

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

MANUEL ALEJANDRO RAMIREZ UBILLUS

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

Orientadora: Prof<sup>a</sup>. 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.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> RAQUEL FERNANDES PUPO NOGUEIRA  
Departamento de Química Analítica / Instituto de Química - UNESP - Araraquara

Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> 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](mailto: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 6<sup>th</sup> 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/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) 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/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) composite was studied as a catalyst in the heterogeneous Fenton process. The characterization of the synthesized material from magnetite co-precipitation 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

|                                                                                                                                                                                                                     |    |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| <b>Figura 1.</b> Representação esquemática da estrutura do oxido de grafeno (Fonte: Autor). .....                                                                                                                   | 22 |
| <b>Figura 2.</b> Diagrama do procedimento experimental para a síntese de A) OG e B) OG/Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> (Fonte: Autor). .....                                                                         | 28 |
| <b>Figura 3.</b> Esquema do reator a ser utilizado no processo foto-Fenton heterogêneo (Fonte: Autor). .....                                                                                                        | 30 |
| <b>Figura 4.</b> Curva analítica para determinação de cafeína em água purificada por HPLC. Fave móvel: metanol/água (35/65), 0,6 mL min <sup>-1</sup> ; detecção em 273 nm e 20 µL de injeção (Fonte: Autor). ..... | 33 |
| <b>Figura 5.</b> Imagens de MEV de A) e B) OG, C) e D) OG/Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> 1/25, E) e F) OG/Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> 3/25, G) e H) Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> (Fonte: Autor). .....         | 35 |
| <b>Figura 6.</b> Espectros EDS de a) OG, b) OG/Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> 1/25, c) OG/Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> 3/25, d) Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> (Fonte: Autor). .....                              | 36 |
| <b>Figura 7.</b> Imagens de TEM de A) Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> , B) OG, C) OG/Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> 1/25 e D) OG/Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> 3/25 (Fonte: Autor). .....                           | 38 |
| <b>Figura 8.</b> Distribuições de tamanho de nanopartículas cubicas a) Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> , b) OG/Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> 1/25, c) OG/Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> 3/25 (Fonte: Autor). .....  | 39 |
| <b>Figura 9.</b> Padrões de DRX de Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> , compósitos OG/Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> , grafite e OG (Fonte: Autor). .....                                                               | 41 |
| <b>Figura 10.</b> Espectros FTIR de OG, compósitos OG/Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> e Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> (Fonte: Autor). .....                                                                         | 43 |
| <b>Figura 11.</b> Espectro Raman de OG, compósitos OG/Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> e Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> (Fonte: Autor). .....                                                                         | 44 |
| <b>Figura 12.</b> Curvas de histerese de Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> e compósitos OG/Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> (Fonte: Autor). .....                                                                        | 46 |
| <b>Figura 13.</b> Diagrama de Pareto de efeitos (Fonte: Autor). .....                                                                                                                                               | 49 |
| <b>Figura 14.</b> Gráficos de contorno para a degradação de cafeína A) Fenton B) foto- Fenton (Fonte: Autor). .....                                                                                                 | 50 |
| <b>Figura 15.</b> Efeito do óxido de grafeno na degradação de cafeína (Fonte: Autor). .....                                                                                                                         | 52 |
| <b>Figura 16.</b> Efeito da pré-adsorção (10 min) na degradação de cafeína pelo compósito OG/Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> 3/25 (Fonte: Autor). .....                                                              | 53 |
| <b>Figura 17.</b> Efeito de pH na degradação de cafeína (Fonte: Autor). .....                                                                                                                                       | 55 |
| <b>Figura 18.</b> Potencial zeta em função do pH do compósito OG/Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> 3/25 e cafeína (Fonte: Autor). .....                                                                                | 56 |
| <b>Figura 19.</b> Consumo de peróxido de hidrogênio na degradação da cafeína por Fenton (Fonte: Autor). .....                                                                                                       | 57 |
| <b>Figura 20.</b> Efeito da concentração inicial de peróxido de hidrogênio na degradação de cafeína por Fenton (Fonte: Autor). .....                                                                                | 59 |
| <b>Figura 21.</b> Cromatograma depois de A) 40 min e B) 120 min de degradação de cafeína por Fenton (Fonte: Autor). .....                                                                                           | 60 |
| <b>Figura 22.</b> Influência da irradiação solar na degradação de cafeína por foto-Fenton (Fonte: Autor). .....                                                                                                     | 61 |
| <b>Figura 23.</b> Degradação de cafeína por Fenton em diferentes concentrações iniciais de cafeína e pH (Fonte: Autor). .....                                                                                       | 63 |
| <b>Figura 24.</b> Relação $1/k_{app}$ em função da concentração inicial de cafeína em diferentes valores de pH inicial (Fonte: Autor). .....                                                                        | 65 |

|                                                                                                                                                                                       |    |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| <b>Figura 25.</b> Degradação de cafeína com diferentes concentrações iniciais de cafeína e tipo de catalisador pelo processo Fenton (Fonte: Autor). ....                              | 67 |
| <b>Figura 26.</b> Relação $1/k_{app}$ em função ao tipo de catalisador e à concentração de cafeína inicial. $Mag = Fe_3O_4$ , 1/25 e 3/25 = mOG/m $Fe_3O_4$ (Fonte: Autor). ..        | 68 |
| <b>Figura 27.</b> Efeito do sequestrante de radicais na degradação de cafeína por Fenton (Fonte: Autor). ....                                                                         | 70 |
| <b>Figura 28.</b> Geração do radical $HO^\bullet$ com diferentes tipos de catalisador (Fonte: Autor). ....                                                                            | 71 |
| <b>Figura 29.</b> Representação esquemática da degradação da cafeína pelo compósito OG/ $Fe_3O_4$ por Fenton heterogêneo (Fonte: Autor). ....                                         | 75 |
| <b>Figura 30.</b> Eficiência catalítica e recuperação (% m/ $m_0$ ) do catalisador OG/ $Fe_3O_4$ 3/25 em função no número de ciclos de reuso, após 1 h de reação (Fonte: Autor). .... | 77 |
| <b>Figura 31.</b> Espectros FT-IR do compósito OG/ $Fe_3O_4$ 3/25, após 2 e 5 ciclos sob as mesmas condições de degradação (Fonte: Autor). ....                                       | 78 |
| <b>Figura 32.</b> Espectros Raman do compósito OG/ $Fe_3O_4$ 3/25 após 1, 3 e 5 ciclos de degradação (Fonte: Autor). ....                                                             | 79 |
| <b>Figura 33.</b> Remoção carbono orgânico dissolvido (COD) de diferentes processos para a avaliação da estabilidade do compósito OG/ $Fe_3O_4$ 3/25 (Fonte: Autor). ....             | 81 |
| <b>Figura 34.</b> Degradação de cafeína em amostra de efluente de ETE (Fonte: Autor). ....                                                                                            | 83 |

## Lista de tabelas

|                                                                                                                                                                                                                     |    |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| <b>Tabela 1.</b> Estrutura química e propriedades da cafeína, usada como poluente alvo neste trabalho. ....                                                                                                         | 16 |
| <b>Tabela 2.</b> Principais resultados de aplicação de processo Fenton heterogêneo para a remoção de poluentes orgânicos usando magnetita (Fonte: Autor).....                                                       | 25 |
| <b>Tabela 3.</b> 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)..... | 33 |
| <b>Tabela 4.</b> Espaço interplanar, parâmetro de rede e tamanho de cristalito de $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , compósitos OG/ $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , OG e grafite (Fonte: Autor). ....                              | 41 |
| <b>Tabela 5.</b> Valores de $I_D/I_G$ para OG e compósitos OG/ $\text{Fe}_3\text{O}_4$ (Fonte: Autor). ..                                                                                                           | 45 |
| <b>Tabela 6.</b> Área específica e diâmetro médio de poro de OG, compósitos OG/ $\text{Fe}_3\text{O}_4$ e $\text{Fe}_3\text{O}_4$ (Fonte: Autor). ....                                                              | 48 |
| <b>Tabela 7.</b> Condições para o planejamento fatorial $2^3$ e porcentagem de degradação de cafeína (Fonte: Autor).....                                                                                            | 49 |
| <b>Tabela 8.</b> 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/ $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 3/25 (Fonte: Autor). ....       | 66 |
| <b>Tabela 9.</b> Constante de velocidade superficial $k_s$ , em função do tipo de catalisador na degradação de cafeína (Fonte: Autor). ....                                                                         | 68 |
| <b>Tabela 11.</b> Efeito sinérgico de $\text{Fe}_3\text{O}_4$ e OG para o processo Fenton e foto-Fenton (Fonte: Autor). ....                                                                                        | 73 |
| <b>Tabela 11.</b> Valores de $I_D/I_G$ para o compósito OG/ $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 3/25 após 1, 3 e 5 ciclos de degradação de cafeína. (Fonte: Autor).....                                                         | 80 |
| <b>Tabela 12.</b> Parâmetros físico-químicos da amostra de efluente de ETE (Fonte: Autor) .....                                                                                                                     | 84 |

## Sumário

|                                                                                                               |           |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------|
| <b>1. Introdução .....</b>                                                                                    | <b>15</b> |
| <b>2. Fundamentação científica .....</b>                                                                      | <b>15</b> |
| 2.1. Cafeína .....                                                                                            | 15        |
| 2.2. Processo Fenton .....                                                                                    | 18        |
| 2.3. Processo Fenton heterogêneo .....                                                                        | 19        |
| 2.4. Magnetita .....                                                                                          | 20        |
| 2.5. Óxido de grafeno (OG) como suporte e nanopartículas de magnetita (Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> ) ..... | 21        |
| <b>3. Objetivos .....</b>                                                                                     | <b>26</b> |
| 3.1. Objetivo geral .....                                                                                     | 26        |
| 3.2. Objetivos específicos .....                                                                              | 26        |
| <b>4. Parte experimental e métodos .....</b>                                                                  | <b>26</b> |
| 4.1. Reagentes .....                                                                                          | 26        |
| 4.2. Síntese de óxido de grafeno .....                                                                        | 27        |
| 4.3. Síntese de compósito óxido de grafeno/magnetita (OG/Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> ) .....               | 27        |
| 4.4. Caracterização dos compósitos preparados .....                                                           | 28        |
| 4.5. Degradação de cafeína por processo Fenton heterogêneo .....                                              | 29        |
| 4.6. Cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC) .....                                                    | 31        |
| 4.7. Determinação da concentração residual de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> .....                             | 31        |
| 4.8. Determinação de ferro total .....                                                                        | 31        |
| 4.9. Determinação de radical hidroxila .....                                                                  | 32        |
| <b>5. Resultados e discussão .....</b>                                                                        | <b>32</b> |
| 5.1. Curva analítica de cafeína .....                                                                         | 32        |
| 5.2. Microscopia eletrônica de varredura (SEM) .....                                                          | 34        |
| 5.3. Espectroscopia de raios X por dispersão de energia (EDS) .....                                           | 36        |
| 5.4. Microscopia eletrônica de transmissão (TEM) .....                                                        | 37        |
| 5.5. Difração de raios X (XRD) .....                                                                          | 39        |
| 5.6. Espectroscopia de absorção no infravermelho (FTIR) .....                                                 | 42        |
| 5.7. Espectroscopia Raman .....                                                                               | 43        |
| 5.8. Magnetometria de amostra vibrante (VSM) .....                                                            | 45        |
| 5.9. Área específica por método de Brunauer, Emmett, Teller (BET) .....                                       | 47        |
| 5.10. Degradação de cafeína .....                                                                             | 48        |
| 5.10.1. Primeiros ensaios .....                                                                               | 48        |

|                                                                                                    |    |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| 5.10.2. Efeito do óxido de grafeno.....                                                            | 51 |
| 5.10.3. Efeito do pH na degradação de cafeína .....                                                | 53 |
| 5.10.4. Efeito da concentração de peróxido de hidrogênio .....                                     | 56 |
| 5.10.5. Degradação de cafeína sob radiação solar.....                                              | 60 |
| 5.11. Cinética de degradação .....                                                                 | 62 |
| 5.11.1. Isoterma de adsorção para o cálculo de constante de velocidade superficial ( $k_s$ ) ..... | 62 |
| 5.11.2. Tipo de radical .....                                                                      | 69 |
| 5.11.3. Geração de radical HO' .....                                                               | 70 |
| 5.11.4. Efeito sinérgico (S) do compósito OG/Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> .....                  | 72 |
| 5.11.5. Mecanismo de degradação .....                                                              | 73 |
| 5.12. Estabilidade química do compósito e reuso .....                                              | 75 |
| 5.13. Degradação de cafeína em amostras de ETE.....                                                | 82 |
| 6. Conclusões .....                                                                                | 85 |
| 7. Referências .....                                                                               | 87 |

## **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.

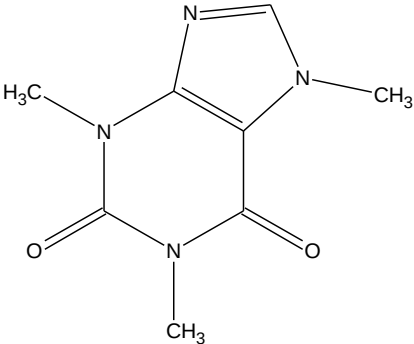
## **2. Fundamentação científica**

### **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                                                                                                                                                                                                                          |
|-----------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
|  | <p>Nome: Cafeína (CAF)</p> <p>Nome IUPAC: 1,3,7-Trimetilpurina-2,6-diona</p> <p>Formula molecular: <math>C_8H_{14}N_4O_2</math></p> <p>Massa Molar: <math>194,19 \text{ g mol}^{-1}</math></p> <p><math>pK_a</math>: -0,13 - 1,22</p> |

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  $0,6 \text{ ng L}^{-1}$  a  $753,5 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$ , 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 ( $753,5 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$ ) 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  $127000 \text{ ng L}^{-1}$ . Em 13 cidades do estado, a concentração média de cafeína em águas superficiais foi de  $1000 \text{ ng L}^{-1}$ , 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).

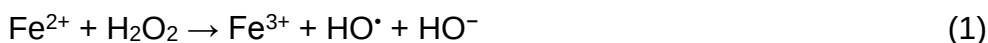
Foi demonstrado que a cafeína, quando presente em águas naturais em níveis elevados ( $300 \text{ mg L}^{-1}$ ) causou a morte de embriões de *Danio rerio*, o peixe flâmula ou paulistinha, enquanto em exposições a  $150 \text{ mg L}^{-1}$  malformações foram observadas, afetando o desenvolvimento e diminuição 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 ( $200 \text{ mg L}^{-1}$ ) 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  $\text{H}_2\text{O}_2$  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  $456 \text{ kJ mol}^{-1}$  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  $\text{Fe}^{3+}$  para  $\text{Fe}^{2+}$  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.

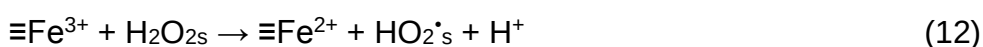


### 2.3. Processo Fenton heterogêneo

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  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ . (Eq. 9-15).

F = Fármaco Ativos;  $\text{F}^*$  = intermediários;  $_s$  = adsorvido





Vários materiais têm sido avaliados como catalisadores para o processo Fenton heterogêneo como os minerais de ferro, incluindo magnetita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ), 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  $\text{Fe(II)}$  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  $\text{Fe(II)}$  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  $\text{Fe(II)}$  ocupam metade dos sítios de rede octaédrica devido à maior energia de

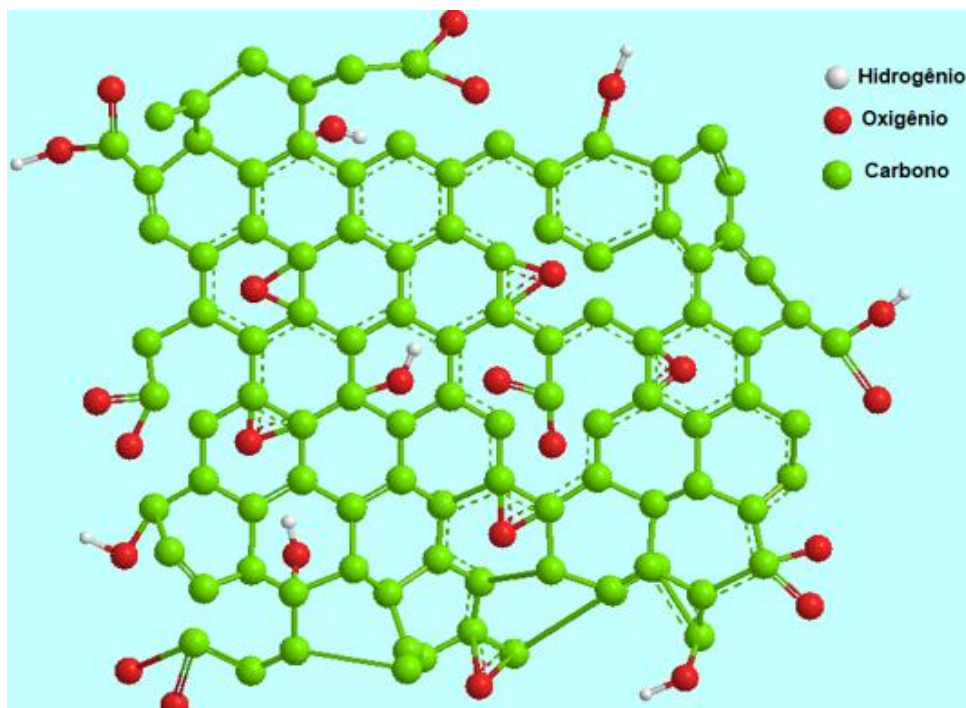
estabilização do campo de cristal Fe(II); as espécies de Fe(III) ocupam os outros sítios de rede octaédrica e todos os sítios de rede tetraédricos. Além disso, as células unitárias de magnetita aderem ao padrão cúbico de face centrada (Blaney, 2007).

Kim et al. (2001) descrevem um procedimento de síntese e estabilização de nanopartículas de magnetita com razão molar 1/2 das espécies  $\text{Fe}^{2+}$  e  $\text{Fe}^{3+}$ , 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 ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ )**

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  $\text{sp}^3$ . Uma representação esquemática da estrutura do óxido de grafeno é apresentada na Figura 1.



