte: Autor). **Erro! Indicador não definido.**
- Figura 22.** Influência da irradiação solar na degradação de cafeína por foto-Fenton (Fonte: Autor). **Erro! Indicador não definido.**

Figura 23. Degradação de cafeína por Fenton em diferentes concentrações iniciais de cafeína e pH (Fonte: Autor). **Erro! Indicador não definido.**

Figura 24. Relação $1/k_{app}$ em função da concentração inicial de cafeína em diferentes valores de pH inicial (Fonte: Autor)..... **Erro! Indicador não definido.**

Figura 25. Degradação de cafeína com diferentes concentrações iniciais de cafeína e tipo de catalisador pelo processo Fenton (Fonte: Autor).**Erro! Indicador não definido.**

Figura 26. Relação $1/k_{app}$ em função ao tipo de catalisador e à concentração de cafeína inicial. Mag = Fe₃O₄, 1/25 e 3/25 = mOG/mFe₃O₄ (Fonte: Autor). **Erro! Indicador não definido.**

Figura 27. Efeito do sequestrante de radicais na degradação de cafeína por Fenton (Fonte: Autor). **Erro! Indicador não definido.**

Figura 28. Geração do radical HO• com diferentes tipos de catalisador (Fonte: Autor). **Erro! Indicador não definido.**

Figura 29. Representação esquemática da degradação da cafeína pelo compósito OG/Fe₃O₄ por Fenton heterogêneo (Fonte: Autor).**Erro! Indicador não definido.**

Figura 30. Eficiência catalítica e recuperação (% m/m₀) do catalisador OG/Fe₃O₄ 3/25 em função no número de ciclos de reuso, após 1 h de reação (Fonte: Autor). **Erro! Indicador não definido.**

Figura 31. Espectros FT-IR do compósito OG/Fe₃O₄ 3/25, após 2 e 5 ciclos sob as mesmas condições de degradação (Fonte: Autor).**Erro! Indicador não definido.**

Figura 32. Espectros Raman do compósito OG/Fe₃O₄ 3/25 após 1, 3 e 5 ciclos de degradação (Fonte: Autor). **Erro! Indicador não definido.**

Figura 33. Remoção carbono orgânico dissolvido (COD) de diferentes processos para a avaliação da estabilidade do compósito OG/Fe₃O₄ 3/25 (Fonte: Autor). **Erro! Indicador não definido.**

Figura 34. Degradação de cafeína em amostra de efluente de ETE (Fonte: Autor). **Erro! Indicador não definido.**

Lista de tabelas

- Tabela 1.** Estrutura química e propriedades da cafeína, usada como poluente alvo neste trabalho. 17
- Tabela 2.** Principais resultados de aplicação de processo Fenton heterogêneo para a remoção de poluentes orgânicos usando magnetita (Fonte: Autor). 26
- Tabela 3.** Parâmetros da curva analítica para determinação de cafeína, equação da regressão, faixa linear, limite de detecção (LD), de quantificação (LQ) e coeficiente de correlação (r) (Fonte: Autor). **Erro! Indicador não definido.**
- Tabela 4.** Espaço interplanar, parâmetro de rede e tamanho de cristalito de Fe_3O_4 , compósitos OG/ Fe_3O_4 , OG e grafite (Fonte: Autor). **Erro! Indicador não definido.**
- Tabela 5.** Valores de I_D/I_G para OG e compósitos OG/ Fe_3O_4 (Fonte: Autor). **Erro! Indicador não definido.**
- Tabela 6.** Área específica e diâmetro médio de poro de OG, compósitos OG/ Fe_3O_4 e Fe_3O_4 (Fonte: Autor). **Erro! Indicador não definido.**
- Tabela 7.** Condições para o planejamento fatorial 2^3 e porcentagem de degradação de cafeína (Fonte: Autor). **Erro! Indicador não definido.**
- Tabela 8.** Constante de velocidade superficial k_s e constante de adsorção K_a para a variação de pH na degradação de cafeína com o compósito OG/ Fe_3O_4 3/25 (Fonte: Autor). **Erro! Indicador não definido.**
- Tabela 9.** Constante de velocidade superficial k_s , em função do tipo de catalisador na degradação de cafeína (Fonte: Autor). **Erro! Indicador não definido.**
- Tabela 11.** Efeito sinérgico de Fe_3O_4 e OG para o processo Fenton e foto-Fenton (Fonte: Autor). **Erro! Indicador não definido.**
- Tabela 11.** Valores de I_D/I_G para o compósito OG/ Fe_3O_4 3/25 após 1, 3 e 5 ciclos de degradação de cafeína. (Fonte: Autor). **Erro! Indicador não definido.**
- Tabela 12.** Parâmetros físico-químicos da amostra de efluente de ETE (Fonte: Autor) **Erro! Indicador não definido.**

Sumário

1. Introdução	16
2. Fundamentação científica	16
2.1. Cafeína	16
2.2. Processo Fenton	19
2.3. Processo Fenton heterogêneo.....	20
2.4. Magnetita	21
2.5. Óxido de grafeno (OG) como suporte e nanopartículas de magnetita (Fe ₃ O ₄)	22
3. Objetivos	Erro! Indicador não definido.
3.1. Objetivo geral	Erro! Indicador não definido.
3.2. Objetivos específicos	Erro! Indicador não definido.
4. Parte experimental e métodos	Erro! Indicador não definido.
4.1. Reagentes	Erro! Indicador não definido.
4.2. Síntese de óxido de grafeno	Erro! Indicador não definido.
4.3. Síntese de compósito óxido de grafeno/magnetita (OG/Fe ₃ O ₄).....	Erro! Indicador não definido.
4.4. Caracterização dos compósitos preparados..	Erro! Indicador não definido.
4.5. Degradação de cafeína por processo Fenton heterogêneo	29
4.6. Cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC).....	Erro! Indicador não definido.
4.7. Determinação da concentração residual de H ₂ O ₂	Erro! Indicador não definido.
4.8. Determinação de ferro total.....	Erro! Indicador não definido.
4.9. Determinação de radical hidroxila.....	Erro! Indicador não definido.
5. Resultados e discussão	Erro! Indicador não definido.
5.1. Curva analítica de cafeína	Erro! Indicador não definido.
5.2. Microscopia eletrônica de varredura (SEM).....	Erro! Indicador não definido.
5.3. Espectroscopia de raios X por dispersão de energia (EDS).....	Erro! Indicador não definido.
5.4. Microscopia eletrônica de transmissão (TEM).....	Erro! Indicador não definido.
5.5. Difração de raios X (XRD).....	Erro! Indicador não definido.
5.6. Espectroscopia de absorção no infravermelho (FTIR).....	Erro! Indicador não definido.
5.7. Espectroscopia Raman.....	Erro! Indicador não definido.
5.8. Magnetometria de amostra vibrante (VSM).....	Erro! Indicador não definido.
5.9. Área específica por método de Brunauer, Emmett, Teller (BET).....	Erro! Indicador não definido.
5.10. Degradação de cafeína	Erro! Indicador não definido.
5.10.1. Primeiros ensaios.....	48

5.10.2. Efeito do óxido de grafeno.....	Erro! Indicador não definido.
5.10.3. Efeito do pH na degradação de cafeína	Erro! Indicador não definido.
5.10.4. Efeito da concentração de peróxido de hidrogênio	Erro! Indicador não definido.
5.10.5. Degradação de cafeína sob radiação solar	Erro! Indicador não definido.
5.11. Cinética de degradação.....	Erro! Indicador não definido.
5.11.1. Isoterma de adsorção para o cálculo de constante de velocidade superficial (k_s)	Erro! Indicador não definido.
5.11.2. Tipo de radical	Erro! Indicador não definido.
5.11.3. Geração de radical HO'	Erro! Indicador não definido.
5.11.4. Efeito sinérgico (S) do compósito OG/Fe ₃ O ₄	Erro! Indicador não definido.
5.11.5. Mecanismo de degradação	Erro! Indicador não definido.
5.12. Estabilidade química do compósito e reuso	Erro! Indicador não definido.
5.13. Degradação de cafeína em amostras de ETE	Erro! Indicador não definido.
6. Conclusões	27
7. Referências	28

1. Introdução

O desenvolvimento de indústrias farmacêuticas, levou a produção em escala industrial de drogas, que depois de serem metabolizadas parcialmente após uso, são excretadas e transferidas para águas residuais, que acabam em estações de tratamento de esgoto (ETE), quando existentes. Uma vez presentes em águas superficiais, podem gerar um risco à biota aquática. Além dos fármacos serem classificados como contaminantes emergentes, devido a serem usados sem conhecimento da magnitude dos danos à saúde, sua produção e distribuição têm uma dinâmica maior do que a identificação exata de seus efeitos deletérios e não possuem uma legislação de descarte adequada. Portanto, a preocupação com o impacto que podem ter no ambiente aquático é um tópico de grande relevância.

A necessidade de desenvolver tecnologias eficientes e limpas para o tratamento adequado de resíduos é evidente. A cafeína presente nas águas superficiais é considerada um traçador de contaminação humana. Neste trabalho, propõe-se o catalisador óxido de grafeno magnético para a efetiva degradação deste poluente por processo Fenton, um dos processos oxidativos avançados que tem mostrado os melhores resultados para a oxidação de diversas classes de contaminantes.

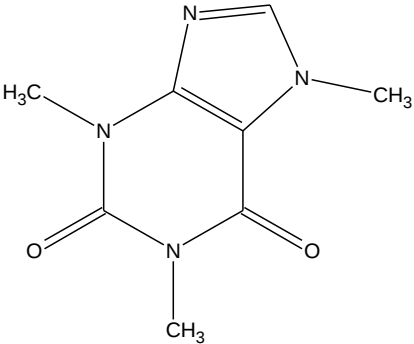
2. Fundamentação científica

2.1. Cafeína

A cafeína é um composto da classe das metilxantinas, substâncias que estimulam o sistema nervoso central, e é provavelmente a substância psicoativa mais usada mundialmente. É também classificada como contaminante emergente, uma vez que seus efeitos no ambiente ainda não são totalmente conhecidos e não há legislação que limite seu descarte (Gardinali; Zhao, 2002).

A estrutura química da cafeína e algumas das suas propriedades são mostradas na Tabela 1 (Brittain, 2007).

Tabela 1. Estrutura química e propriedades da cafeína, usada como poluente alvo neste trabalho.

Estrutura química	Propriedades
	Nome: Cafeína (CAF) Nome IUPAC: 1,3,7-Trimetilpurina-2,6-diona Formula molecular: $C_8H_{14}N_4O_2$ Massa Molar: $194,19 \text{ g mol}^{-1}$ pK_a: -0,13 - 1,22

A cafeína é encontrada em várias espécies de plantas, alimentos, bebidas e faz parte da composição de medicamentos. Devido ao consumo quase exclusivo por humanos, tem sido utilizada como marcador químico da contaminação de águas superficiais por efluentes domésticos (Buerge et al., 2003).

A cafeína tem atividade antioxidante pois pode reagir com radicais livres altamente reativos, incluindo radicais hidroxila e estados excitados de oxigênio, para proteger moléculas biológicas cruciais contra essas espécies (Dalmázio et al., 2005).

No Brasil, um estudo estatístico estimou uma ingestão diária média de cafeína de pouco mais de 115 mg por pessoa, e também revelou que o maior consumo é pelos moradores da região Sul, 128 mg por pessoa (Sartori; Silva, 2013).

A presença de resíduos farmacêuticos na água potável tem sido relatado em diversos países no mundo (López-Pacheco et al., 2019; Verlicchi; Zambello, 2015; Gao et al., 2012; Mohd et al., 2019; Praveena et al., 2019; Balakrishna et al., 2017), mesmo existindo um risco potencial a longo prazo para a saúde humana devido à presença de resíduos farmacêuticos. Portanto, é necessário um controle preciso da quantidade de resíduos farmacêuticos presentes nas águas superficiais e estimar seu potencial para gerar riscos à população.

No Brasil, um trabalho realizado em 2010, no estado de São Paulo, mostrou o esgoto municipal não tratado como principal fonte de cafeína para águas superficiais utilizadas para produção de água para consumo humano (Sodré et al., 2010).

A concentração de cafeína relatada em águas superficiais de diferentes países varia de 0,6 ng L⁻¹ a 753,5 µg L⁻¹, uma variação de cerca de seis ordens de grandeza. Esta variação é consequência de aspectos como sazonalidade, condições hidrológicas, presença de ETE e padrão de consumo, sendo que a maior concentração de cafeína em águas superficiais encontrada no mundo (753,5 µg L⁻¹) foi no Brasil (Canela et al., 2014).

Um estudo recente feito no estado de São Paulo (SP), sobre a qualidade da água identificou 58 substâncias presentes em rios, esgotos e também na água potável que chega nas torneiras, onde a cafeína foi encontrada em 97% das amostras analisadas de rio e em todas as amostras de esgoto bruto e tratado. Em águas superficiais foi reportada uma faixa de concentração de cafeína de 19 até 127000 ng L⁻¹. Em 13 cidades do estado, a concentração média de cafeína em águas superficiais foi de 1000 ng L⁻¹, quase 10 vezes maior que o reportado em águas residuais tratadas, o que evidencia o papel da falta de tratamento adequado de esgoto não tratado, uma vez que o conteúdo de cafeína nos resíduos brutos pode ser completamente transferido para as águas superficiais (Montagner et al., 2019).