**Figura 1.** Representação esquemática da estrutura do oxido 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  $\text{KMnO}_4$  e  $\text{H}_2\text{SO}_4$  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  $\text{Fe}^{2+}$  em meio básico, pH 9, resultando no compósito  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ /óxido de grafeno reduzido (rOG) (Xue et al., 2011). Sob condições hidrotérmicas, a síntese do compósito  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ /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  $\text{Fe}^{2+}$ /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  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ @OG, que apresenta alta magnetização, com capacidade de quimissorção de proteínas (Wei et al., 2012).

O compósito OG/ $\text{Fe}_3\text{O}_4$  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  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ -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- $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (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- $\text{Fe}_3\text{O}_4$ - $\text{Mn}_3\text{O}_4$  para a degradação de fármacos (Wan et al., 2017), tendo sido também utilizado no compósito rOG- $\text{TiO}_2$  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/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 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 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 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/<br>Concentração<br>(mg L <sup>-1</sup> ) | Catalisador                              | Parâmetros operacionais                                  |                              |         | Condições Otimizadas                                               | Referencia               |
|-------------------------------------------------------------|------------------------------------------|----------------------------------------------------------|------------------------------|---------|--------------------------------------------------------------------|--------------------------|
|                                                             |                                          | H <sub>2</sub> O <sub>2</sub><br>(mmol L <sup>-1</sup> ) | Cat<br>(mg L <sup>-1</sup> ) | pH      |                                                                    |                          |
| Laranja ácido 7/35                                          | OG/Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>        | 22                                                       | 200                          | 3       | 97% remoção em 180 min                                             | Zubir et al., 2014       |
| Tetraciclina/10                                             | CA/Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>        | 80                                                       | 300                          | 3       | 99,7% remoção em 240 min                                           | Jaafarzadeh et al., 2015 |
| Carbamazepina /15,<br>ibuprofeno/15                         | Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub><br>NPs    | 60<br>0                                                  | 1840                         | 7       | 95% remoção em 12 horas para CBZ,<br>75% remoção para IBP          | Sun et al., 2013         |
| p-Nitrofenol /45                                            | Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub><br>NPs    | 62<br>0                                                  | 1500                         | 7       | 90% remoção em 10 horas                                            | Sun et al., 2011         |
| Isatin/20                                                   | OG/<br>Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>    | 25                                                       | 300                          | 3,<br>5 | 95% remoção em 180 minutos, 60%<br>TOC remoção em 180 min          | Zhou et al., 2017        |
| Rodamina B/10                                               | MWCNT/<br>Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> | 0,5<br>5                                                 | 500                          | 2       | 95% remoção em 120 minutos por<br>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. Objetivos**

#### **3.1. Objetivo geral**

- Sintetizar e caracterizar nanocompósitos de óxido de grafeno/ $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , e avaliar sua atividade catalítica frente à degradação de cafeína.

#### **3.2. Objetivos específicos**

- Sintetizar o compósito óxido de grafeno/ $\text{Fe}_3\text{O}_4$  em diferentes proporções (m/m) visando atingir um efeito sinérgico entre as nanopartículas de magnetita e óxido de grafeno.
- Caracterizar os compósitos pelas técnicas adequadas.
- Avaliar os parâmetros mais significativos na degradação.
- Estudar a cinética de degradação do processo Fenton e propor um mecanismo.
- Avaliar a estabilidade química do compósito e seu reuso.
- Aplicar o compósito no tratamento por Fenton heterogêneo de amostras de efluente de ETE.

### **4. Parte experimental e métodos**

#### **4.1. Reagentes**

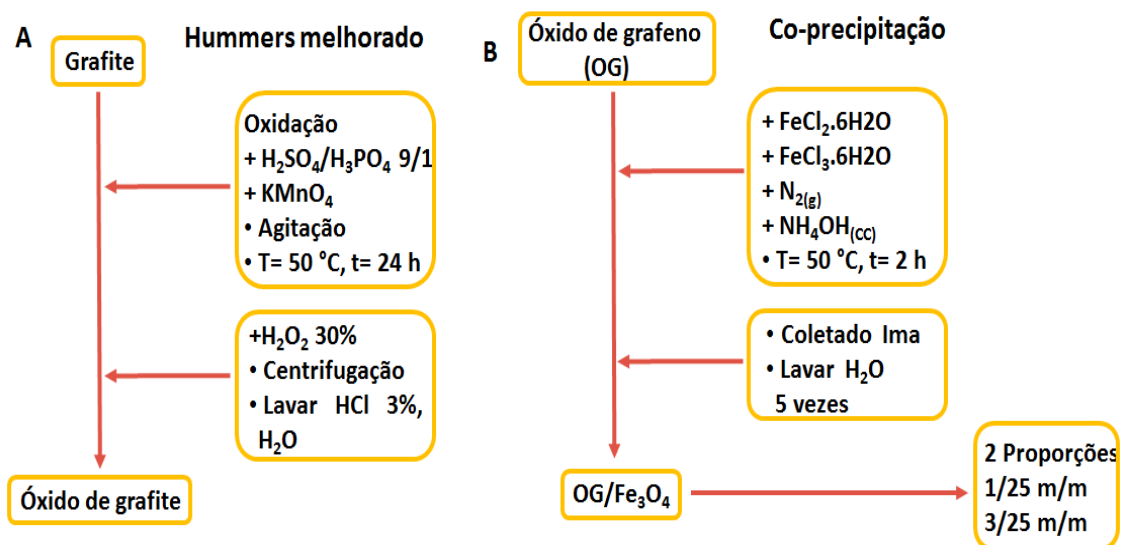
Ácido sulfúrico ( $\text{H}_2\text{SO}_4$  98%, Synth), ácido fosfórico ( $\text{H}_3\text{PO}_4$  85%, Quemis), grafite (mesh 325, Sigma Aldrich), permanganato de potássio ( $\text{KMnO}_4$ , Merck), ácido clorídrico ( $\text{HCl}$  3%, Scharlau) e peróxido de hidrogênio ( $\text{H}_2\text{O}_2$  33%, Synth) foram utilizados para a síntese de óxido de grafeno. Solução de amônia ( $\text{NH}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$  30%, Synth), cloreto férrico hidratado ( $\text{FeCl}_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , Synth), cloreto ferroso hidratado ( $\text{FeCl}_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , Sigma Aldrich) e nitrogênio gasoso ( $\text{N}_2$ ) foram utilizados para a síntese magnética de óxido de grafeno. Metanol (grau HPLC, Merck), cumarina, catalase e cafeína foram adquiridos da Sigma Aldrich.

#### 4.2. Síntese de óxido de grafeno

O óxido de grafeno foi sintetizado por meio do método de Hummers modificado (Marcano et al., 2010) (Figura 2A). Em uma mistura de 400 mL de ácidos concentrados,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  e  $\text{H}_3\text{PO}_4$ , com proporção de 9/1 (v/v) respectivamente, 4 g de grafite foram adicionados sob agitação magnética vigorosa até obter-se uma mistura homogênea. Em seguida, 18 g de  $\text{KMnO}_4$  foram lentamente adicionados à mistura em um banho de gelo. Finalmente a mistura foi deixada para reagir por 24 horas a 50 °C. Posteriormente a mistura foi resfriada até temperatura ambiente. Em seguida, adicionou-se lentamente 400 mL água destilada, para finalmente adicionar 15 mL  $\text{H}_2\text{O}_2$  30% (m/m), para interromper a oxidação. Então a mistura foi centrifugada para separar o óxido de grafite, que foi então lavado com HCl 3% (v/v) e água destilada (Su et al., 2017; Marcano et al., 2010). O óxido de grafeno foi obtido posteriormente com a sonicação quando ocorre a esfoliação do sólido formado, para fazer a síntese do compósito.

#### 4.3. Síntese de compósito óxido de grafeno/magnetita (OG/ $\text{Fe}_3\text{O}_4$ )

Para a síntese de compósito OG/ $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , 100 mL de solução de Fe(II) e Fe(III) na proporção molar 1/2 foram adicionados à suspensão aquosa de 100 mL OG ( $1 \text{ g L}^{-1}$ ) com diferentes concentrações, de forma que as relações entre as massas de OG e  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  foram de 1/25 e 3/25, com agitação magnética numa atmosfera de  $\text{N}_{2(\text{g})}$ . Solução aquosa de  $\text{NH}_3$  (33% m/m), previamente borbulhada com  $\text{N}_{2(\text{g})}$ , foi adicionada à solução de  $\text{Fe}^{2+}$ - $\text{Fe}^{3+}$ -OG para manter o pH em 11,0, e foi mantida a 50 °C. Após 2 horas de reação, o produto foi coletado por meio de um ímã e lavado com água deionizada 5 vezes (Figura 2B) (Zhou et al., 2017).



**Figura 2.** Diagrama do procedimento experimental para a síntese de A) OG e B) OG/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (Fonte: Autor).

#### 4.4. Caracterização dos compósitos preparados

As amostras foram caracterizadas por difração de raios X (DRX) (difratômetro de raios X SIEMENS modelo D5000, Diffrac mais XRD Commander) usando radiação Cu K $\alpha$ . As amostras foram analisadas em forma de pó.

A fim de verificar os grupos funcionais e ligações características, o material foi caracterizado por espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) (espectrômetro de absorção infravermelha Bruker, Vertex 70) com faixa de número de onda de 400 a 4000 cm<sup>-1</sup>, com uma inserção convencional para Press/insert, com um detector DLaTGS. As amostras foram analisadas em forma de pó.

As amostras foram analisadas em um magnetômetro de amostra vibrante, de construção própria do Laboratório de Materiais Nanoestruturados, Faculdade de Ciências, da Universidade Nacional de Engenharia, Peru (Jordan et al., 2018). As amostras foram analisadas em forma de pó.

O tamanho, forma e morfologia foram analisados em um microscópio eletrônico de transmissão (TEM) (Phillips CM 200) operando a 120 kV, com um

filamento LaB6. As amostras foram preparadas em grades de cobre (Ted Pella, Lacey C-A, 300 mesh), e foram dispersas em álcool isopropílico e mantidas em banho de ultrassom por 10 min para sua redispersão. Gotejou-se 1 µL na grade de cobre, que foi seca em temperatura ambiente para a realização da análise.

Os espectros de Raman foram obtidos por um espectrômetro LabRAM HR Evolution (Horiba) com um laser de 532 nm e detector CCD, com deslocamento de Raman de 400 a 2000 cm<sup>-1</sup>. As amostras foram analisadas em forma de pó.

Os materiais foram caracterizados por isotermas de Brunauer, Emmet e Taller (BET), por meio de adsorção-dessorção de N<sub>2</sub> a 77 K em intervalo de pressão relativa entre 0,002 e 0,998 e usando o método volumétrico estático, para analisar suas propriedades de superfície. Foi empregado um equipamento ASAP 2010-Micrometrics, equipado com uma bomba molecular extra e transdutores para baixas e altas pressões. As amostras foram pré-tratadas a 100 °C sob vácuo durante 12 h para eliminar vapores adsorvidos, impurezas óleos ou água das amostras na superfície existente.

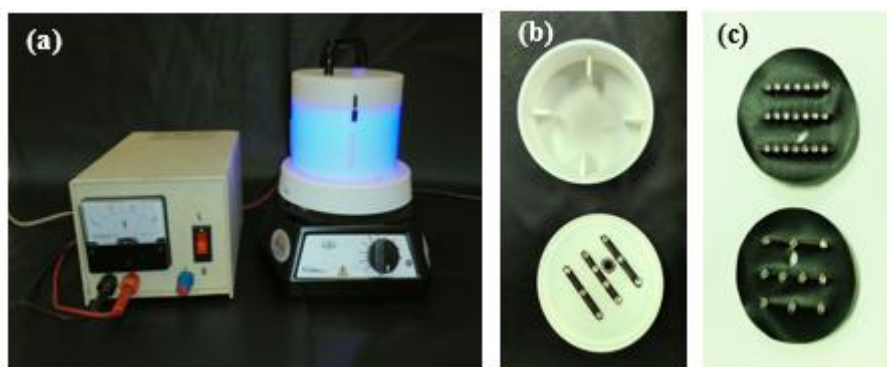
Para determinar a morfologia da superfície do compósito, bem como o tamanho das partículas, os materiais foram analisados por microscopia eletrônica de varredura de alta resolução (FEG-MEV), Jeol 7500F, com aceleração de 2,0 kV, associado a um microanalisador de composição química elementar por meio da técnica de espectroscopia de raios X por dispersão de energia (EDS). As amostras foram dispersas em álcool isopropílico e levadas ao ultrassom por 2 h para obter uma melhor dispersão das partículas. Algumas gotas da suspensão foram vertidas numa porta amostra com fita dupla face e seca à temperatura ambiente por um dia. As correspondentes micrografias foram obtidas com aumentos de 25000 até 100000 vezes.

#### **4.5. Degradação de cafeína por processo Fenton heterogêneo**

A atividade catalítica dos catalisadores foi avaliada pela degradação de cafeína, um poluente emergente com caráter recalcitrante, em água deionizada em um reator artesanal previamente descrito (Rojas-Mantilla et al., 2019) (Figura 3). Este consistia em um recipiente de Teflon com as seguintes dimensões: altura 6,2 cm, espessura 0,2 cm, diâmetro 10,5 cm e capacidade

máxima de 350 mL, o interior do reator possui quatro defletores simétricos dispostos em 90 ° (2,8 cm x 2,0 cm x 0,2 cm) e a fonte de irradiação consiste em um conjunto de 10 lâmpadas LED-UV (370 ± 10 nm) com potência total de 1,1 W. O volume de trabalho foi de 300 mL com agitação assistida por uma barra magnética.

No caso dos compósitos, uma suspensão de 50 mL do compósito foi preparada em água, sonicada por aproximadamente 12 min para posterior mistura com 250 mL de solução de cafeína. Este procedimento foi adotado porque o catalisador precisa ser esfoliado para separar as folhas de OG. Para ajuste do pH, foram usadas soluções de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 2 mol L<sup>-1</sup> e NaOH 0,05 mol L<sup>-1</sup> para atingir o pH desejável, para finalmente adicionar peróxido de hidrogênio. As alíquotas foram retiradas nos tempos de 0, 10, 20, 40, 60, 90 e 120 min. Nas curvas de degradação, as barras de erro referem-se a desvios padrões de experimentos feitos em triplicata.



**Figura 3.** Esquema do reator a ser utilizado no processo foto-Fenton heterogêneo. (Fonte: Autor)

(a) Fonte de alimentação, reator, sistema de irradiação e de agitação magnética, (b) partes do reator, (c) fontes de irradiação.

A reutilização do compósito foi avaliada pela eficiência do catalisador no processo Fenton nas mesmas condições de reação após cinco ciclos de degradação, com agitador mecânico de 3 pás, para evitar a perda de massa com a barra magnética. Após uma hora de degradação de cafeína (1000 µg L<sup>-1</sup>) em pH 3 0,2 g L<sup>-1</sup> do compósito 3/25 e H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 5 mmol L<sup>-1</sup>, a suspensão foi neutralizada, e o catalisador foi coletado magneticamente e o sobrenadante foi

descartado. O catalisador foi então seco a 50 °C por 150 min, e posteriormente pesado. As condições iniciais de degradação foram restabelecidas no volume adequado para a massa recuperada do catalisador.

#### **4.6. Cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC)**

A determinação da cafeína nas amostras foi feita pela técnica de cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE) usando um equipamento de marca Shimadzu LC-20AT acoplado a detector de arranjo de diodos DAD SPD-M20A, coluna C-18, 5 µm (250 mm X 4,60 mm) Phenomenex após filtração em membrana PVDF 0,45 µm. A fase móvel foi metanol/água (35/65 v/v), vazão de 0,6 mL min<sup>-1</sup>, com injeção de 20 µL e comprimento de onda de detecção de 273 nm com um tempo de corrida de 11 min (Trovó et al., 2013). Nestas condições, o tempo de retenção de cafeína foi de 9,5 min.

#### **4.7. Determinação da concentração residual de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>**

A concentração residual de peróxido de hidrogênio foi quantificada pela técnica de espectrofotometria de absorção molecular no UV-vis, por meio da reação com metavanadato de amônio, NH<sub>4</sub>VO<sub>3</sub> (0,062 mol L<sup>-1</sup>), que gera peroxovanádio com máximo de absorção em 450 nm (Nogueira et al., 2005). Foi utilizado um espectrofotômetro UV mini-1240/Shimadzu. A curva analítica foi feita com os padrões 0,1 até 6 mmol L<sup>-1</sup>, o limite de detecção foi de 0,11 mmol L<sup>-1</sup> e o limite de quantificação foi de 0,38 mmol L<sup>-1</sup>.

#### **4.8. Determinação de ferro total**

A quantidade de ferro total lixiviado foi determinada por espectrofotometria de absorção molecular no UV-vis pelo método baseado na reação entre Fe<sup>2+</sup> e 1,10-fenantrolina, originando como produto desta reação um complexo vermelho muito estável com absorção em 510 nm (Mortatti et al., 1982). Primeiro os íons Fe<sup>3+</sup> foram reduzidos por hidroxilamina para obter apenas íons ferroso, que foram complexados pela 1,10-fenantrolina para a formação do complexo [Fe(C<sub>12</sub>H<sub>8</sub>N<sub>2</sub>)<sub>3</sub>]<sup>2+</sup>. Foram retiradas alíquotas de 10 mL

em diferentes tempos (0, 60 e 120 min), 5,0 mL empregados para a determinação de ferro total. As alíquotas tomadas foram filtradas e adicionados 1,0 mL de solução de acetato de sódio ( $1,2 \text{ mol L}^{-1}$ ), 1,0 mL de 1,10-fenatrolina (0,1 v/v %), 1,0 mL de hidroxilamina ( $0,29 \text{ mol L}^{-1}$ ), completado o volume com água deionizada para 10,0 mL e aguardado pelo menos 10 min para a completa reação. O limite de detecção (LD) foi  $3,2 \mu\text{mol L}^{-1}$ .

#### **4.9. Determinação de radical hidroxila**

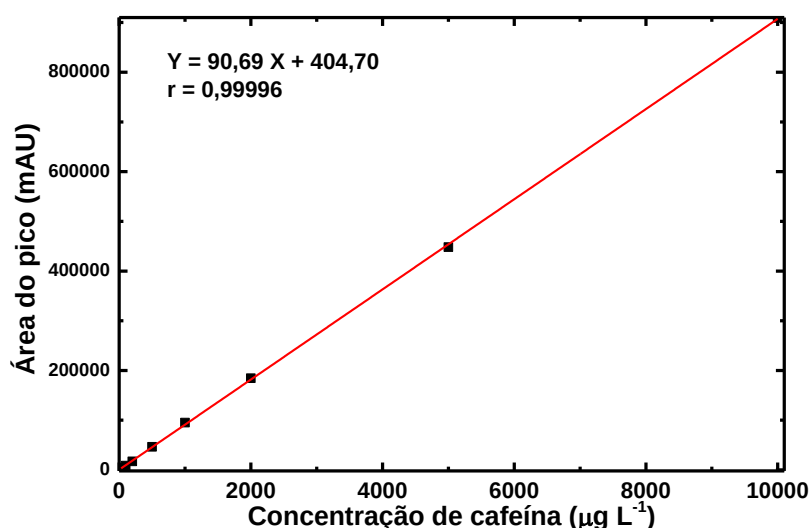
A concentração dos radicais  $\text{HO}^{\bullet}$  gerados em solução foi estimada pelo método da cumarina por HPLC (Maezono et al., 2011). A cumarina reage com os radicais hidroxila, numa proporção molar 1/2, para a geração de 7-hidroxycumarina. Os ensaios foram feitos na ausência de cafeína em solução, nas mesmas condições de catalisador, peróxido de hidrogênio e pH. As condições de análise foram: detector de fluorescência, coluna C18, 5  $\mu\text{m}$  (250mm X 4,60 mm) Phenomenex, com fase móvel água/metanol 60/40 (v/v), com volume de injeção de 20  $\mu\text{L}$ , comprimento de onda de excitação 332 nm e emissão 456 nm, e uma vazão de  $0,8 \text{ mL min}^{-1}$  e com tempo de retenção de 6,1 min.

### **5. Resultados e discussão**

#### **5.1. Curva analítica de cafeína**

A curva analítica foi feita em triplicata com padrões de 30 a  $10000 \mu\text{g L}^{-1}$  e é mostrada na Figura 4. A curva foi feita por HPLC até  $10 \text{ mg L}^{-1}$ , uma vez que se precisava de uma maior concentração para os ensaios de isotermas de adsorção.





**Figura 4.** Curva analítica para determinação de cafeína em água purificada por HPLC. Fave móvel: metanol/água (35/65), 0,6 mL min<sup>-1</sup>; detecção em 273 nm e 20 µL de injeção. (Fonte: Autor)

O limite de detecção foi calculado conforme a Equação (16):

$$LD = 3 \times s/S \quad (16)$$

Onde  $s$  é a estimativa do desvio padrão do intercepto e  $S$  a inclinação ou coeficiente angular da curva analítica. O limite de quantificação (LQ) foi calculado empregando a Equação (17):

$$LQ = 10 \times s/S \quad (17)$$

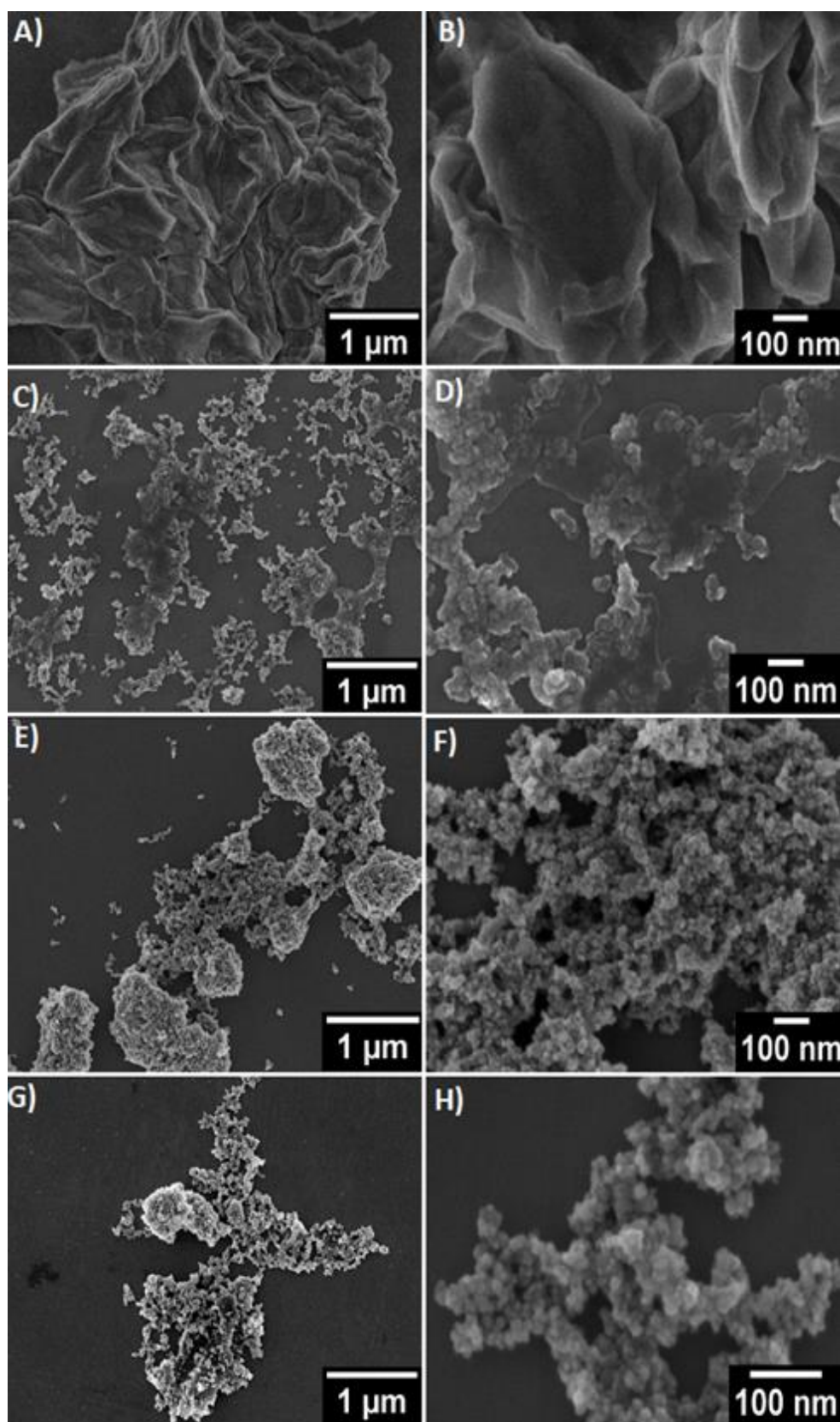
Alguns parâmetros analíticos da curva para a determinação de cafeína são apresentados na Tabela 3, como o coeficiente de correlação ( $r$ ), limite de quantificação (LQ), detecção (LD) e a faixa linear (Ribani et al., 2004).

**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)

| Curva analítica          | Faixa de trabalho (µg L <sup>-1</sup> ) | LD (µg L <sup>-1</sup> ) | LQ (µg L <sup>-1</sup> ) | $r$     |
|--------------------------|-----------------------------------------|--------------------------|--------------------------|---------|
| $y = 90,686 x + 404,701$ | 30- 10000                               | 10                       | 30                       | 0,99996 |

## 5.2. Microscopia eletrônica de varredura (SEM)

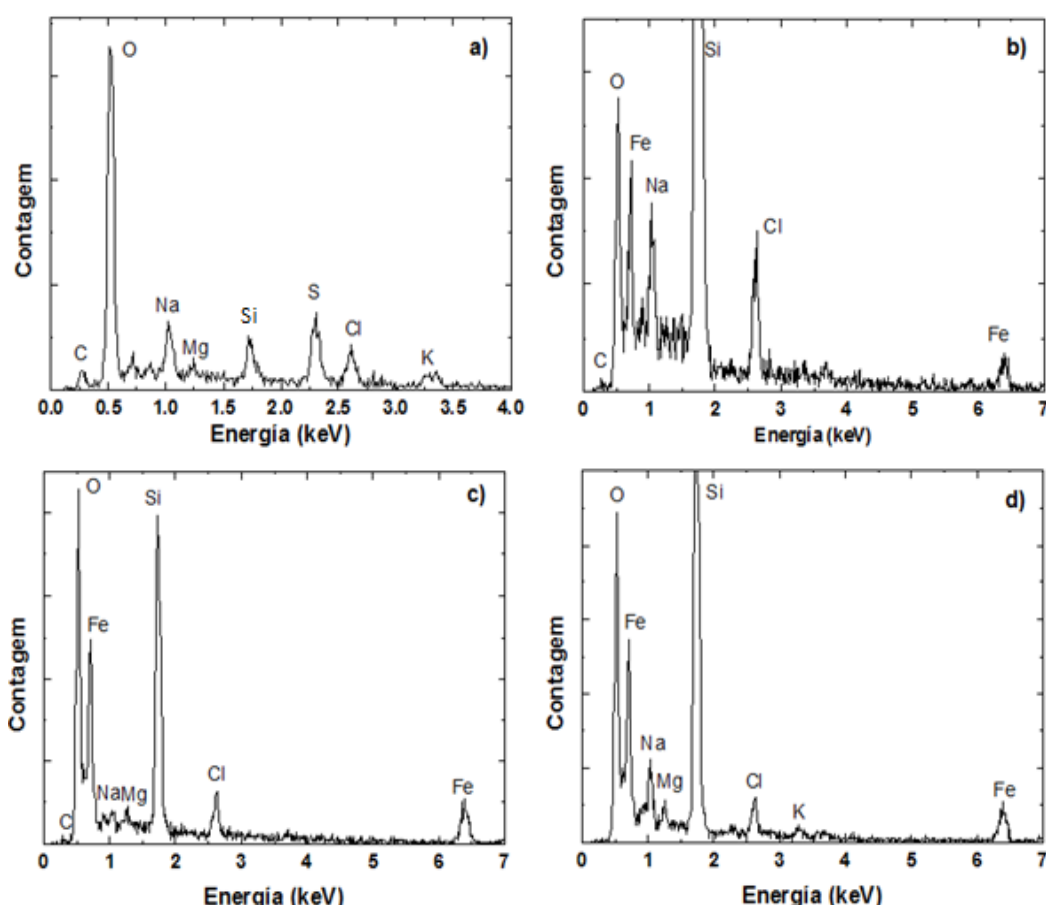
A forma lamelar do óxido de grafeno pode ser vista nas imagens SEM. Pode-se observar dobras cruzadas e com rugosidade presente ao longo da estrutura plana e também possuem folhas com tamanhos variados de alguns micrômetros (Figura 5a e 5b). No caso do compósito 1/25, podem ser observadas as nanopartículas acumuladas nas folhas de óxido de grafeno, especificamente em sua superfície (Figura 5c e 5d). Essas nanopartículas têm um tamanho nanométrico semi-esférico. No entanto, foram encontrados acúmulos fora das folhas de OG que corresponderiam às nanopartículas de magnetita aglomeradas devido ao seu caráter magnético. Por outro lado, para o compósito 3/25 foram observadas as mesmas morfologias, onde as nanopartículas são depositadas nas folhas de óxido de grafeno (Figura 5e e 5f). Porém, ao contrário do compósito 1/25, foram encontradas menos acúmulos de magnetita, o que sugere que nessa proporção, as nanopartículas se distribuem melhor sobre o óxido de grafeno reduzindo a tendência à aglomeração. As imagens de MEV da magnetita mostram seu tamanho nanométrico e sua forma semi-esférica (Figuras 5g e 5h). É também assim que as aglomerações sem uma forma definida são vistas devido às interações magnéticas entre elas.



**Figura 5.** Imagens de MEV de A) e B) OG, C) e D) OG/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 1/25, E) e F) OG/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 3/25, G) e H) Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>. (Fonte: Autor)

### 5.3. Espectroscopia de raios X por dispersão de energia (EDS)

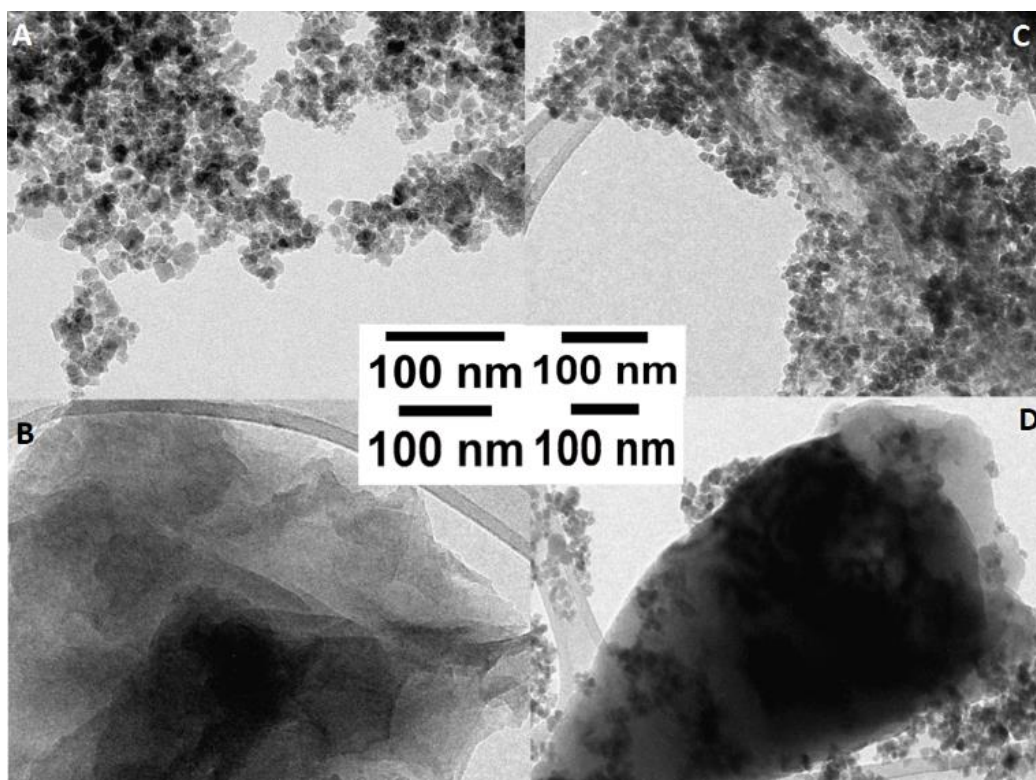
Com o objetivo de identificar átomos específicos nos compósitos, foi utilizada a técnica EDS. Na Figura 6a, o espectro de óxido de grafeno mostra os picos de oxigênio e carbono a 0,52 e 0,27 keV, respectivamente, devido às folhas de carbono com funções oxigenadas. Da mesma forma, para os compósitos 1/25 e 3/25 (Figuras 6b e 6c), esses 2 picos são apresentados com uma redução do pico de carbono; além disso, existem 2 picos característicos para o átomo de ferro a 0,71 e 6,41 keV, devido à presença de óxido de ferro. Finalmente, a Figura 6d mostra os picos de ferro e oxigênio sem presença significativa de carbono. O sinal de silício presente é devido ao suporte da amostra utilizado, enquanto os sinais dos átomos de sódio, magnésio, cloro e potássio podem ser devido à contaminação no processo de preparação da amostra.



**Figura 6.** Espectros EDS de a) OG, b) OG/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 1/25, c) OG/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 3/25, d) Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>. (Fonte: Autor)

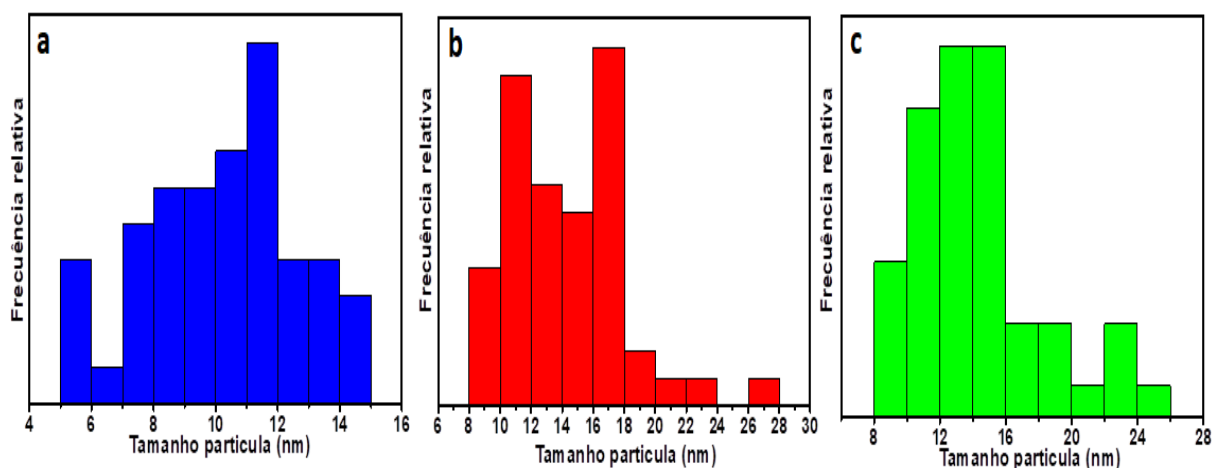
#### 5.4. Microscopia eletrônica de transmissão (TEM)

Imagens de TEM de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  dos compósitos 1/25, 3/25 e OG indicam que a magnetita está presente como partículas cúbicas com tamanho nanométrico e com tendência a permanecer aglomeradas em formações sem uma forma específica (Figura 7A). A morfologia do OG é mostrada na Figura 7B, onde os contrastes na imagem sugerem que este possui uma estrutura lamelar apresentada como camadas dobradas umas sobre as outras com formato irregular e bordas afiadas, com um tamanho que varia de 0,5 a 5  $\mu\text{m}$ . Para o compósito 1/25, a diferença de contraste das nanopartículas indica que estão fixadas nas folhas do OG, sobre e entre as suas camadas. Isso se deve ao fato de que o OG foi esfoliado na síntese do compósito, resultando em monocamadas, e é nestas últimas que ocorre a união entre os dois materiais. Não obstante, o óxido de grafeno está numa quantidade baixa e ainda as nanopartículas se aglomeraram fora das camadas, como mostra a Figura 7C. Finalmente, a imagem TEM do compósito 3/25 indica que as partículas magnéticas são incorporadas à superfície e entre as camadas do OG (Figura 7D). No entanto, para essa proporção, menos aglomerações de magnetita foram encontradas em comparação com 1/25, o que indica que o óxido de grafeno diminui a aglomeração das nanopartículas de magnetita.