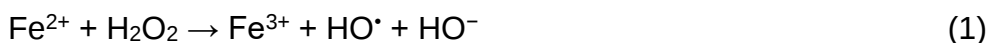
Foi demonstrado que a cafeína, quando presente em águas naturais em níveis elevados (300 mg L⁻¹) causou a morte de embriões de *Danio rerio*, o peixe flâmula ou paulistinha, enquanto em exposições a 150 mg L⁻¹ malformações foram observadas, afetando o desenvolvimento e diminuição da capacidade de locomoção (Chen et al, 2008; Yeh et al., 2012). Além disso, Rosa et al. (2018) observaram que o peixe-zebra exposto a altas concentrações de cafeína (200 mg L⁻¹) também pode apresentar comportamento anormal caracterizado por uma natação aberrante na superfície da água, diminuição da atividade vertical e perda de postura, mobilizando-se com natação anômala para o fundo do tanque. Também, Santos-Silva et al. (2018) avaliaram os efeitos na espécie *Prochilodus lineatus*, onde se concluiu que exposições longas de cafeína podem interferir no mecanismo de biotransformação da espécie após 168 horas de exposição.

Devido a seu alto consumo pela população em geral, sua alta solubilidade em água e recalcitrância aos processos convencionais em ETE, a cafeína é considerada um bom indicador de contaminação antropogênica, sendo adotada em vários estudos (Buerge et al., 2003; Sodre et al., 2010; Kurissery et al., 2012; Canela et al., 2014; Gonçalves et al., 2017). Por isso, optou-se por usar a cafeína como modelo de poluente devido à sua natureza antioxidante e recalcitrante, além de que sua presença em águas naturais pode causar efeitos adversos em peixes (Chen et al., 2008; Yeh et al., 2012; Rosa et al., 2018; Santos-Silva et al., 2018).

Um tratamento adequado de águas residuais, capaz de remover micro contaminantes, como resíduos farmacêuticos, é importante para permitir a reutilização da água e evitar a contaminação de águas naturais.

2.2. Processo Fenton

A reação de Fenton é baseada na geração de radicais hidroxila ($\text{HO}^\bullet$) altamente reativos pela decomposição de H_2O_2 na presença de íons ferro em solução ácida e no escuro (eq. 1) e outras reações que podem acontecer no meio (eq 2-7) (Pignatello et al., 2006).



Os radicais hidroxila são oxidantes fortes que podem remover um elétron de substâncias presentes em solução aquosa para formar o ânion hidróxido, já que possui um potencial padrão de redução muito superior ao dos oxidantes convencionais ($E^0 = 2,73 \text{ V}$). Também podem ganhar um átomo de hidrogênio a partir de hidrocarbonetos para compensar seu átomo ausente. Considerando a energia de ligação igual a 456 kJ mol^{-1} de ligação O-H, qualquer outra ligação como C-H em compostos orgânicos com uma energia de ligação menor que este valor é termodinamicamente suscetível à oxidação (Mirzaei et al., 2017).

No caso da reação de Fenton sob irradiação (processo foto-Fenton), os aquocomplexos de ferro são excitados por uma fonte de excitação suficientemente energética para promover a transferência de carga de ligante-metal, onde ocorre a redução de Fe^{3+} para Fe^{2+} e a formação do radical hidroxila $\text{HO}^\bullet$ (equação 8) (Nogueira et al., 2007). Consequentemente, o íon ferroso recém-formado reagirá com o peróxido de hidrogênio presente na solução para dar lugar à reação de Fenton (equação 1), formando-se assim um ciclo regenerando o íon férrico onde a etapa limitante é a reação 8.

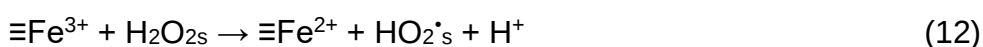


2.3. Processo Fenton heterogêneo

No processo Fenton heterogêneo, as reações entre as espécies de ferro e o peróxido de hidrogênio ocorrem na superfície de um catalisador sólido em solução aquosa. Este processo apresenta vantagens, como a possibilidade de reação em meio próximo da neutralidade, sem a necessidade de separação de ferro residual, ou neutralização da solução final, além de o ferro do catalisador não apresentar problemas de complexação na amostra de efluentes (He et al., 2015; He et al., 2016).

Três possíveis mecanismos podem ocorrer: (i) quimissorção de contaminantes na superfície dos catalisadores; (ii) reação do peróxido de hidrogênio com ferro lixiviado livre em solução; (iii) reação do peróxido de hidrogênio com as espécies de ferro na superfície dos catalisadores e sua decomposição em radicais hidroxila (Rahim et al., 2015). Sun et al. (2013) propõem as seguintes reações para o processo Fenton heterogêneo mediado por nanopartículas de Fe_3O_4 . (Eq. 9-15).

F = Fármaco Ativos; F^* = intermediários; $_s$ = adsorvido





Vários materiais têm sido avaliados como catalisadores para o processo Fenton heterogêneo como os minerais de ferro, incluindo magnetita (Fe_3O_4), hematita ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$), goetita ($\alpha\text{-FeOOH}$) e maghemita ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) (Rahim et al., 2014), que são componentes comuns do solo. Estes podem servir como material ambientalmente benigno com capacidade para a remoção de contaminantes. Esses óxidos de ferro e partículas de ferro revestidas apresentam uma atividade catalítica para superar os problemas associados ao Fenton homogêneo, o que tem ganhado cada vez mais atenção, para o desenvolvimento de um suporte para catalisadores Fenton heterogêneos, tais como argilas pilarizadas, carvão ativado, alumina e zeólitas (Mirzaei et al., 2017).

Além disso, o uso de material microporoso como suporte de catalisador em processos Fenton ou tipo Fenton é uma abordagem promissora devido à possível associação de efeitos entre oxidação e adsorção. A incorporação de nanopartículas de óxido de ferro em suportes como carvão ativado, reduz a forte tendência de aglomeração de nanopartículas devido a interações inter-partículas (Mirzaei et al., 2017).

2.4. Magnetita

A magnetita ganhou considerável atenção no processo Fenton, em relação a outros óxidos de ferro devido às suas características únicas: (i) presença de Fe(II) em sua estrutura, o que melhora a produção de radicais hidroxila pela reação de Fenton; (ii) alta atividade catalítica devido aos cátions octaédricos que estão na superfície do cristal; (iii) seu fácil manuseio e subsequente separação devido ao seu magnetismo; (iv) possibilidade de aumento da atividade catalítica devido à substituição isoestrutural de Fe(II) por diferentes metais de transição de estado de oxidação II; e (v) maior mobilidade de elétrons em sua estrutura espinélio (Rahim et al., 2014; He et al., 2015).