**Figura 7.** Imagens de TEM de A)  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , B) OG, C) OG/ $\text{Fe}_3\text{O}_4$  1/25 e D) OG/ $\text{Fe}_3\text{O}_4$  3/25. (Fonte: Autor)

Foi feita uma contagem de 60 partículas e foram medidos os diâmetros pelo software Image J, e suas distribuições de tamanho são mostradas na Figura 8. O tamanho médio das partículas foi de 10,3, 14,4 e 14,2 nm para  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , 1/25 e 3/25, respectivamente. No caso dos compósitos, os menores tamanhos foram encontrados em partículas próximas ao centro do OG e os maiores nas suas bordas. Todos os materiais se apresentaram polidispersos.



**Figura 8.** Distribuições de tamanho de nanopartículas cúbicas a) Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, b) OG/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 1/25, c) OG/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 3/25. (Fonte: Autor)

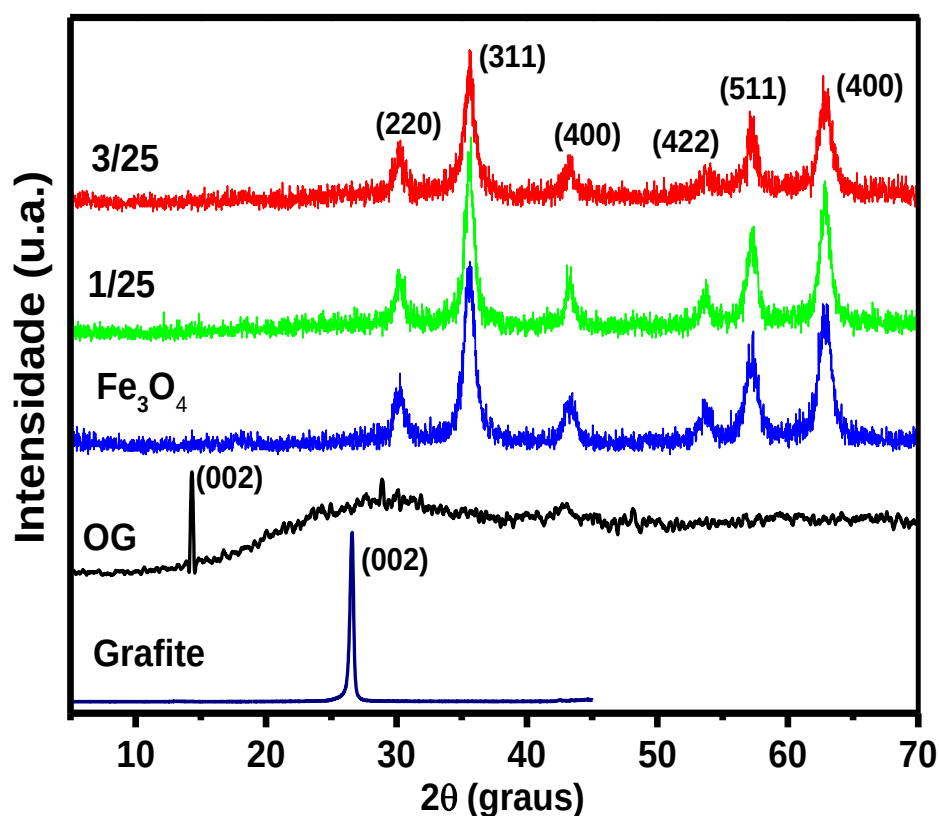
## 5.5. Difração de raios X (XRD)

A Figura 9 mostra os padrões de difração típicos de magnetita que corresponde a uma estrutura cristalina padrão cúbico de face centrada, e planos de difração de Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> indexados como (220), (311), (400), (422), (511) e (400). O espaço interplanar foi calculado pela equação de Bragg, com comprimento de onda da fonte de Cu  $\lambda = 0,154$  nm, resultando nos valores de 2,5184, 2,5211 e 2,5198 Å para magnetita e compósitos 1/25 e 3/25, respectivamente, o que indica que o espaço interplanar não varia significativamente com a presença do óxido de grafeno e está muito próximo do de referência, 2,5092 Å (El Ghandoor et al., 2012). Além disso, o parâmetro de rede para magnetita e compósitos foi muito próximo do de referência, 8,322 Å (Blaney, 2007). Por outro lado, a intensidade dos picos não foi afetada para o compósito 1/25. No entanto, para o compósito 3/25, a intensidade dos planos de reflexão se tornou mais fraca, o que sugere que essa quantidade de OG é suficiente para interferir no processo de formação de cristalitos, e poderia diminuir a agregação das nanopartículas de magnetita, em conformidade com o observado experimentalmente. A consequência é uma maior área ativa para o processo catalítico de Fenton, onde o óxido de ferro terá maior superfície para interagir com o peróxido de hidrogênio, bem como com o poluente adsorvido e

resultar em uma alta velocidade de degradação. No caso de grafite e óxido de grafeno não esfoliado, foi encontrado o plano de difração típico (002) (Stobinski et al., 2014), onde o espaço interplanar das camadas aumentou de 3,35 para 6,19 Å devido à presença de funcionalidades de oxigênio. Este plano de difração não foi encontrado para compósitos devido à esfoliação anterior para a preparação do material, tornando-se folhas de poucas camadas.

O tamanho médio de cristalito foi calculado usando a equação de Debye Scherrer para  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  e para os compósitos, OG/ $\text{Fe}_3\text{O}_4$  1/25 e OG/ $\text{Fe}_3\text{O}_4$  3/25 (Tabela 4). O valor da magnetita de 7,1 nm poderia diminuir com a incorporação do óxido de grafeno devido ao fato que as nanopartículas estão mais dispersas sobre a folha das camadas do óxido de grafeno, e que a sua presença poderia interferir no mecanismo de nucleação das nanopartículas (Peik-See et al., 2014). Com tudo, a presença do óxido de grafeno não teve um efeito significativo para o compósito 1/25 devido à sua baixa porcentagem em massa.





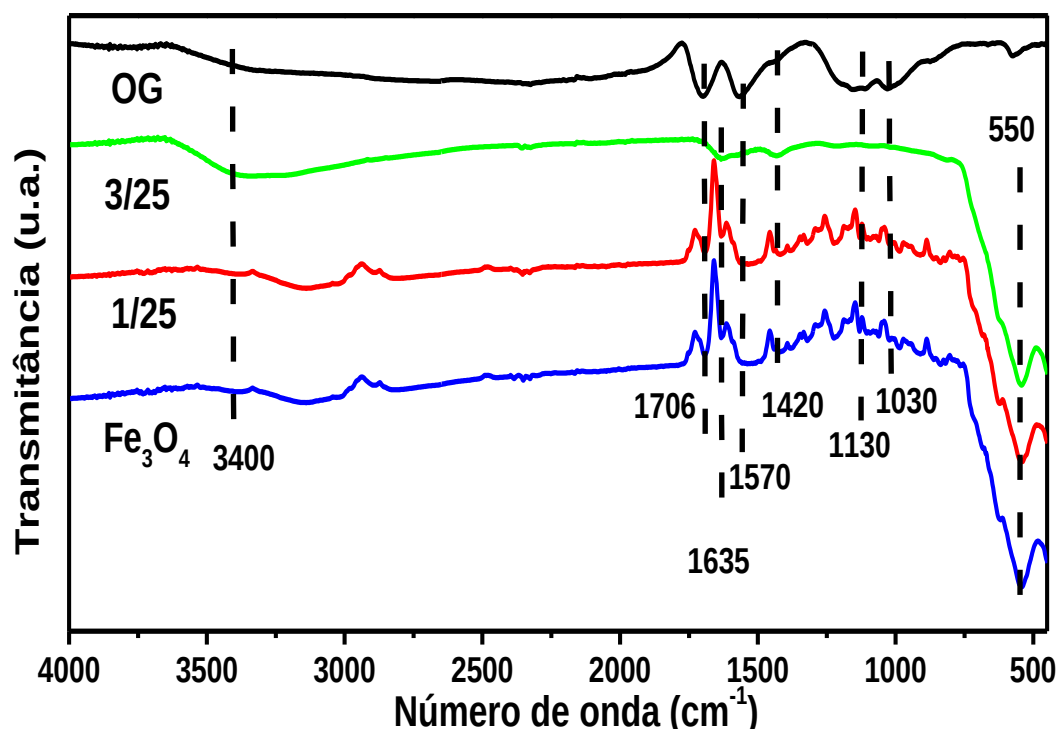
**Figura 9.** Padrões de DRX de Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, compósitos OG/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, grafite e OG.  
(Fonte: Autor)

**Tabela 4.** Espaço interplanar, parâmetro de rede e tamanho de cristalito de Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, compósitos OG/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, OG e grafite. (Fonte: Autor)

| Amostra                        | Espaço interplanar $d_{hkl}$ (Å) | Parâmetro de rede “ $a_o$ ” (Å) | Tamanho de cristalito estimado DRX (nm) |
|--------------------------------|----------------------------------|---------------------------------|-----------------------------------------|
| OG                             | 6,189 (0 0 2)                    | -                               | 64,9                                    |
| Grafite                        | 3,35 (0 0 2)                     | -                               | 23,6                                    |
| Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> | 2,518 (3 1 1)                    | 8,3526                          | 7,1                                     |
| 1/25                           | 2,521 (3 1 1)                    | 8,3616                          | 8,4                                     |
| 3/25                           | 2,519 (3 1 1)                    | 8,3571                          | 6,0                                     |

## 5.6. Espectroscopia de absorção no infravermelho (FTIR)

A fim de verificar a presença da interação entre óxido de grafeno e magnetita, as amostras foram caracterizadas por FTIR. A Figura 10 mostra os espectros de FTIR de OG, compósitos e magnetita. Uma banda larga em  $3400\text{ cm}^{-1}$  foi atribuída à vibração de alongamento O-H para compósitos OG e 3/25. Além disso, dois picos muito pronunciados foram observados para OG a  $1706$  e  $1570\text{ cm}^{-1}$  atribuídos à vibração de estiramento de carboxilatos e ao alongamento antissimétrico do grupo carboxila  $\text{COO}^-$ , respectivamente. Esse alongamento antissimétrico ainda é apreciável no espectro do compósito 3/25, bem como vibração de alongamento conjugado de carbonila em  $1635\text{ cm}^{-1}$  e alongamento simétrico de grupos carboxila a  $1420\text{ cm}^{-1}$ , o que sugere que o grupo carboxila foi encontrado em sua forma aniônica,  $\text{COO}^-$ , pela qual se dá a ligação de coordenação Fe-O-C das nanopartículas magnéticas. Foram encontradas duas vibrações para o OG, em  $1130$  e  $1030\text{ cm}^{-1}$ , atribuídas ao grupo epóxi C-O-C e ao grupo álcool C-OH, respectivamente. Além disso, pode-se observar que os espectros de FTIR de 1/25 e magnetita são idênticos, devido à baixa quantidade de OG presente no compósito e, portanto, nenhum alongamento adicional pode ser identificado. Finalmente, uma característica de pico muito intensa das ligações Fe-O foi encontrada a  $550\text{ cm}^{-1}$  para os compósitos 3/25, 1/25 e magnetita. (Zhou et al., 2017).



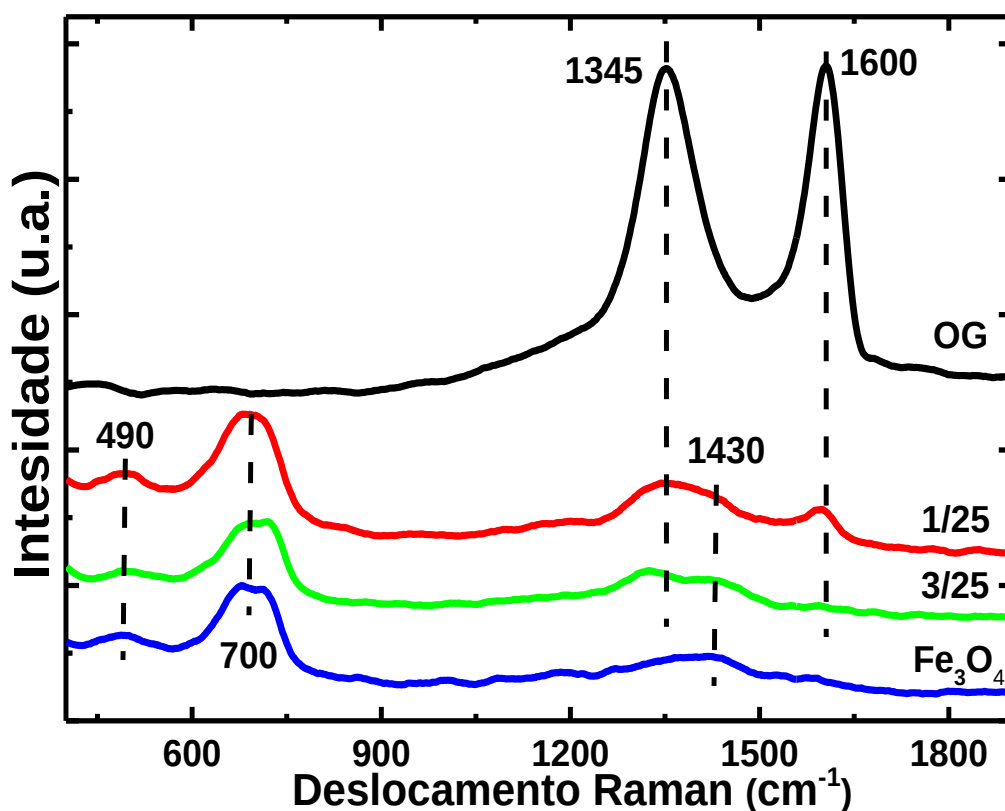
**Figura 10.** Espectros FTIR de OG, compósitos OG/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> e Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>. (Fonte: Autor)

### 5.7. Espectroscopia Raman

Nos espectros Raman do OG, compósitos e Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> são mostrados os picos característicos de óxido de grafeno em 1350 e 1600 cm<sup>-1</sup>, atribuídos às bandas D e G, respectivamente (Figura 11) (Zhao et al., 2015). A banda D representa os modos de vibração dos anéis aromáticos, ativados por defeitos estruturais criados, por exemplo, por grupos oxigenados no plano de carbono basal, dando origem a carbonos sp<sup>3</sup>. Sua intensidade é frequentemente usada como uma medida do grau de desordem da estrutura 2D, e a banda G é característica de todas as redes de carbono com hibridização sp<sup>2</sup>, devido ao fonón E<sub>2g</sub> na área central de Brillouin. Essas duas bandas características são encontradas no OG e nos compósitos. Pode-se observar que as intensidades dessas bandas diminuem consideravelmente quando as nanopartículas estão presentes na superfície, o que sugere que, quando a magnetita está presente no óxido de grafeno, a desordem da estrutura 2D aumenta, formando defeitos

sp<sup>3</sup> localizados, grupos carboxílicos, dentro dos grupos sp<sup>2</sup> durante a síntese (Peik-See et al., 2014). Da mesma forma, a banda D tende a quase desaparecer no compósito 3/25, comparado ao compósito 1/25, devido a um distúrbio maior e houve uma melhor esfoliação das folhas onde há uma maior presença de nanopartículas (Shen et al., 2010).

Da mesma forma, a magnetita tem picos característicos em 490 e 700 cm<sup>-1</sup> e uma banda alongada em 1430 cm<sup>-1</sup>, que também estão presentes nos compósitos devido à grande quantidade de magnetita. Esta última banda, no entanto, se sobrepõe à banda D dos compósitos, gerando uma banda mais alongada.



**Figura 11.** Espectro Raman de OG, compósitos OG/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> e Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>. (Fonte: Autor)

Além disso, a relação de intensidades das bandas D e G,  $I_D/I_G$ , indica o grau de oxidação e o tamanho dos grupos  $sp^2$  de anéis e pode ser usado para avaliar a distância entre defeitos em uma rede híbrida  $sp^3/sp^2$  de átomos de carbono (Eigler et al., 2012).

Os valores de  $I_D/I_G$ , calculados pela área absoluta dos picos deconvoluídos, são mostrados na Tabela 5. Comparado ao valor inicial do OG, pode-se observar que o óxido de grafeno no compósito passou para uma fase mais oxidada devido à interação com as nanopartículas de magnetita que tendem a oxidar a superfície com a ligação Fe-O-C. Esse valor é maior no compósito 3/25 indicando uma maior presença de  $Fe_3O_4$  nas folhas esfoliadas do OG. Esse processo está de acordo com o espectro de FTIR (Figura 10), onde para o compósito 3/25 observa-se a perda de funções oxigenadas, como álcoois e éteres e aumento da função carboxila.

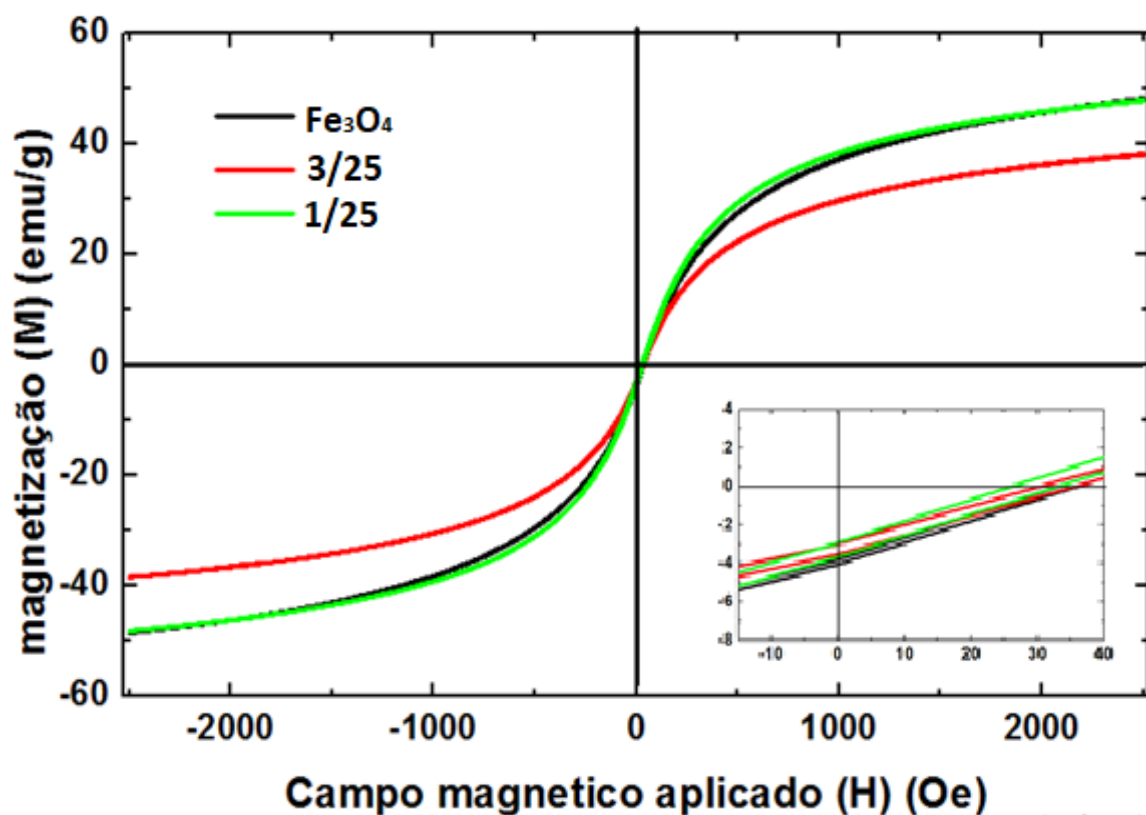
**Tabela 5.** Valores de  $I_D/I_G$  para OG e compósitos OG/ $Fe_3O_4$ . (Fonte: Autor)

| Amostra | $I_D/I_G$ |
|---------|-----------|
| OG      | 1,7       |
| 1/25    | 4,8       |
| 3/25    | 6,1       |

## 5.8. Magnetometria de amostra vibrante (VSM)

As curvas de magnetização de  $Fe_3O_4$  e dos compósitos OG/ $Fe_3O_4$  1/25, 3/25 são mostradas na Figura 12. Observou-se que tanto a magnetita quanto os compósitos apresentam curvas de histerese magnética do tipo S e uma magnetização remanescente de  $-3,0 \text{ emu g}^{-1}$  para magnetita e  $-3,8 \text{ emu g}^{-1}$  para os compósitos 1/25 e 3/25, respectivamente. Esses resultados sugerem que todas as amostras apresentam superparamagnetismo. Além disso, a saturação magnética ( $M_s$ ) da magnetita e dos compósitos 1/25, 3/25 foi de 48,1, 47,8, 38,1  $\text{emu g}^{-1}$ , respectivamente, que são teoricamente mais curtas que as  $M_s$  estimadas teoricamente para  $Fe_3O_4$  no bulk ( $92 \text{ emu g}^{-1}$ ) (Li et al.,

2017). No caso do compósito 1/25, foi encontrada uma redução de  $M_s$  de 0,6%, menor que o esperado (3,8%) devido ao aumento no tamanho médio das nanopartículas, conforme mostrado no tamanho médio de cristalito. Da mesma forma, para a composição 3/25 foi encontrada uma redução de  $M_s$  de 20,7%, maior que o esperado (10,7%), isso pode ser explicado porque partículas menores, mostrado na Tabela 5, podem gerar distúrbios de superfície e distribuição de cátions modificados, que impedem rotações das linhas principais que estão alinhados ao longo da direção do campo (Maaz et al., 2009).



**Figura 12.** Curvas de histerese de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  e compósitos OG/ $\text{Fe}_3\text{O}_4$ . (Fonte: Autor)

### 5.9. Área específica por método de Brunauer, Emmett, Teller (BET)

A Tabela 6 mostra os valores médios de diâmetro de poro e a área específica para o OG, magnetita e compósitos. Foi observado um valor de área específica de OG muito baixa em comparação com um trabalho da literatura em que se usou o mesmo método de síntese (Su et al, 2017), o que pode ser devido a que o óxido de grafeno estava em forma de pó, onde as camadas pré-tratadas a 100 °C sob vácuo durante 12 h estavam muito aderidas umas sobre as outras, impedindo a adsorção de quantidade suficiente de N<sub>2</sub> para cobrir toda a superfície. Por outro lado, pode-se observar que a magnetita possui um valor de área específica muito maior, de 167 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup> para um tamanho de cristalito médio de 7 nm, maior que o comumente relatado na literatura de 6 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>, para magnetita de microescala (0,2 µm) (Blaney, 2007), até 71 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup> para 16 nm de tamanho de cristalito (Su et al., 2017). Essa grande variação de tamanhos de área pode ser devida às condições utilizadas no método de co-precipitação, como pH e concentrações de Fe (II) e Fe (III).

Portanto, para o compósito 1/25 foi observado um decréscimo da área para 131 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup> em relação à magnetita. No compósito 3/25, houve um aumento da área específica para 189 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>. Esse resultado é consistente com os resultados do tamanho médio de cristalito encontrado na análise por DRX (Tabela 4), que para o compósito 1/25 aumentou para 8,4 nm, e a área específica diminuiu. No entanto, uma melhor distribuição de partículas de magnetita compensa esse aumento no tamanho, como foi notado no compósito pelas imagens TEM. Com o mesmo raciocínio, o menor tamanho do cristalito do compósito 3/25, de 6,0 nm, e com uma distribuição de partículas de magnetita muito melhor que a do compósito 1/25, resulta em um aumento na área para 189 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>. O OG possui um valor de diâmetro médio de poro de 8,1 Å, o que indica que é um material microporoso; a magnetita apresentou um valor de 62 Å, valor muito próximo ao encontrado para o compósito 1/25, 61 Å, o que pode ser devido à baixa quantidade de óxido de grafeno e à grande quantidade de nanopartículas de magnetita presentes. Finalmente, para o compósito 3/25, houve uma diminuição no diâmetro dos poros para um valor de 51 Å, um resultado esperado ao ter maior área superficial. Esses três materiais

podem ser classificados (Mays, 2007) como mesoporosos, enquanto o óxido de grafeno pode ser classificado como microporoso.

**Tabela 6.** Área específica e diâmetro médio de poro de OG, compósitos OG/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> e Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>. (Fonte: Autor)

| Amostra                        | Área específica<br>BET m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> | Diâmetro médio de<br>poro Å |
|--------------------------------|-------------------------------------------------------|-----------------------------|
| OG                             | 0,40 ± 0,07                                           | 8,1                         |
| Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> | 167,3 ± 0,5                                           | 62,0                        |
| 1/25                           | 131,4 ± 0,5                                           | 61,6                        |
| 3/25                           | 189,6 ± 0,6                                           | 53,1                        |

## 5.10. Degradação de cafeína

### 5.10.1. Primeiros ensaios

Foi realizado um planejamento fatorial completo 2<sup>3</sup>, utilizando como parâmetros pH, irradiação e m<sub>OG</sub> (proporções usadas na síntese 1/25 e 3/25). A Tabela 7 mostra as condições usadas para o planejamento e a porcentagem de remoção do contaminante em 60 min do processo. Este tempo foi escolhido porque havia maior diferença na degradação entre os diferentes experimentos. As demais condições permaneceram constantes: a dose do catalisador foi de 0,2 g L<sup>-1</sup>, a concentração de peróxido de hidrogênio foi de 5 mmol L<sup>-1</sup> e a concentração de cafeína foi de 1,0 mg L<sup>-1</sup>.

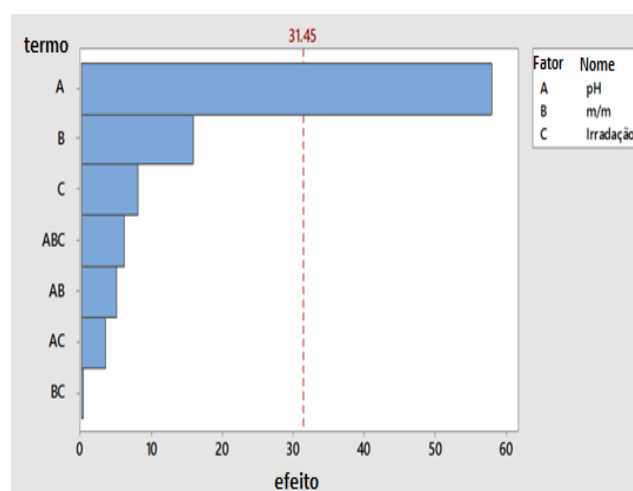


**Tabela 7.** Condições para o planejamento fatorial  $2^3$  e porcentagem de degradação de cafeína. (Fonte: Autor)

| pH | m <sub>OG</sub> | Irradiação | Degradação (%)<br>em 60 min |
|----|-----------------|------------|-----------------------------|
| 5  | 1               | FF         | 20,5                        |
| 5  | 1               | F          | 10,0                        |
| 5  | 3               | F          | 26,5                        |
| 5  | 3               | FF         | 25,4                        |
| 3  | 3               | FF         | 99,0                        |
| 3  | 3               | F          | 80,1                        |
| 3  | 1               | F          | 65,8                        |
| 3  | 1               | FF         | 70,8                        |

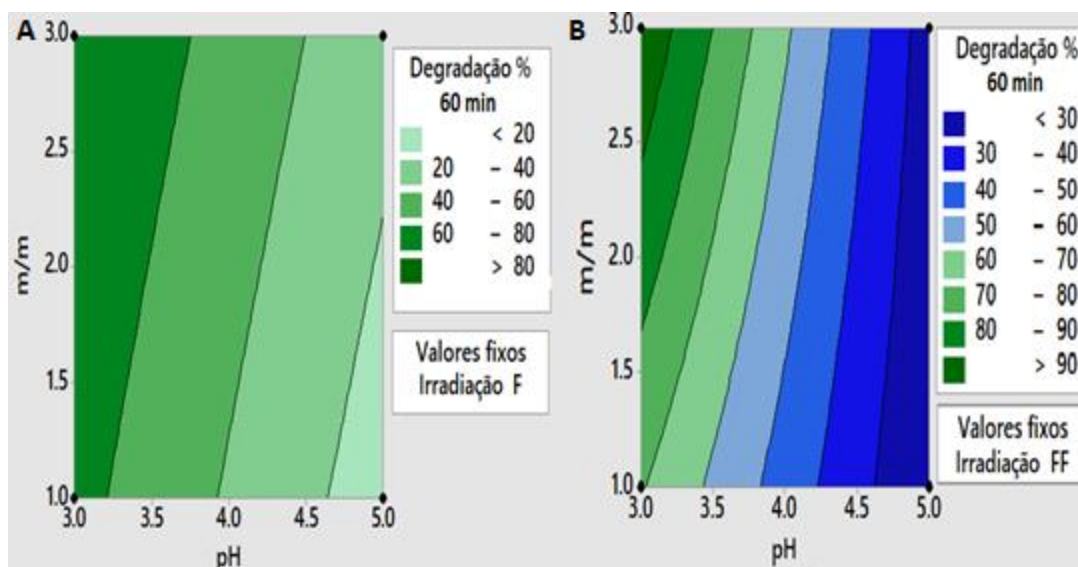
1 = proporção OG/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 1/25, 3 = 3/25, F = Fenton, FF = Foto-Fenton

Os dados foram analisados pelo software Minitab 17®. A Figura 13 mostra o diagrama de Pareto para os efeitos e suas interações para um nível de confiança  $\alpha = 0,05$ . Pode-se observar que o fator mais importante é o pH. Pode-se concluir que, para obter melhores resultados, é necessário ter um controle exato do pH, já que é a variável mais influente.



**Figura 13.** Diagrama de Pareto de efeitos. (Fonte: Autor)

Os gráficos de contorno para valores fixos de Fenton e foto-Fenton mostram que para ambos os casos, a variável mais influente é o pH, enquanto que a razão m/m influencia em um grau menor a degradação, sendo que um pH próximo a 3 é necessário para degradar a cafeína em 99% (Figura 14).



**Figura 14.** Gráficos de contorno para a degradação de cafeína A) Fenton B) foto-Fenton. (Fonte: Autor)

Os testes iniciais mostraram que no pH natural da solução de cafeína (pH = 5), a velocidade da reação de Fenton é muito lenta, e a maior parte da remoção foi devida à adsorção. Para verificar a contribuição da adsorção no processo e verificar se o poluente adsorvido é também degradado depois de atingir o limite de detecção de 98% na solução aquosa, seguiu-se um método de quantificação da cafeína remanescente no catalisador (Perini et al., 2014), onde a cafeína foi extraída do sólido com metanol e com ultrassom. A concentração foi determinada por HPLC com uma curva de cafeína em metanol, mas este procedimento apresentou uma baixa recuperação, de 37,8%, o que não permitiu avaliar com certeza a contribuição da adsorção na remoção de cafeína.

### 5.10.2. Efeito do óxido de grafeno

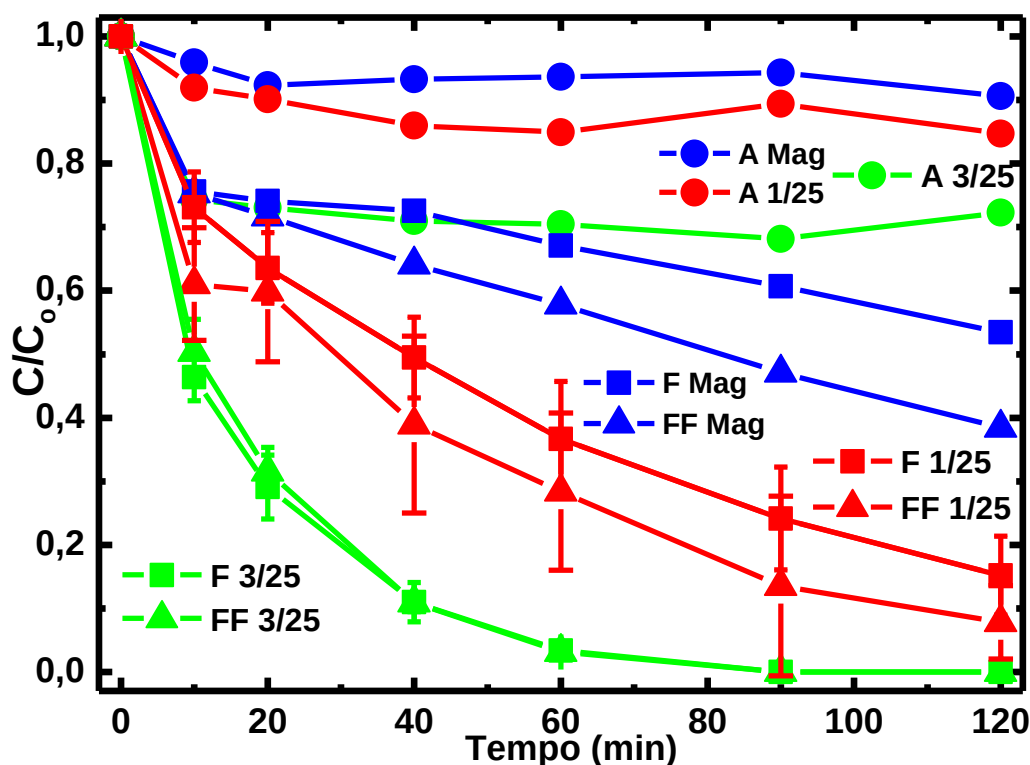
A Figura 15 mostra o efeito do óxido de grafeno no desempenho catalítico de magnetita e compósitos 1/25, 3/25 sob as mesmas condições de pH, concentração de cafeína, concentração de peróxido de hidrogênio, dose de catalisador e fonte de irradiação UV. Deve-se acrescentar que as reações de Fenton e foto-Fenton nesse pH seguem o modelo de pseudo-primeira ordem.

A magnetita, que se tomou como referência, mostrou uma remoção insignificante de cafeína por adsorção (9,5%) após 2 h. Por outro lado, as contribuições de Fenton e foto-Fenton nos processos são notórias, resultando em 48% e 62% de degradação após 2 h, respectivamente. No entanto, a remoção por fotólise de peróxido de hidrogênio (38,6% em 2 horas, não mostrada) deve ser levada em consideração; dessa forma, pode-se concluir que a radiação UV não desempenha um papel significativo na degradação de Fenton, porque o aumento entre o processo Fenton e foto-Fenton de 14% poderia ser contribuição parcial ou total do controle de fotólise de peróxido de hidrogeno com radiação UV.

Para o compósito 1/25 foi encontrada uma remoção por adsorção de 14,3%, pouco superior à magnetita pura, o que indica que o óxido de grafeno contribui levemente para a capacidade de adsorção do compósito, mas ainda é insignificante em comparação à remoção obtida com Fenton e foto-Fenton, processos que atingiram 85% e 92% em 2 h, respectivamente. Este pequeno aumento de remoção entre Fenton e Foto-Fenton não é significativo no desempenho catalítico entre esses processos, devido aos altos desvios padrões. Os dois processos estavam mais próximos do limite de detecção (98%), quando comparado à referência de magnetita.

Finalmente, para o compósito 3/25, a adsorção se tornou mais significativa e atingiu um valor de 26,7%, o que mostra uma maior influência do OG na remoção de cafeína. Além disso, para os casos de Fenton e foto-Fenton, foi alcançada uma degradação ainda mais notável, 99% após somente uma hora, para ambos os casos. A radiação UV não tem efeito significativo na degradação de cafeína com o compósito 3/25, devido ao fato de o óxido de grafeno interferir na transmissão da luz no meio, o que é compensado e

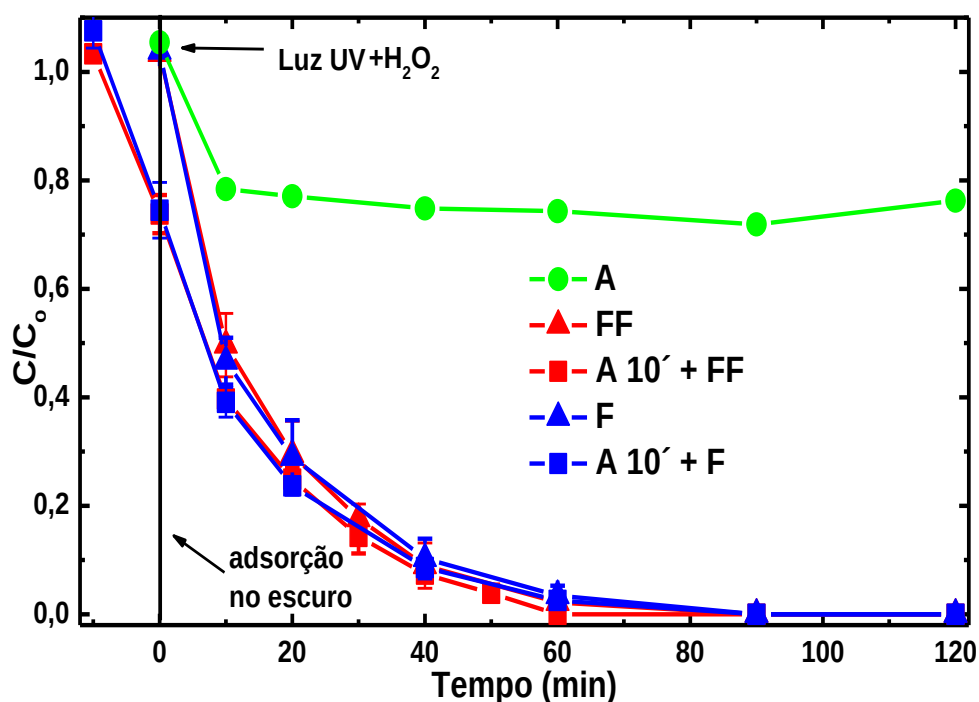
melhorado por uma maior transferência de massa em direção à superfície do catalisador. Este grande aumento na eficiência catalítica é claramente atribuído à presença de óxido de grafeno, o que é facilmente observado quando comparado com a referência de magnetita.