A estrutura cristalina da magnetita segue um padrão de espinélio inverso com camadas alternadas octaédricas e tetraédricas-octaedrais. As espécies de Fe(II) ocupam metade dos sítios de rede octaédrica devido à maior energia de

estabilização do campo de cristal Fe(II); as espécies de Fe(III) ocupam os outros sítios de rede octaédrica e todos os sítios de rede tetraédricos. Além disso, as células unitárias de magnetita aderem ao padrão cúbico de face centrada (Blaney, 2007).

Kim et al. (2001) descrevem um procedimento de síntese e estabilização de nanopartículas de magnetita com razão molar 1/2 das espécies Fe^{2+} e Fe^{3+} , vertidas lentamente sobre solução alcalina, sob vigorosa agitação e aspersão de nitrogênio.

Ao usar a técnica de co-precipitação para a síntese, existe um fenômeno de agregação dessas partículas até que, pelo seu tamanho, elas tendem a se estabilizar (Blaney, 2007).

2.5. Óxido de grafeno (OG) como suporte e nanopartículas de magnetita (Fe_3O_4)

A família do grafeno (monocamada de grafite) emergiu na tendência de se tornar o material do futuro. Semelhante ao grafeno, o óxido de grafeno (OG) pode ser considerado como uma monocamada de óxido de grafite. Como a grafite, ela mantém sua estrutura 2D em certa medida, com ligações aromáticas, especialmente a estrutura do anel. Assim, também existem funções como álcoois, éteres e ácidos carboxílicos distribuídos pela folha de óxido de grafeno e alguns carbonos com hibridação sp^3 . Uma representação esquemática da estrutura do óxido de grafeno é apresentada na Figura 1.

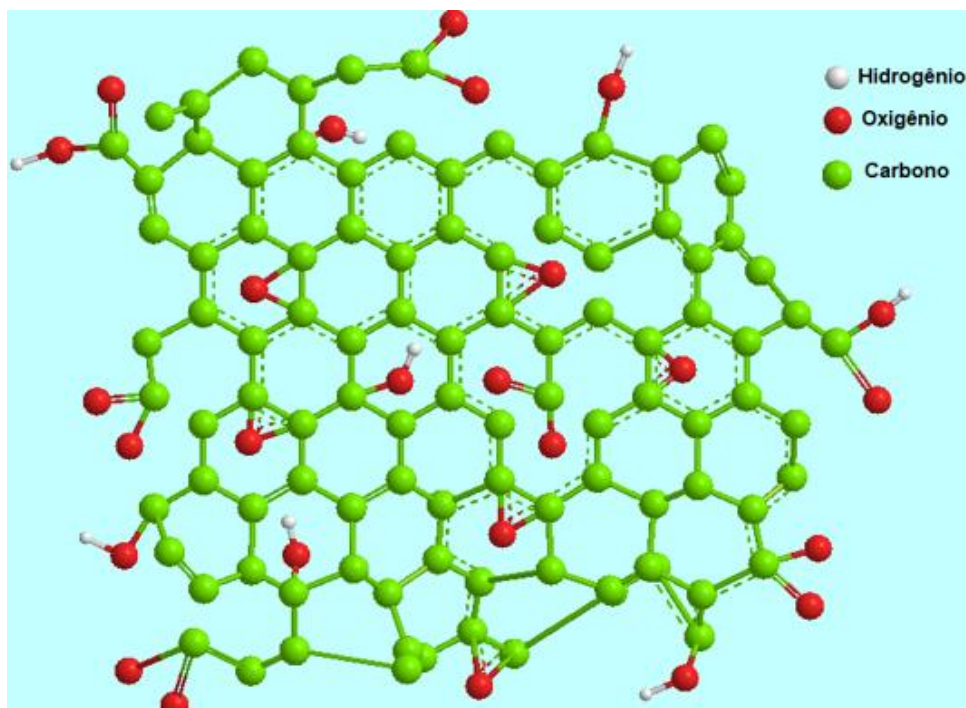


Figura 1. Representação esquemática da estrutura do óxido de grafeno (Fonte: Autor).

O interesse no óxido de grafeno é devido à característica de suas partículas em forma de folhas, com grande área superficial, boa condutividade, caráter hidrofílico, com aplicação em várias áreas, como a adsorção de contaminantes, ótica e eletrônica (Santhosh et al., 2016).

Em 1958, Hummers e Offeman desenvolveram um método de síntese de óxido de grafeno, reagindo grafite com uma mistura de KMnO_4 e H_2SO_4 concentrado, que alcançou altos níveis de oxidação de grafite. Após a oxidação do grafite, o óxido de grafeno pode ser obtido por esfoliação do óxido de grafite por sonicação em água ou meio orgânico, separando as folhas em monocamadas (Zhao et al., 2015).

O método de Hummers possui modificações como a adição de ácido fosfórico e a remoção do uso de nitrato de sódio. Marcano et al. (2001) apresentaram duas modificações ao método inicial, o último oferece vantagens como: não implica uma grande exotermia, não produz gases tóxicos na síntese, produz uma fração maior de carbono hidrofílico oxidado e uma estrutura mais regular em comparação com os outros dois métodos.

Embora as propriedades físico-químicas do óxido de grafeno já tenham sido estudadas, o efeito da reação de Fenton sobre este é ainda pouco explorado na literatura.

O óxido de grafeno tem sido utilizado como suporte de óxidos de ferro para a degradação de poluentes em processo Fenton heterogêneo. As investigações de processo Fenton heterogêneo com magnetita suportada para a remoção de contaminantes são apresentadas na Tabela 2.

Óxido de grafeno pode ser usado como um agente oxidante eficiente para a formação de nanopartículas de magnetita em sua superfície a partir de Fe^{2+} em meio básico, pH 9, resultando no compósito Fe_3O_4 /óxido de grafeno reduzido (rOG) (Xue et al., 2011). Sob condições hidrotérmicas, a síntese do compósito Fe_3O_4 /rOG, pela reação redox entre OG e $\text{Fe}(\text{OH})_2$ pode ocorrer, e suas propriedades como tamanho, morfologia e distribuição superficial dependem de fatores como pH, tempo de reação hidrotérmica e relação Fe^{2+} /OG (Wu et al., 2012). Além da estrutura das nanopartículas depositadas nas folhas de óxido de grafeno (Zubir et al., 2014; Zhou et al., 2017), verificou-se que após um processo de automontagem eletrostática pode-se obter um tipo de estrutura core-shell Fe_3O_4 @OG, que apresenta alta magnetização, com capacidade de quimissorção de proteínas (Wei et al., 2012).