**Figura 15.** Efeito do óxido de grafeno na degradação de cafeína. (Fonte: Autor)  
Condições iniciais:  $\text{H}_2\text{O}_2 = 5 \text{ mmol L}^{-1}$ , Catalisador =  $0,2 \text{ g L}^{-1}$ , Cafeína =  $1,0 \text{ mg L}^{-1}$ , LED UV (370 nm),  $\text{pH} = 3,0 \pm 0,1$ ; F = Fenton, FF = Foto-Fenton, A = Adsorção, Mag =  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , 1/25 e 3/25 = mOG/m $\text{Fe}_3\text{O}_4$ .

Para alcançar um equilíbrio de adsorção mais rapidamente e promover um melhor transporte de poluentes, foi realizada uma etapa de pré-adsorção de 10 min para o compósito 3/25 que resultou em 25% de remoção de cafeína ( $1 \text{ mg L}^{-1}$ ), atribuída apenas à adsorção em escuro (Figura 16). É possível observar que o estágio de pré-adsorção não tem um efeito significativo para remoção final do contaminante, o que indica que o equilíbrio de adsorção é alcançado em uma escala tão rápida que não há diferença entre um tempo de

10 min de adsorção prévia, devido ao melhor transporte de cafeína para a superfície do catalisador. Conclui-se que, para este catalisador, de grande capacidade de adsorção, ele não depende do fator de radiação UV ou da pré-adsorção ou de ambos simultaneamente, degradando o contaminante em um tempo de aproximadamente 60 min.



**Figura 16.** Efeito da pré-adsorção (10 min) na degradação de cafeína pelo compósito OG/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 3/25. (Fonte: Autor)

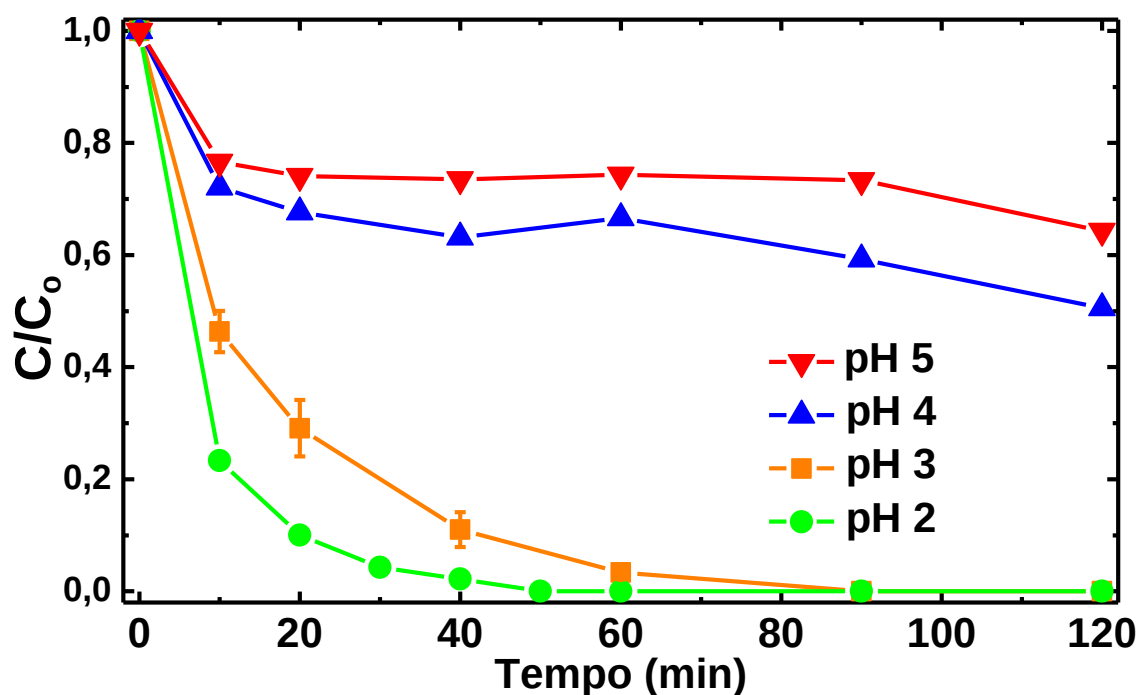
Condições iniciais: H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> = 5 mmol L<sup>-1</sup>, Catalisador = 0,2 g L<sup>-1</sup>, Cafeína = 1000 µg L<sup>-1</sup>, LED UV (370 nm), pH = 3,0 ± 0,1; F = Fenton, FF = Foto-Fenton, A = Adsorção no escuro, A 10' = pré-adsorção 10 minutos.

### 5.10.3. Efeito do pH na degradação de cafeína

Considerando que o pH é o parâmetro mais importante na degradação mediada pelos compósitos, outros valores de foram avaliados na faixa de pH 2 a 5. Observou-se um bom desempenho catalítico apenas em pH 3 e 2 (Figura 17). Em pH 5 (sem ajuste de pH), o compósito 3/25 mostrou uma remoção de 36,4% após 120 min e para pH 4 foi encontrado um pequeno aumento para

49,1%. Também pode ser observado que, para esses dois casos, as curvas de degradação não seguem um modelo de pseudo-primeira ordem e tem forma de um equilíbrio de adsorção para tempos prolongados. Pode-se concluir que o fator principal da remoção é a adsorção e a reação limitante é a geração de radicais HO<sup>•</sup>.

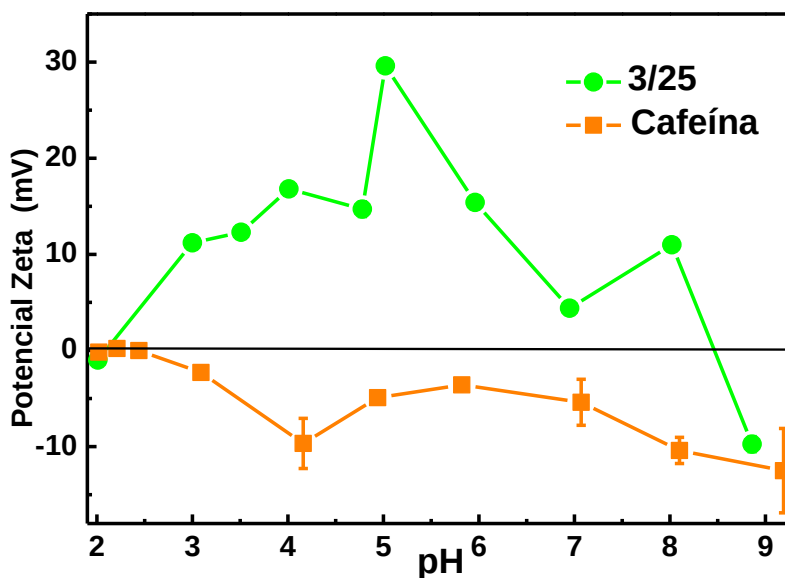
Em pH 3 pode-se observar que >98% de degradação de cafeína é alcançada em 60 min. Isso está de acordo com a literatura (Feng et al., 2016) que a magnetita reage mais rapidamente com peróxido de hidrogênio a pH baixo, e também a curva de degradação segue um modelo de pseudo-primeira ordem com um constante aparente de velocidade  $k_{app} = 0,0557 \pm 0,0065 \text{ min}^{-1}$ . A lixiviação de ferro foi insignificante para todos os valores de pH estudados, com valores de ferro total solúvel após 120 min de reação abaixo de 3,15  $\mu\text{mol L}^{-1}$  (LD). Finalmente para pH 2, a velocidade de reação aumentou e a remoção total (>98%) foi atingida em 50 min. Para este pH também se encontrou um modelo de pseudo-primeira ordem com um  $k_{app} = 0,0810 \text{ min}^{-1}$ . Esse aumento na velocidade de degradação foi devido ao fato de que neste pH, a lixiviação de ferro se torna apreciável e atinge 28  $\mu\text{mol L}^{-1}$  de ferro total solúvel em 60 min, o que equivale a 1,2% do ferro total do compósito. Portanto, os íons Fe produzem reações de Fenton em meio homogêneo na suspensão, o que aumenta a velocidade de degradação, como evidenciado pelo aumento de  $K_{app}$ .



**Figura 17.** Efeito de pH na degradação de cafeína. (Fonte: Autor)

Condições experimentais: compósito OG/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 3/25, Catalisador = 0,2 g L<sup>-1</sup>, Cafeína = 1000 µg L<sup>-1</sup>, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> = 5 mmol L<sup>-1</sup>.

Foram determinados os potenciais zeta em função do pH do meio para cafeína e o compósito 3/25 (Figura 18). Observa-se que para toda a faixa de pH avaliada (entre 2 e 9), o potencial zeta da cafeína e do compósito apresentam carga elétrica oposta, o que resulta em uma atração eletrostática que contribui no processo de transporte de massa de cafeína para a superfície do material favorecendo a degradação. Deve-se notar que em pH 2 houve lixiviação de ferro o que reduz o potencial zeta do compósito.



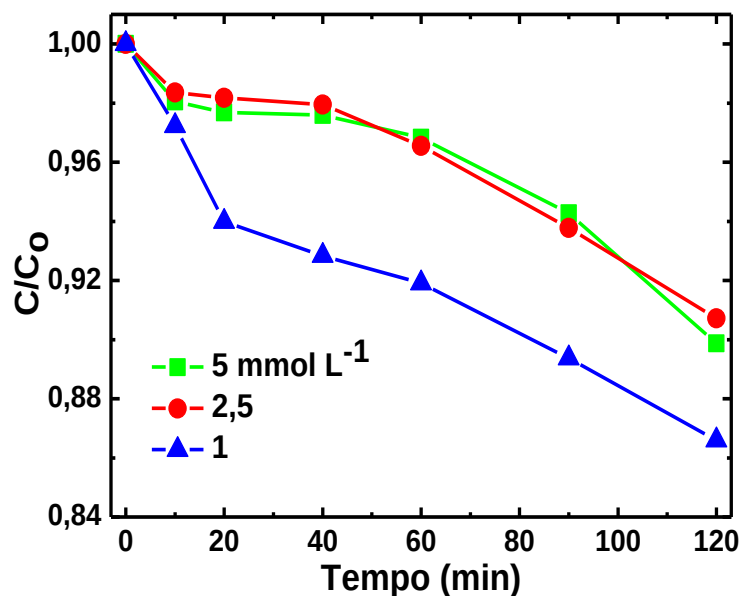
**Figura 18.** Potencial zeta em função do pH do compósito OG/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 3/25 e cafeína. (Fonte: Autor)

#### 5.10.4. Efeito da concentração de peróxido de hidrogênio

Uma vez estabelecido o pH ideal de trabalho, é importante avaliar a quantidade de peróxido de hidrogênio necessária para degradar eficientemente a cafeína.

Após 120 min de degradação, o consumo de peróxido de hidrogênio, na degradação de cafeína por Fenton, foi de 0,18 mmol L<sup>-1</sup>, 0,25 mmol L<sup>-1</sup> e 0,50 mmol L<sup>-1</sup> para 1, 2,5 e 5 mmol L<sup>-1</sup>, respectivamente (Figura 20).





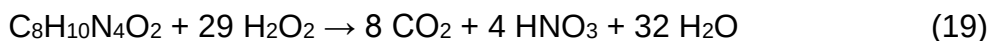
**Figura 19.** Consumo de peróxido de hidrogênio na degradação da cafeína por Fenton. (Fonte: Autor)

Condições experimentais: compósito OG/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 3/25, Catalisador = 0,2 g L<sup>-1</sup>, pH = 3,0 ± 0,1, Cafeína = 1000 µg L<sup>-1</sup>.

A eficiência estequiométrica (SE) (Feng et al., 2016) é definida como a quantidade de cafeína degradada em µmol L<sup>-1</sup> pela quantidade de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> consumida em mmol L<sup>-1</sup>, como mostrado na eq. 18:

$$SE = \frac{\Delta Caf}{\Delta H_2O_2} \times 1000 \quad (18)$$

A estequiometria da reação para a mineralização completa da cafeína é dada na seguinte equação:

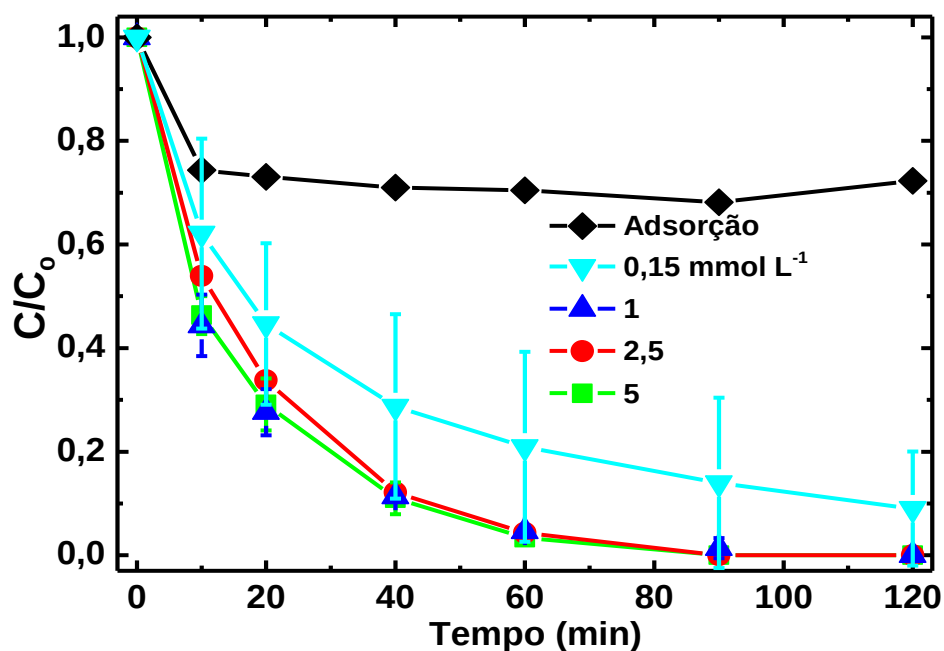


Isto indica que 0,149 mmol L<sup>-1</sup> de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> é a quantidade estequiométrica necessária para a mineralização total de 5,15 µmol L<sup>-1</sup> (1,0 mg L<sup>-1</sup>) de cafeína. Portanto, a degradação de cafeína foi avaliada em concentração de peróxido de hidrogênio variada entre 0,15 e 5 mmol L<sup>-1</sup> (Figura 20). À primeira vista, a

mesma degradação de cafeína (sem diferença estatisticamente significativa) é alcançada com as três maiores concentrações de peróxido de hidrogênio (1, 2,5 e 5 mmol L<sup>-1</sup>). No entanto, analisando a eficiência estequiométrica os valores de SE foram de 0,0474, 0,0549 e 0,0329 para concentrações de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> de 1, 2,5 e 5 mmol L<sup>-1</sup>, respectivamente, por 60 min de degradação. Esses valores são mais altos que o SE teórico de 0,034 (Eq. 19) , uma vez que neste caso, o peróxido consumido não mineraliza completamente a cafeína. Isto indica que para 2,5 mmol L<sup>-1</sup>, o peróxido de hidrogênio foi utilizado mais eficientemente na degradação de cafeína, enquanto que com 5 mmol L<sup>-1</sup> é observada uma eficiência 40% menor e com 1 mmol L<sup>-1</sup>, eficiência apenas 14% menor. Isso sugere que o peróxido de hidrogênio atinge a superfície do catalisador em sítios ativos limitados, ocupados pela cafeína por rápida adsorção, onde, para 5 mmol L<sup>-1</sup> poderia estar ocorrendo um sequestro de radicais hidroxila pelo peróxido de hidrogênio, enquanto que para 1 e 2,5 mmol L<sup>-1</sup>, uma concentração maior de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> sugere uma maior geração de radicais hidroxila, o que aumentaria a atividade catalítica.

Pode-se concluir que neste caso, um modelo de ordem zero é seguido com relação à concentração de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. No entanto, na quantidade estequiométrica de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (0,15 mmol L<sup>-1</sup>), foi atingida uma degradação de 91% em 120 minutos, mas neste caso foi observado uma variação estatística muito maior que os casos anteriores. Inicialmente, por 10 min de degradação, a porcentagem de remoção é muito semelhante à alcançada por adsorção, o que sugere que neste estágio inicial, um quase-equilíbrio de adsorção é alcançado, e a degradação pelos radicais hidroxila é mais lenta, devido à menor quantidade de peróxido de hidrogênio disponível para o reagir com o ferro do catalisador.

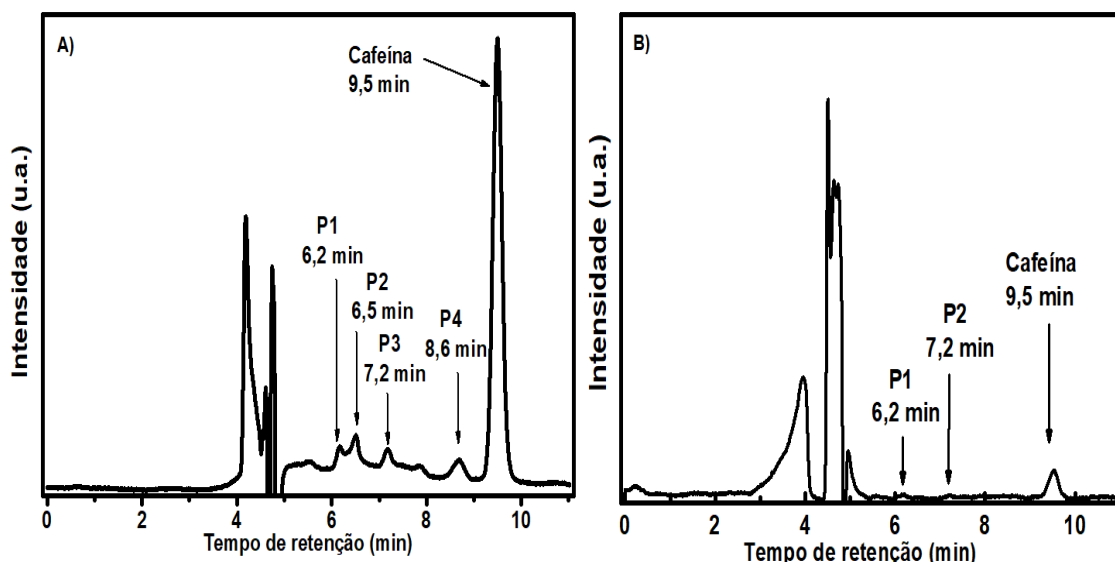
Por outro, a reação segue um modelo de pseudo-primeira ordem com um  $k_{app}$  de 0,0241 min<sup>-1</sup>, uma redução de 56% em comparação com concentrações maiores de peróxido de hidrogênio.



**Figura 20.** Efeito da concentração inicial de peróxido de hidrogênio na degradação de cafeína por Fenton. (Fonte: Autor)

Condições experimentais: compósito OG/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 3/25, Catalisador = 0,2 g L<sup>-1</sup>, pH = 3,0 ± 0,1, Cafeína = 1000 µg L<sup>-1</sup>.

No cromatograma da Figura 21A, da amostra retirada após 40 min de degradação pelo menos quatro produtos de degradação da cafeína puderam ser detectados pelo mesmo método de análise e que diminuem significativamente em 120 min de reação, o que sugere que são degradados para outros que não puderam ser detectados por este método (Figura 21B).



**Figura 21.** Cromatograma depois de A) 40 min e B) 120 min de degradação de cafeína por Fenton. (Fonte: Autor)

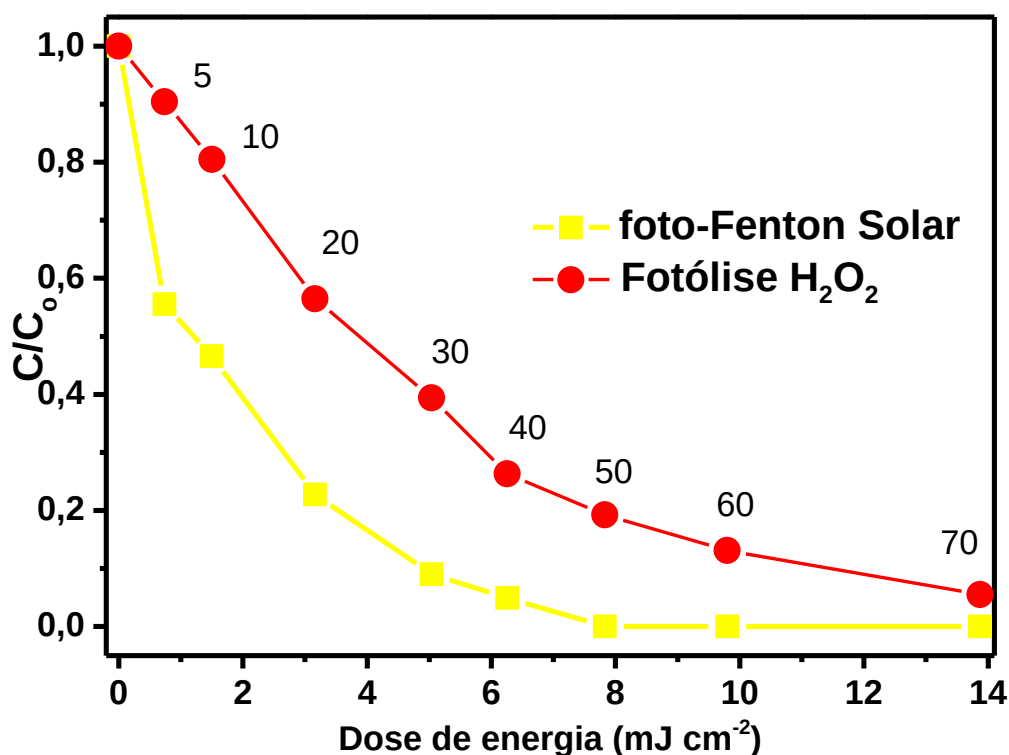
Condições experimentais: compósito OG/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 3/25, Catalisador = 0,2 g L<sup>-1</sup>, pH = 3,0 ± 0,1, Cafeína = 5000 µg L<sup>-1</sup>, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> = 5 mmol L<sup>-1</sup> (Fonte: Autor).

#### 5.10.5. Degradação de cafeína sob radiação solar

Como a radiação LED-UV não apresentou uma melhora significativa na atividade catalítica do compósito 3/25, foi avaliada a degradação da cafeína sob irradiação solar nas mesmas condições de concentração e pH, já que a irradiação solar é mais intensa que os LED UV utilizados bem como apresenta emissão em ampla faixa de comprimento de onda no UV-Vis. A degradação da cafeína é mostrada em função da dose de energia, nos tempos de 0 a 70 min e os ensaios foram realizados entre 11:00 e 14:00 h em um dia seco de inverno com céu claro (Figura 22). A temperatura da reação aumentou em apenas um grau de 25 a 26 °C durante o tempo do ensaio, sendo considerada desprezível para contribuição no processo Fenton térmico.

À primeira vista, observa-se que a irradiação solar aumenta a velocidade da reação de Fenton em relação à radiação LED-UV, com um aumento da  $k_{app}$  de 0,0557 para 0,0744 min<sup>-1</sup> e o tempo para atingir concentração abaixo do LD é reduzido para aproximadamente 40 min. No efeito do óxido de grafeno (Fig.

15), observou-se que o compósito limita a transmissão da luz, devido à sua alta absorção impedindo desse modo a contribuição da fotólise de  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Levando esse raciocínio para o caso solar, esse grande aumento pode ser atribuído ao efeito foto-térmico do OG (Gan et al., 2014), onde a radiação infravermelha presente no espectro solar produz uma ressonância plasmônica de superfície, uma oscilação coletiva de elétrons 2D presentes no óxido de grafeno, que promove a separação e transferência de portadores de carga, que poderia favorecer o ciclo redox  $\text{Fe}^{2+/3+}$ . Não obstante, ao analisar a grande contribuição da fotólise do peróxido de hidrogênio sob radiação solar, onde após um período de 70 min houve uma degradação de 95%, o parâmetro custo-benefício pode ser questionado, se for mais eficiente usar apenas a fotólise solar de  $\text{H}_2\text{O}_2$  devido à grande porcentagem de remoção decorrente apenas desse controle.



**Figura 22.** Influência da irradiação solar na degradação de cafeína por foto-Fenton. (Fonte: Autor)

Condições experimentais: compósito  $\text{OG/Fe}_3\text{O}_4$  3/25, Catalisador =  $0,2 \text{ g L}^{-1}$ ,  $\text{pH} = 3,0 \pm 0,1$ , Cafeína =  $1000 \mu\text{g L}^{-1}$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2 = 5 \text{ mmol L}^{-1}$ .

## 5.11. Cinética de degradação

### 5.11.1. Isoterma de adsorção para o cálculo de constante de velocidade superficial ( $k_s$ )

Para investigar a influência do pH e o tipo de catalisador na eficiência catalítica, um estudo isotérmico de adsorção foi feito variando a concentração de cafeína de 1, 2,5 e 5 mg L<sup>-1</sup> em pH de 3 e 5 com os diferentes catalisadores, seguindo o modelo de Langmuir-Hinshelwood (Li et al., 2006; Gómez; Sarria, 2009).

Para pH 3, as curvas de degradação (Figura 17) se ajustam bem a uma curva exponencial, o que sugere que a reação segue um modelo de pseudo-primeira ordem com relação à concentração inicial da solução ( $C$ ), sendo  $r$  a velocidade de reação e  $k_{app}$ , a constante aparente de reação em diferentes concentrações de cafeína.

$$r = - \frac{dC}{dt} = k_{app} C \quad (20)$$

Integrando a equação (20) pelo tempo inicial  $t = 0$  e  $C_0$  é obtida a seguinte equação:

$$\ln\left(\frac{C_0}{C}\right) = k_{app} t \quad (21)$$

em que  $C_0$  é a concentração inicial de cafeína.

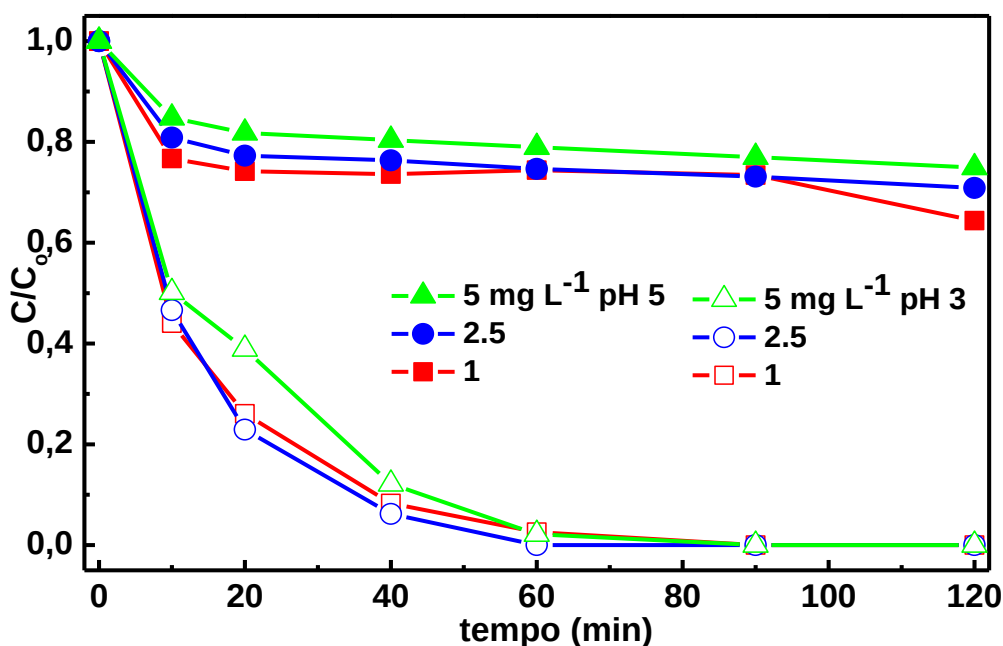
Levando em consideração as premissas do modelo de Langmuir-Hinshelwood e essa reação, que segue a cinética de pseudo-primeira ordem em relação à cafeína, leva-nos à seguinte equação:

$$r = k_s \frac{K_a C}{1 + K_a C_0} = k_{app} C \quad (22)$$

Onde  $K_a$  é a constante de equilíbrio de adsorção e  $k_s$  é a constante de velocidade superficial do catalisador. O relacionamento entre  $K_{app}$  e  $C_0$  pode ser linearizado pela seguinte expressão:

$$\frac{1}{k_{app}} = \frac{1}{k_s K_a} + \frac{C_0}{k_s} \quad (23)$$

A Figura 23 mostra a degradação da cafeína em diferentes concentrações iniciais em pH 3 e 5 com o compósito com maior eficiência, na proporção de 3/25. Em pH 5, pode-se notar que após 20 min é alcançado um equilíbrio de adsorção, onde após uma remoção de aproximadamente 25%, não há degradação apreciável até 2 horas de reação. Além disso, ao aumentar a concentração de cafeína, uma maior velocidade de remoção é atingida, o que evidencia que o catalisador possui sítios ativos suficientes para adsorver a cafeína na sua superfície. Esse comportamento não é encontrado em pH 3, onde são mostradas curvas de degradação semelhantes para 1 mg L<sup>-1</sup> e 2,5 mg L<sup>-1</sup> de cafeína, onde se atinge 99% de degradação em uma hora de reação. Na concentração de cafeína de 5 mg L<sup>-1</sup>, uma cinética semelhante foi observada com uma velocidade mais baixa nos primeiros 20 minutos, que, no entanto, atinge uma degradação de 97%, em 60 min de reação. Esses resultados mostraram que uma maior velocidade de degradação pode ser obtida com uma maior concentração de cafeína.



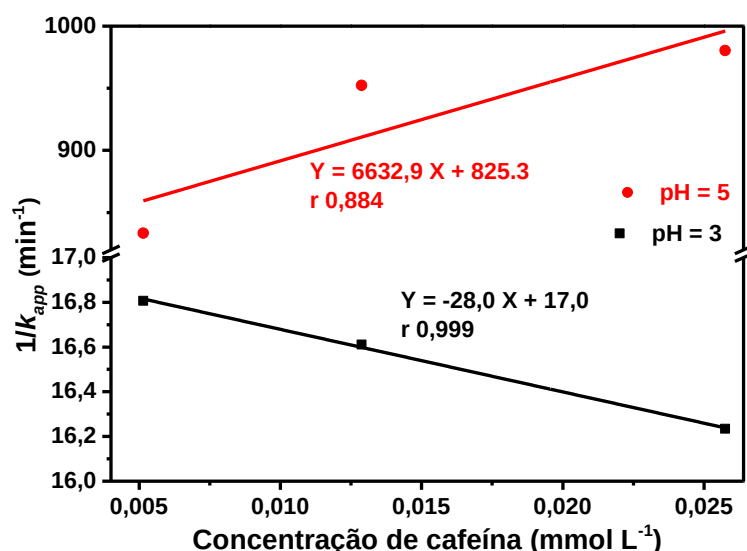
**Figura 23.** Degradação de cafeína por Fenton em diferentes concentrações iniciais de cafeína e pH. (Fonte: Autor)

Símbolos abertos pH = 3, fechados pH = 5. Condições experimentais: compósito OG/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 3/25, catalisador = 0,2 g L<sup>-1</sup>, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> = 10 mmol L<sup>-1</sup>.

A Figura 24 mostra a eq. 23 aplicada para as curvas de degradação da Figura 23. O modelo a pH 5 tem um baixo coeficiente de ajuste, o que significa que não apresenta uma cinética de primeira ordem bem ajustada a este modelo. O aumento na constante aparente de velocidade para pH 3 sugere uma grande capacidade de adsorção e melhor transporte do poluente em direção ao compósito. À primeira vista, pode-se observar que a constante de reação superficial aumenta mais de 200 vezes seu valor com a diminuição do pH de 5 para 3, isso pode ser devido ao fato de que, para este pH, o estágio limitante é o processo de catálise de Fenton, enquanto que para o meio ácido, o passo limitante é a adsorção do contaminante na superfície do catalisador.

Isto concorda com os experimentos do planejamento fatorial, onde o pH foi um fator primordial e significativo. No entanto, para pH 5 isso não é atendido porque a velocidade de degradação é menor do que a velocidade de adsorção. Como a cafeína adsorvida não é degradada, os sítios ativos serão ocupados, aumentando a competição por sítios com peróxido de hidrogênio. A constante de adsorção mostrada neste modelo não é a do equilíbrio, mas uma constante de quase-equilíbrio em que a reação de Fenton ocorre simultaneamente na superfície do catalisador, indicando que, para pH 5, esse quase-equilíbrio é maior devido à baixa velocidade de degradação.





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

A constante de equilíbrio de adsorção e a constante de velocidade superficial foram determinadas a partir das regressões lineares das curvas (Tabela 8). À primeira vista pode-se observar que a constante de velocidade superficial aumenta mais de 200 vezes seu valor com a diminuição do pH de 5 para 3. Isto concorda com a bibliografia (He et al., 2016), que para pH mais baixo tende-se uma maior atividade para a reação de Fenton. Portanto, deve-se também enfatizar que todas as constantes de reação aparente em pH 3 tendem a aumentar com o aumento da concentração do contaminante devido a uma maior quantidade de cafeína chegar na superfície resultando em degradação mais rápida, já que a quantidade que atinge na superfície é função da concentração presente na solução. No entanto, para pH 5 isso não ocorre porque a velocidade de degradação é mais lenta do que a velocidade de remoção por adsorção. O modelo também indica que a constante de adsorção diminui com o aumento do pH, isso não concorda com o controle de adsorção (não mostrado) onde a remoção aumentou de 20% para 28%, com a diminuição de pH. Isto pode ser devido ao fato de que essas constantes de adsorção não são as de equilíbrio, devido à reação de Fenton que se desenvolve no meio.

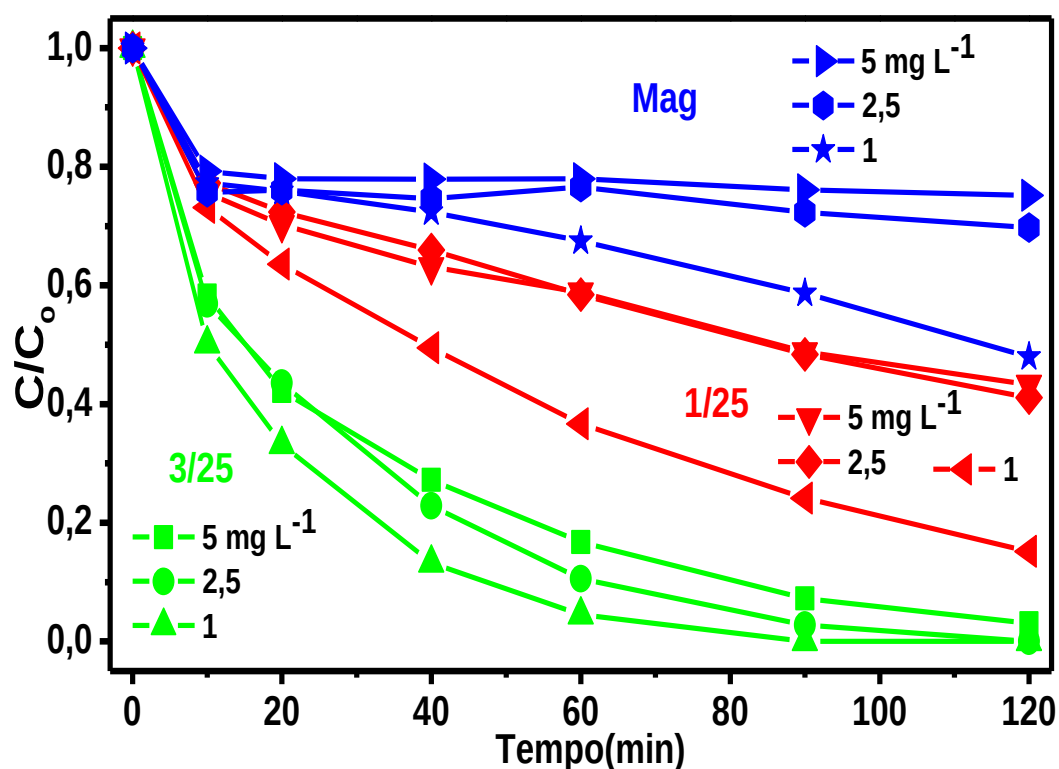
**Tabela 8.** Constante de velocidade superficial  $k_s$  e constante de adsorção  $K_a$  para a variação de pH na degradação de cafeína com o compósito OG/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 3/25. (Fonte: Autor)

| pH | $k_s$ ( $10^{-6}$ mmol L <sup>-1</sup> min <sup>-1</sup> ) | $K_a$ (mmol <sup>-1</sup> L) |
|----|------------------------------------------------------------|------------------------------|
| 3  | 36988,0                                                    | 1,6                          |
| 5  | 150,0                                                      | 8,0                          |

O efeito da concentração inicial da cafeína foi avaliado para magnetita e compósitos 1/25 e 3/25 (Figura 25). No caso da magnetita, pode-se notar que a velocidade de remoção aumenta quando a concentração de cafeína é alta (5 mmol L<sup>-1</sup>), devido a que o catalisador possui sítios ativos suficientes para adsorver a cafeína na sua superfície. Além disso, deve-se notar que a degradação após 10 min de reação parece parar e alcançar um equilíbrio de adsorção, o que sugere apesar de ter locais ativos suficientes para adsorver uma quantidade maior de cafeína, a degradação é muito lenta e é a etapa limitante da reação.