O compósito OG/ Fe_3O_4 foi sintetizado com sucesso pelo método de precipitação e aplicado na degradação de fármacos (Zhou et al., 2017), de corantes (Zubir et al., 2014), na adsorção de metais (Su et al., 2017) assim como portadores de drogas controladas (Yang et al., 2009). Além de seu uso como catalisador para a reação de Fenton, o compósito Fe_3O_4 -rOG foi utilizado como fotocatalisador, mostrando um bom desempenho devido à maior adsorção e à redução da recombinação de portadores de carga (Peik-See et al., 2014). O compósito OG- Fe_2O_3 (com hematita) foi sintetizado por hidrólise para a degradação de um corante, operou a uma faixa de pH mais ampla (de 3 a 12), onde o catalisador era estável, tinha alta eficiência catalítica e lixiviação de ferro insignificante após 10 ciclos de usos consecutivos (Liu et al., 2017). Além disso, rOG foi sintetizado com sucesso pelo método de impregnação, obtendo-se um compósito rGO- Fe_3O_4 - Mn_3O_4 para a degradação de fármacos (Wan et al., 2017), tendo sido também utilizado no compósito rOG- TiO_2 para a degradação de um corante (Gan et al., 2014).

Ao adicionar um suporte com alta capacidade de adsorção a um catalisador com bom desempenho catalítico, um efeito associativo entre eles é alcançado, como mostrado em trabalhos anteriores (Zubir et al., 2014, Kim et al., 2008).

Na degradação de tetraciclina, foi mostrado que a capacidade de adsorção do carvão ativado como suporte, na degradação via reação de Fenton, junto às nanopartículas de magnetita pode aumentar a eficácia do processo em até 98,7%, de modo que os testes demonstraram a estabilidade da ligação de ferro com a estrutura de carbono (Jaafarzadeh et al., 2015).

Foram relatados mecanismos de transformação do poluente em intermediários na superfície da magnetita, onde os radicais hidroxila são os oxidantes que reagem rapidamente com os contaminantes com baixa lixiviação de ferro (Sun et al., 2011; 2013).

Testes de durabilidade mostraram que após 5 ciclos de catálise, o compósito OG/Fe₃O₄ manteve a sua atividade catalítica, além da possível adsorção de radicais hidroxilas na superfície de OG (Zhou et al., 2017).

Quando nanopartículas de magnetita estão suportadas em OG ou em materiais porosos, o tempo de reação, bem como a concentração de magnetita e de H₂O₂ podem ser consideravelmente reduzidos comparado com a magnetita não suportada, pois a atividade catalítica é aumentada principalmente devido ao aumento da área superficial, que se caracteriza como uma vantagem ao trabalhar com compósitos baseados em magnetita e materiais derivados de carbono.

Tabela 2. Principais resultados de aplicação de processo Fenton heterogêneo para a remoção de poluentes orgânicos usando magnetita (Fonte: Autor).

Contaminante alvo/ Concentração (mg L ⁻¹)	Catalisador	Parâmetros operacionais			Condições Otimizadas	Referencia
		H ₂ O ₂ (mmol L ⁻¹)	Cat (mg L ⁻¹)	pH		
Laranja ácido 7/35	OG/Fe ₃ O ₄	22	200	3	97% remoção em 180 min	Zubir et al., 2014
Tetraciclina/10	CA/Fe ₃ O ₄	80	300	3	99,7% remoção em 240 min	Jaafarzadeh et al., 2015
Carbamazepina /15, ibuprofeno/15	Fe ₃ O ₄ NPs	60 0	1840	7	95% remoção em 12 horas para CBZ, 75% remoção para IBP	Sun et al., 2013
p-Nitrofenol /45	Fe ₃ O ₄ NPs	62 0	1500	7	90% remoção em 10 horas	Sun et al., 2011
Isatin/20	OG/ Fe ₃ O ₄	25	300	3, 5	95% remoção em 180 minutos, 60% TOC remoção em 180 min	Zhou et al., 2017
Rodamina B/10	MWCNT/ Fe ₃ O ₄	0,5 5	500	2	95% remoção em 120 minutos por foto-Fenton com luz uv 365nm 4 W	Kim et al., 2008

OG: Óxido de grafeno, CA: Carvão ativado, MWCNT: nanotubos de carbono multiparedes, NPs: Nanopartículas.

Neste trabalho foi estudada a influência do óxido de grafeno no compósito com magnetita, com diferentes proporções de massas entre os materiais (m/m) como catalisador no processo Fenton. Apesar de este compósito já ter sido aplicado ao processo Fenton, este foi escolhido porque as alterações químicas e estruturais que ocorrem no material durante a reação de Fenton ainda não foram estudadas, além do tipo de radical envolvido no processo, bem como a aplicação em tratamento de efluente de ETE.

3. Conclusões

O compósito OG/Fe₃O₄ foi obtido com sucesso pelo método de co-precipitação, onde a oxidação de grafite foi evidenciada, por DRX, espectroscopia Raman e infravermelho, de várias camadas para algumas, com grupos funcionais oxigenados.

Os compósitos de OG/Fe₃O₄ sintetizados são constituídos de nanopartículas cúbicas de Fe₃O₄ de dimensões menores que 10 nm, distribuídas sobre e entre as folhas de OG, reduzindo a agregação de partículas magnéticas. Os compósitos mostraram-se superparamagnéticos e mesoporosos com diâmetro de poro nanométrico. Da mesma forma, sua área específica e sua saturação magnética se mostraram dependentes do tamanho médio do cristalito. Espectros de FTIR indicaram, que a união desses dois materiais ocorre por meio da ligação Fe-O-C, principalmente por ligações carboxílicas, e também que os compósitos apresentam maior quantidade de defeitos e maior número de carbonos com hibridação sp³ devido à perda de grupos insaturados e aumento de ligações carboxílicas.

Verificou-se que o fator mais significativo na degradação da cafeína foi o pH, como evidenciado no planejamento fatorial, na isoterma de adsorção e no estudo do efeito do pH. Para o compósito 1/25, verificou-se que um tempo de pré-adsorção de 10 minutos melhora a degradação, no entanto, a fonte de irradiação não mostrou efeito significativo porque a magnetita isolada não apresentou fotoatividade. O compósito 3/25 foi o melhor catalisador e levou a degradação completa da cafeína (até níveis abaixo do LD) em 60 min de catálise com um baixo consumo de peróxido, mostrando a eficiência do catalisador. Além disso, verificou-se que tanto a pré-adsorção quanto a quantidade de peróxido de hidrogênio e a irradiação UV não têm efeito significativo na degradação. Mas a radiação solar mostrou uma melhoria para atingir a degradação total em 40 minutos.

Tomando a magnetita como referência, foi encontrada uma melhoria de 17,4 vezes na atividade catalítica do compósito, onde os fatores de influência foram: o aumento da constante de velocidade superficial em 120 vezes, maior geração de radicais HO[•] em 14,5 vezes, melhor transporte do contaminante para a superfície e melhor distribuição de partículas, reduzindo o problema de

agregação. Isso mostra o efeito associativo entre o OG e a magnetita combinando um catalisador com a atividade catalítica e um suporte de boa capacidade de adsorção. Com o uso de sequestrantes, foi verificado que o principal oxidante foi o radical HO[•] superficial, que atinge até 9,4 μmol L⁻¹ com o compósito 3/25.

O compósito não mostrou lixiviação significativa de Fe em pH 3, pH ótimo de trabalho. No entanto, durante o processo de degradação, ocorrem mudanças na superfície do catalisador, com menos ligações entre o OG e a magnetita e uma fase mais reduzida, com mais funções álcoois e éteres e imperfeições no plano 2D do OG.

Devido ao seu caráter magnético, o catalisador pode ser coletado com um ímã sem problemas depois da degradação. Enquanto a remoção do DOC mostrou que, apesar de se obter uma degradação completa da cafeína, os produtos de degradação estão presentes.

Finalmente, para a aplicação do catalisador em amostras de efluente de ETE, foi obtida uma baixa porcentagem de degradação devido à sua matriz complexa, com sequestrantes de radicais e alto conteúdo de matéria orgânica.

Em conclusão, foi possível obter um catalisador aprimorado, com excelente desempenho catalítico. Assim, o compósito OG/Fe₃O₄ é mostrado como um catalisador promissor para o processo Fenton sem a necessidade de irradiação e com bom desempenho no consumo de peróxido de hidrogênio para geração de radicais HO[•]. Para aplicar esse catalisador para tratar águas residuais por Fenton, é necessário alterar as condições da reação para obter uma melhor eficiência catalítica.

4. Referências

Bai, H.; Jiang, W.; Kotchey, G. P.; Saidi, W. A.; Bythell, B. J.; Jarvis, J. M.; Marshall, A. G.; Robinson, R. A. S.; Star, A. Insight into the mechanism of graphene oxide degradation via the photo-Fenton reaction. **The journal of Physical Chemistry C**, v. 118, p. 10519-10529, 2014.

Balakrishna, K.; Rath, A.; Praveenkumarreddy, Y.; Guruge, K. S.; Subedi, B. A review of the occurrence of pharmaceuticals and personal care products in Indian water bodies. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 137, p. 113-120, 2017.

Blaney, L. Magnetite (Fe_3O_4): Properties, synthesis, and applications. **Lehigh Preserve**, v. 15, p. 33-81, 2007.

Brittain, H. G.; **Profiles of drug substances, excipients, and related methodology Volume 33**. 1st ed. USA: Elsevier Inc., C2007. 106 p.

Buerge, I. J.; Poiger, T.; Müller, M. D.; Buser, H. R. Caffeine, an anthropogenic marker for wastewater contamination of surface waters. **Environmental Science & Technology**, v. 37, p. 691–700, 2003.

Canela, M. C.; Jardim, W. F.; Sodré, F. F.; Grassi, M. T. **Cafeína em águas de abastecimento público no Brasil**. 1st ed. São Carlos: Cubo, c2014. 12-18 p.

Chen, Y. H.; Huang, Y. H.; Wen, C. C.; Wang, Y. H.; Chen, W. L.; Chen, L. C.; Tsay, H. J. Movement disorder and neuromuscular change in zebrafish embryos after exposure to caffeine. **Neurotoxicology and Teratology**, v. 30, p. 440-447, 2008.

Dalmázio, I.; Santos, L.; Lopes, R.; Eberlin, M.; Augusti, R. Advanced oxidation of caffeine in water: on-Line and real-time monitoring by electrospray ionization mass spectrometry. **Environmental Science & Technology**, v. 39, p. 5982-5988, 2005.

Eigler, S.; Dotzer, C.; Hirsch, A. Visualization of defect densities in reduced graphene oxide. **Carbon** **50**, v. 50, n.10, p. 3666-3673, 2012.

El Ghandoor, H.; Zidan, H. M.; Khalil, M. M. H.; Ismail, M. I. M. Synthesis and some physical properties of magnetite (Fe_3O_4) nanoparticles. **International Journal of Electrochemical Science**, v. 7, p. 5734-5745, 2012.

Feng, Y.; Liao C.; Kaimin, S. Copper-promoted circumneutral activation of H_2O_2 by magnetic CuFe_2O_4 spinel nanoparticles: mechanism, stoichiometric efficiency, and pathway of degrading sulfanilamide. **Chemosphere**, v. 154, p. 573-582, 2016.

Gao, P.; Ding, Y.; Li, H.; Xagorarakis, I. Occurrence of pharmaceuticals in a municipal wastewater treatment plant: mass balance and removal processes. **Chemosphere**, v. 88, p.17-24, 2012.

Gan, Z.; Wu, X.; Meng, M.; Zhu, X.; Yang, L.; Chu, P. K. Photothermal contribution to enhanced photocatalytic performance of graphene-based nanocomposites. **ACS Nano**, v. 8, p. 9304-9310, 2014.

Gardinali, P. R.; Zhao, X. Trace determination of caffeine in surface water samples by liquid chromatography-atmospheric pressure chemical ionization-mass spectrometry (LC-APCI-MS). **Environment International**, v. 28, p. 521-528, 2002.

Gómez, L. F.; Sarria, V. M. Fotodegradación heterogénea de bisfenol a en agua con dióxido de titanio. **Química Nova**, v. 32, n. 5, p. 1164-1169, 2009.

Gonçalves, E. S.; Rodrigues, S. V.; da Silva-filho, E. V. The use of caffeine as a chemical marker of domestic wastewater contamination in surface waters: seasonal and spatial variations in Teresópolis, Brazil. **Ambiente & Água - an Interdisciplinary Journal Applied Science**, v. 12, n.2, p. 192-202, 2017.

Grebel, J. E.; Pignatello, J. J.; Mitch, W. A. Effect of halide ions and carbonates on organic contaminant degradation by hydroxyl radical-based advanced oxidation processes in saline waters. **Environmental Science & Technology**, v. 44, p. 6822-6828, 2010.

He, H.; Zhong, Y.; Liang, X.; Tan, W.; Zhu, J.; Wang, C. Y. Natural magnetite: an efficient catalyst for the degradation of organic contaminant. **Scientific Report**, v. 5, p. 10139, 2015.

He, J.; Yang, X.; Men, B.; Wang, D. Interfacial mechanisms of heterogeneous Fenton reactions catalyzed by iron-based materials: a review. **Journal of Environmental Science**, v. 39, p. 97-109, 2016.

Jaafarzadeh, N.; Kakavandi, B.; Takdastan, A.; Kalantary, R. R.; Azizi, M.; Jorfi, S. Powder activated carbon/Fe₃O₄ hybrid composite as a highly efficient heterogeneous catalyst for Fenton oxidation of tetracycline: degradation mechanism and kinetic. **RSC Advances**, v. 5, p. 84718-84728, 2015.

Jordan, D.; Gonzáles-Chávez, D.; Laura, D.; León, L. M. H.; Montebanco, E.; Gutarra, A.; Avilés-Felix, L. Detection of magnetic moment in thin films with a home-made vibrating sample magnetometer. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 456, P. 56-61, 2018.

Kim, D. K.; Zhang, Y.; Voit, W.; Rao, K. V.; Muhammed, M. Synthesis and characterization of surfactant-coated superparamagnetic monodispersed iron oxide nanoparticles. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 225, p. 30-36, 2001.

Kim, M.; Im, J. S.; In, S. J.; Kim, H.; Kim, J. G.; Lee, Y. S.; Improved photo degradation of rhodamine b dye using iron oxide/carbon nanocomposite by photo-fenton reaction. **Carbon letters**, v. 9, n. 3, p. 195-199, 2008

Kurissery, S.; Kanavillil, N.; Verenitch, S.; Mazumder, A. Caffeine as an anthropogenic marker of domestic waste: A study from Lake Simcoe watershed. **Ecological Indicators**, v. 23, p. 501-508, 2012.

Li, Y.; Li, X.; Li, J.; Yin, J. Photocatalytic degradation of methyl orange by TiO₂-coated activated carbon and kinetic study. **Water Research**, v. 40, p. 1119-1126, 2006.

Li, Q.; Kartikowati, C. W.; Horie, S.; Ogi, T.; Iwaki, T.; Okuyama, K. Correlation between particle size/domain structure and magnetic properties of highly crystalline Fe₃O₄ nanoparticles. **Scientific Reports**, v. 7, p. 9894, 2017.

Liu, Y.; Jin, W.; Zhao, Y.; Zhang, G.; Zhang, W. Enhanced catalytic degradation of methylene blue by α -Fe₂O₃/graphene oxide via heterogeneous photo-Fenton reactions. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 206, p. 642–652, 2017.

López-Pacheco, I. Y.; Silva-Núñez, A.; Salinas-Salazar, C.; Arévalo-Gallegos, A.; Lizarazo-Holguin, L. A.; Barceló, D.; Iqba, H. M. N.; Parra-Saldívar, R. Anthropogenic contaminants of high concern: existence in water resources and their adverse effects. **Science of the Total Environment**, v. 690, p. 1068-1088, 2019.

Maaz, K.; Karim, S.; Mumtaz, A.; Hasanain, S. K.; Liu, J.; Duan, J. L. Synthesis and magnetic characterization of nickel ferrite nanoparticles prepared by co-precipitation route. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 321, p. 1838-1842, 2009.

Maezono, T.; Tokurama, M.; Sekine, M.; Kawase, Y. Hydroxyl radical concentration profile in photo-Fenton oxidation process: generation and consumption of hydroxyl radicals during the discoloration of azo-dye Orange II. **Chemosphere**, v. 82, p. 1422-1430, 2011.

Marcano, D. C.; Kosynkin, D. V.; Berlin, J. M.; Sinitskii, A.; Sun, Z.; Slesarev, A.; Alemany, L. B.; Lu, W.; Tour, J. M. Improved synthesis of graphene oxide. **ACS Nano**, v. 4, n. 8, p. 4806-4814, 2010.

Mays, T. J. A new classification of pore sizes. **Studies in Surface Science and Catalysis**, v. 160, p. 57-62, 2007.

Mirzaei, A.; Chen, Z.; Haghighat, F.; Yerushalmi, L. Removal of pharmaceuticals from water by homo/heterogeneous Fenton-type processes - a review. **Chemosphere**, v. 174, p. 665-688, 2017.

Mohd, F. A. N.; Praveena, S. M.; Aris, A. Z. Public awareness level and occurrence of pharmaceutical residues in drinking water with potential health risk: A study from Kajang (Malaysia). **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 185, p. 109681, 2019.

Montagner, C. C.; Sodré, F. F.; Acayaba, R. D.; Vidal, C.; Campestrini, I.; Locatelli, M. A.; Pescara, I. C.; Albuquerque, A. F.; Umbuzeiro, G. A.; Jardim, W. F. Ten years-snapshot of the occurrence of emerging contaminants in drinking, surface and ground waters and wastewaters from São Paulo state, Brazil. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 30, n. 3, p. 614-632, 2019.

Mortatti, J.; Krug, F. J.; Pessenda, L. C. R.; Zagatto E. A. G.; Jørgensen S. S. Determination of iron in natural waters and plant material with 1,10-phenanthroline by flow injection analysis. **Analyst**, v. 107, p. 659–663, 1982.

Nogueira, R. F. P.; Oliveira, M. C.; Paterlini, W. C. Simple and fast spectrophotometric determination of H₂O₂ in photo-Fenton reactions using metavanadate. **Talanta**, v. 66, p. 86–91, 2005.

Nogueira, R. F. P.; Trovó, A. G.; Silva, M. R. A.; Villa, R. D.; Olivera, M. C. Fundamentos e aplicações ambientais dos processos Fenton e foto-Fenton. **Química Nova**, v. 30, n. 2, 400-408, 2007.

Peik-See, T.; Pandikumar, A.; Ngee, L. H.; Ming, H. N.; Hua, C. C. Magnetically separable reduced graphene oxide/iron oxide nanocomposite materials for environmental remediation. **Catalysis Science & Technology**, v. 4, p. 4396-4405, 2014.

Perini, J. A. L.; Silva, B. F.; Nogueira, R. F. P. Zero-valent iron mediated degradation of ciprofloxacin – Assessment of adsorption, operational parameters and degradation products. **Chemosphere**, v. 117, p. 345-352, 2014.

Pignatello, J., Oliveros, E. and MacKay, A., Advanced oxidation processes for organic contaminant destruction based on the fenton reaction and related chemistry. **Critical Reviews in Environmental Science and Technology**, v. 36, p. 1-84, 2006.

Praveena, S. M.; Mohd, M. Z. R.; Mohd, F. A. N.; Yee, W. S.; Aris, A. Z. Occurrence and potential human health risk of pharmaceutical residues in drinking water from Putrajaya (Malaysia). **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 180, p. 549-556, 2019.

Rahim S. P.; Abdul A. A. R.; Wan W. M. A. D. Review on the application of modified iron oxides as heterogeneous catalysts in Fenton reactions. **Journal of Cleaner Production**, v. 64, p. 24-35, 2014.

Rahim S. P.; Abdul A. A. R.; Wan W. M. A. D. Review on the main advances in photo-Fenton oxidation system for recalcitrant wastewaters. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 21, p. 53-69, 2015.

Ribani, M.; Bottoli, C. B. G.; Collins, C. H.; Jardim, I. C. S. F.; Melo, L. F. C. Validação em métodos cromatográficos e eletroforéticos. **Química Nova**, v. 27, n. 5, p. 771-780, 2004.

Rojas-Mantilla, H. D.; Ayala-Durán, S. C.; Nogueira, R. F. P. Parameters affecting LED photoreactor efficiency in a heterogeneous photo-Fenton process using iron mining residue as catalyst. **Journal of Environmental Science and Health, Part A, toxic/hazardous substances & environmental engineering**, v. 54, n. 13, p. 1277-1286, 2019.

Rosa, L. V.; Ardais, A. P.; Costa, F. V.; Fontana, B. D.; Quadros, V. A.; Porciúncula, L. O.; Rosemberg, D. B. Different effects of caffeine on behavioral neurophenotypes of two zebrafish populations. **Pharmacology Biochemistry and Behavior**, v. 165, p. 1-8, 2018.

Santos-Silva, T. G.; Montagner, C. C.; Martinez, C. B. R. Evaluation of caffeine effects on biochemical and genotoxic biomarkers in the neotropical freshwater

teleost *Prochilodus lineatus*. **Environmental Toxicology Pharmacology**, v. 58, p. 237-242, 2018.

Santhosh, C.; Velmurugan, V.; Jacob, G.; Jeong, S. K.; Grace, A. N.; Bhatnagar, A. Role of nanomaterials in water treatment applications: a review. **Chemical Engineering Journal**, v. 306, p. 1116-1137, 2016.

Sartori, A. G. O.; Silva, M.V. Consumo de cafeína no Brasil. **Nutrire**, v. 38, p. 71, 2013.

Shen, J.; Hu, Y.; Shi, M.; Li, N.; Ma, H.; Ye, M. One-step synthesis of graphene oxide-magnetic nanoparticle composite. **The Journal of Physical Chemistry**, v. 114, p. 1498-1503, 2010.

Sodré, F. F.; Locatelli, M. A. F.; Jardim, W. F. Occurrence of emerging contaminants in brazilian drinking waters: a sewage-to-tap issue. **Water Air and Soil Pollution**, v. 206, p. 57-67, 2010.

Sponza, D. T.; Alicanoglu, P. Reuse and recovery of raw hospital wastewater containing ofloxacin after photocatalytic treatment with nano graphene oxide magnetite. **Water Science & Technology**, v. 77, p. 304-322, 2017.

Stobinski, L.; Lesiak, B.; Malolepszy, A.; Mazurkiewicz, M.; Mierzwa, B.; Graphene oxide and reduced graphene oxide studied by the XRD, TEM and electron spectroscopy methods, **Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena**, v. 195, p. 145-154, 2014.

Su, H.; Ye, Z.; Hmidi, N. High-performance iron oxide–graphene oxide nanocomposite adsorbents for arsenic removal. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 522, p. 161-172, 2017.

Sun, S. P.; Lemley, A. T. p-Nitrophenol degradation by a heterogeneous Fenton-like reaction on nano-magnetite: process optimization, kinetics, and degradation pathways. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 349, p. 71-79, 2011.

Sun, S. P.; Zeng, X.; Lemley, A. T. Nano-magnetite catalyzed heterogeneous Fenton-like degradation of emerging contaminants carbamazepine and ibuprofen in aqueous suspensions and montmorillonite clay slurries at neutral pH. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 371, p. 94-103, 2013.

Thi T. H. V.; Thi T. T. T.; Thi H. N. L.; Thi P. H. N.; Bui, N. Q.; Essayem, N. A New green approach for the reduction of graphene oxide nanosheets using caffeine. **Bulletin of Materials Science**, v. 38, p. 667-671, 2015.

Trovó, A. G.; Silva, T. F. S.; Gomes, O.; Machado, A. E. H.; Neto, W. B.; Muller, P. S.; Daniel, D. Degradation of caffeine by photo-Fenton process: optimization of treatment conditions using experimental design. **Chemosphere**, v. 90, p. 170-175, 2013.

Verlicchi, P.; Zambello, E. Pharmaceuticals and personal care products in untreated and treated sewage sludge: occurrence and environmental risk in the case of application on soil — a critical review. **Science of the Total Environment**, v. 538, p. 750-767, 2015.

Wan, Z.; Wang, J. Degradation of sulfamethazine using $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Mn}_3\text{O}_4$ /reduced graphene oxide hybrid as Fenton-like catalyst. **Journal of Hazardous Materials**, v. 324, p. 653-664, 2017.

Wei, H.; Yang, W.; Xi, Q.; Chen, X. Preparation of Fe_3O_4 @graphene oxide core-shell magnetic particles for use in protein adsorption. **Materials Letters**, v. 82, p. 224-226, 2012.

Wu, H.; Gao, G.; Zhou, X.; Zhang, Y.; Guo, S. Control on the formation of Fe_3O_4 nanoparticles on chemically reduced graphene oxide surfaces. **CrystEngComm**, v. 14, p. 499-504, 2012.

Xu, L.; Wang, J. Magnetic nanoscaled $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{CeO}_2$ composite as an efficient fenton-like heterogeneous catalyst for degradation of 4-chlorophenol. **Environmental Science & Technology**, v.46, p. 10145-10153, 2012.

Xu, L.; Wang, J. Fenton-like degradation of 2,4-dichlorophenol using Fe_3O_4 magnetic nanoparticles. **Applied Catalysis B: Environmental**, v.123-124, p. 117-126, 2012.

Xue, Y.; Chen, H.; Yu, D.; Wang, S.; Yardeni, M.; Dai, Q.; Guo, M.; Liu, Y.; Lu, F.; Qu, J.; Dai, L. Oxidizing metal ions with graphene oxide: the in situ formation of magnetic nanoparticles on self-reduced graphene sheets for multifunctional application. **Chemical Communications**, v. 47, p. 11689-11691, 2011.

Yang, X.; Zhang, X.; Ma, Y.; Huang, Y.; Wang, Y.; Chen, Y. Superparamagnetic graphene oxide- Fe_3O_4 nanoparticles hybrid for controlled targeted drug carriers. **Journal of Materials Chemistry**, v. 19, p. 2710-2714, 2009.

Yeh, C. H.; Liao, Y. F.; Chang, C. Y.; Tsai, J. N.; Wang, Y. H.; Cheng, C. C.; Wen, C. C.; Chen, Y. H. Caffeine treatment disturbs the angiogenesis of zebrafish embryos. **Drug and Chemical Toxicology**, v. 35, n.4, p. 361-365, 2012.

Zhao, J.; Liu, L.; Li, F. **Graphene Oxide: Physics and Applications**. 1st ed. New York: Springer, c2015. 20-21 p.

Zhou, Z.; Su, M.; Shih, K. Highly efficient and recyclable graphene oxide-magnetite composites for isatin mineralization. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 725, p. 302-309, 2017.

Zubir, N. A.; Yacou, C.; Motuzas, J.; Zhang, X.; Costa, J. C. D. Structural and functional investigation of graphene oxide- Fe_3O_4 nanocomposites for the heterogeneous Fenton-like reaction. **Scientific Reports**, v. 4, p. 4594, 2014.