Para o compósito 1/25, observou-se que, para concentrações de 2,5 e 5 mg L<sup>-1</sup>, as porcentagens de degradação foram semelhantes, 58% em duas horas, mas inferiores ao de 1 mg L<sup>-1</sup>, 85% em duas horas. No entanto, o quase-equilíbrio de adsorção no caso da magnetita pura foi menor (não observado), sugerindo que a velocidade de remoção não é mais limitada pela transferência de massa e há mais sítios ativos para reagir com o peróxido de hidrogênio.

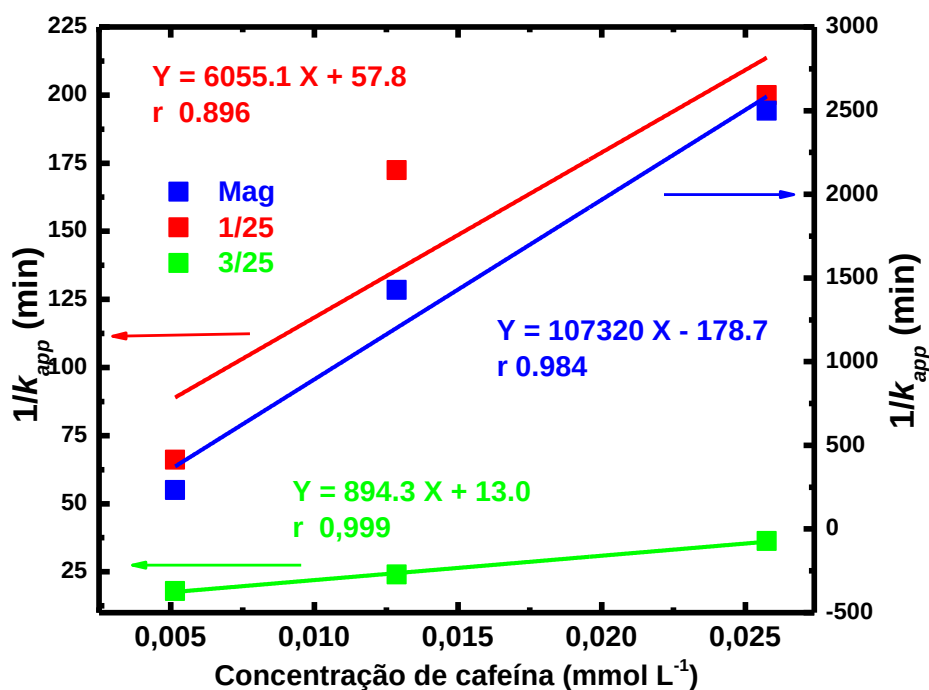
Finalmente, para o compósito 3/25, as curvas de degradação são mais próximas, onde se pode observar que, para uma concentração maior de cafeína, a porcentagem de degradação tende a diminuir, mas não tanto quanto nos casos anteriores. De 99% de degradação para 1 mg L<sup>-1</sup> de cafeína, para 90% e 95% de degradação para os casos de 2,5 e 5 mg L<sup>-1</sup>. Isso ocorre porque o OG melhora a transferência de massa e a produção de radicais hidroxila para degradar mais rapidamente e não ser tão limitado pela competição de sítios ativos.



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

Condições experimentais: Catalisador = 0,2 g L<sup>-1</sup>, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> = 5 mmol L<sup>-1</sup>, pH = 3,0 ± 0,1.

A Figura 26 mostra a variação da  $1/k_{app}$  em função da concentração inicial de cafeína. Pode-se observar que todas as curvas têm uma tendência linear porque, em pH 3, as curvas de degradação têm um comportamento de ordem 1. Também deve-se notar que todas as constantes diminuem com o aumento da concentração de cafeína, o que não ocorreu no caso de Figura 24 devido que utilizou um excesso de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> de 10 mmol L<sup>-1</sup>, maior ao usado neste caso de 5 mmol L<sup>-1</sup>. Isto sugere que, para uma quantidade suficiente de peróxido de hidrogênio, a velocidade de degradação aumenta mais do que o transporte do poluente para a superfície.



**Figura 26.** Relação  $1/k_{app}$  em função ao tipo de catalisador e à concentração de cafeína inicial. Mag =  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , 1/25 e 3/25 = mOG/m $\text{Fe}_3\text{O}_4$ . (Fonte: Autor)

O valor de  $k_s$  foi calculado para cada catalisador pela eq. 23 (Tabela 9). Pode-se observar que  $k_s$  aumenta 17,7 vezes para o compósito 1/25 e 120 vezes para o compósito 3/25, em relação à magnetita pura. Esse é um grande aumento na atividade catalítica de degradação da cafeína na superfície do catalisador, assim como de geração de radicais hidroxilas.

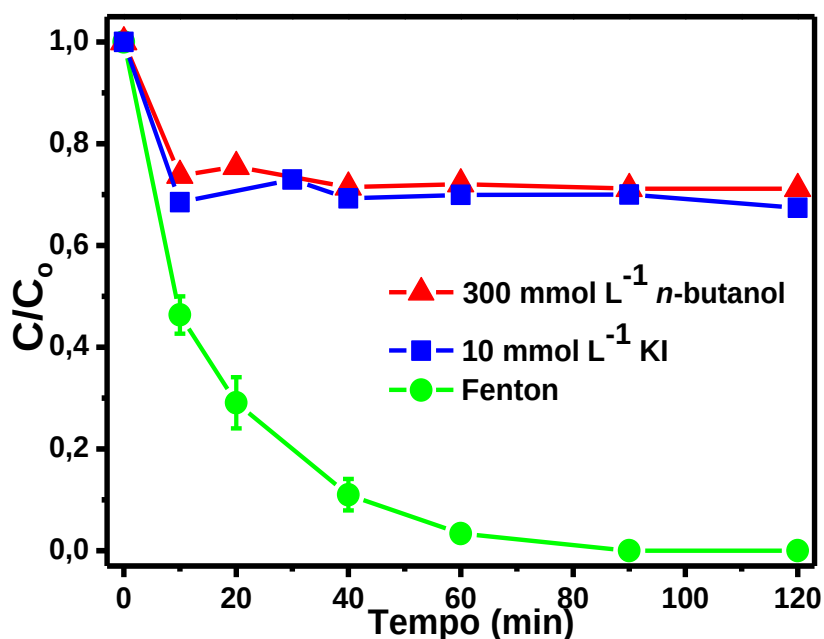
**Tabela 9.** Constante de velocidade superficial  $k_s$ , em função do tipo de catalisador na degradação de cafeína. (Fonte: Autor)

|                                                      | $\text{Fe}_3\text{O}_4$ | 1/25  | 3/25   |
|------------------------------------------------------|-------------------------|-------|--------|
| $k_s$ ( $10^{-6} \text{ mM} \cdot \text{min}^{-1}$ ) | 9,3                     | 165,1 | 1118,2 |

### 5.11.2. Tipo de radical

Para entender como o  $\text{HO}^\bullet$  atua e para determinar as espécies oxidantes reativas na degradação da cafeína, foram adicionados n-butanol e iodeto de potássio (KI) em quantidade suficiente para eliminar o  $\text{HO}^\bullet$  total produzido e  $\text{HO}^\bullet$  superficial, respectivamente, formado na superfície do compósito 3/25 (Xu; Wang, 2012a).

Na Figura 27 pode-se observar que a degradação na presença de n-butanol mostrou uma forte diminuição na porcentagem de degradação, de 98% para aproximadamente 27%, de maneira similar ao que ocorreu com o KI. Essa grande redução indica que o processo foi inibido e a remoção da cafeína ocorreu devido apenas à adsorção no catalisador. Esse resultado sugere que o radical  $\text{HO}^\bullet$  é a principal espécie reativa para a degradação da cafeína, especificamente  $\text{HO}^\bullet$  ligado à superfície. Sob certas condições de reação, como uma variação no pH, a magnetita pode ter radicais  $\text{HO}^\bullet$  ligado à superfície (Sun et al., 2013), e radicais  $\text{HO}^\bullet$  no volume da solução (Xu; Wang, 2012b). Portanto, a presença de radical hidroxila ligado à superfície poderia explicar o aumento na constante de velocidade superficial (Tabela 9).



**Figura 27.** Efeito do sequestrante de radicais na degradação de cafeína por Fenton. (Fonte: Autor)

Condições experimentais: compósito OG/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 3/25, Catalisador = 0,2 g L<sup>-1</sup>, pH = 3,0 ± 0,1, Cafeína = 1000 µg L<sup>-1</sup>, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> = 5 mmol L<sup>-1</sup>.

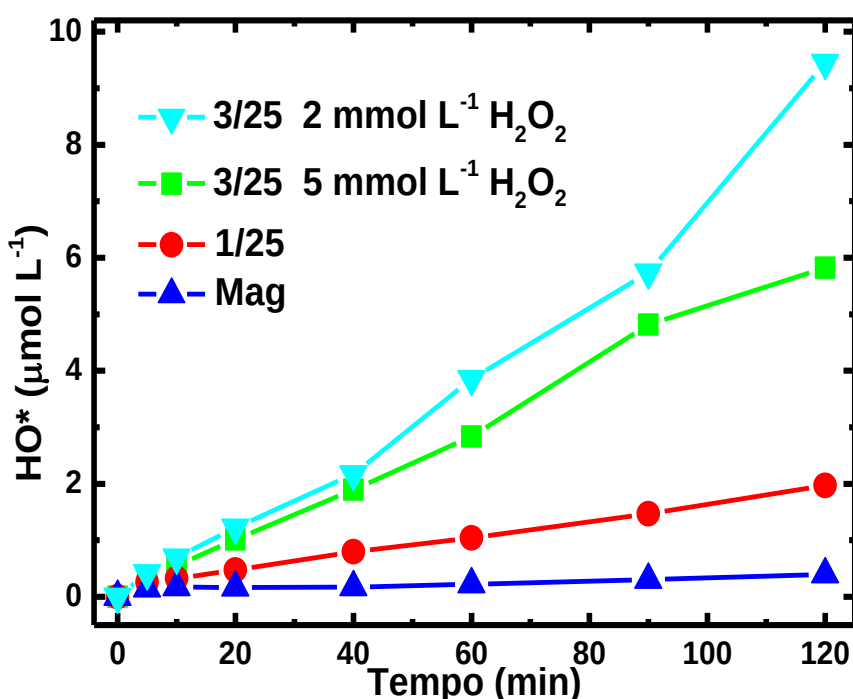
### 5.11.3. Geração de radical HO•

Como visto, os radicais hidroxilas são essenciais para que a degradação do poluente atinja uma mineralização total. A quantidade total desse radical gerado no processo Fenton foi estimada para magnetita e compósitos (Figura 28). Deve-se mencionar que a concentração de HO• segue uma tendência linear, pois o produto formado neste método (7-hidroxycumarina) se acumula ao longo do tempo. Deve-se notar também que, à medida que a reação avança, essa geração não cai em relação ao tempo em qualquer dos catalisadores, o que sugere que a concentração de peróxido de hidrogênio de 5 mmol L<sup>-1</sup> é suficiente para reagir com os íons ferrosos do catalisador.

Durante 2 horas de reação, 0,40 µmol L<sup>-1</sup> foi gerado com magnetita, uma baixa concentração de HO•, que resultou em baixa degradação de cafeína. Também, para os compósitos 1/25 e 3/25, foram encontradas concentrações

de 1,96 e 5,83  $\mu\text{mol L}^{-1}$ , valores 4,9 e 14,5 vezes maiores respectivamente, em relação à magnetita para os compósitos 1/25 e 3/25. Esse resultado sugere que a presença de óxido de grafeno melhora a eficiência de decomposição do  $\text{H}_2\text{O}_2$  em radicais  $\text{HO}^\bullet$ , porque as nanopartículas estão melhor distribuídas, proporcionando maior área de contato para reagir com o peróxido de hidrogênio.

Além disso, como observado na eficiência estequiométrica (Figura 19), pode-se notar que com 2  $\text{mmol L}^{-1}$  de peróxido de hidrogênio, há uma maior geração de  $\text{HO}^\bullet$  que com 5  $\text{mmol L}^{-1}$ , com um valor de 9,44  $\mu\text{mol L}^{-1}$  em 2 h. Esse resultado é consistente com a discussão anterior de que, para uma concentração próxima de 5  $\text{mmol L}^{-1}$ , poderia ocorrer um efeito sequestrante (Eq. 5), onde o peróxido de hidrogênio poderia reagir com os radicais hidroxila, resultando em menor geração de  $\text{HO}^\bullet$  e uma maior quantidade de  $\text{H}_2\text{O}_2$  consumida (Mirzaei et al., 2017).



**Figura 28.** Geração do radical  $\text{HO}^\bullet$  com diferentes tipos de catalisador. (Fonte: Autor)

Condições experimentais: Catalisador = 0,2 g L<sup>-1</sup>, pH = 3,0 ± 0,1, Cumarina = 1 mmol L<sup>-1</sup>,  $\text{H}_2\text{O}_2$  = 5 mmol L<sup>-1</sup>. Mag =  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , 1/25 e 3/25 = mOG/m $\text{Fe}_3\text{O}_4$ .

#### 5.11.4. Efeito sinérgico (S) do compósito OG/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>

O efeito sinérgico (S) foi quantificado calculando a relação entre as constantes aparentes da velocidade de primeira ordem pela seguinte equação:

$$S = k_{app}(OG/Fe_3O_4)/k_{app}(Fe_3O_4) \quad (24)$$

Foi observado que S possui valores diferentes para Fenton e foto-Fenton devido à pequena contribuição da luz UV no processo Fenton (Tabela 10).

Um valor de S de 2,6 e 10,2 foi calculado para o processo foto-Fenton, enquanto que S para Fenton foi de 4,7 e 17,4 para os compósitos 1/25 e 3/25, respectivamente. Esses valores são notoriamente próximos ao aumento de radicais hidroxilas (Figura 28), o que pode indicar que a alta quantidade de HO<sup>•</sup> gerada conduz a uma rápida degradação e pode ser considerada o principal fator que melhora a atividade catalítica na degradação de Fenton. É notável o grande efeito sinérgico observado na degradação da cafeína, especialmente no escuro. O óxido de grafeno, apesar de estar em uma quantidade baixa, melhora a atividade catalítica para a degradação da cafeína, que pode ser atribuída à sua maior capacidade de adsorção, onde o contaminante chega mais rapidamente à superfície do catalisador, o que facilita sua degradação pelos radicais HO<sup>•</sup> gerados in situ. O aumento da capacidade de adsorção junto com um ótimo desempenho catalítico leva a uma associação de efeito positivos entre Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> e OG. Além disso, outros fatores também podem influenciar positivamente o processo, como regenerar o ciclo Fe<sup>2+/3+</sup>, maior mobilidade de elétrons devido ao anel aromático na estrutura do óxido de grafeno, constante de velocidade superficial melhorada, redução da tendência das nanopartículas à aglomeração, como mostrado nas imagens de TEM e um aumento na eficiência de geração do radical hidroxila. Estes resultados mostram o potencial do compósito a ser empregado em processos heterogêneos de Fenton.



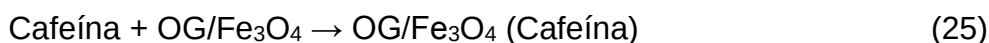
**Tabela 10.** Efeito sinérgico de Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> e OG para o processo Fenton e foto-Fenton. (Fonte: Autor)

| Processo      | Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> | 1/25 | 3/25 |
|---------------|--------------------------------|------|------|
| S foto-Fenton | 1                              | 2,6  | 10,2 |
| S Fenton      | 1                              | 4,7  | 17,4 |

#### 5.11.5. Mecanismo de degradação

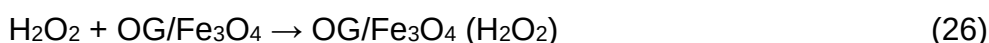
O seguinte mecanismo de reação pode ser sugerido para resumir a degradação da cafeína:

A cafeína atinge a superfície do catalisador, onde por interação eletrostática atinge rapidamente um equilíbrio de adsorção:



Um modelo de primeira ordem é seguido com relação à concentração inicial de cafeína e no compósito 3/25 a quantidade adsorvida é proporcional a aproximadamente 0,25 vezes cafeína inicial.  $\text{Cafeína}_{(\text{ads})} = 0,25 \text{ Cafeína}_0$

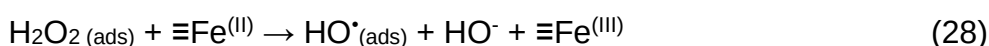
Por outro lado, o peróxido de hidrogênio será adsorvido na superfície do catalisador, onde ocorre a reação de decomposição.



Para pH 5, a degradação é inibida devido à decomposição em oxigênio e água na superfície do catalisador (Feng et al., 2016).



No entanto, a pH 3, a eficiência catalítica melhora devido à decomposição radicalar em HO<sup>•</sup>.



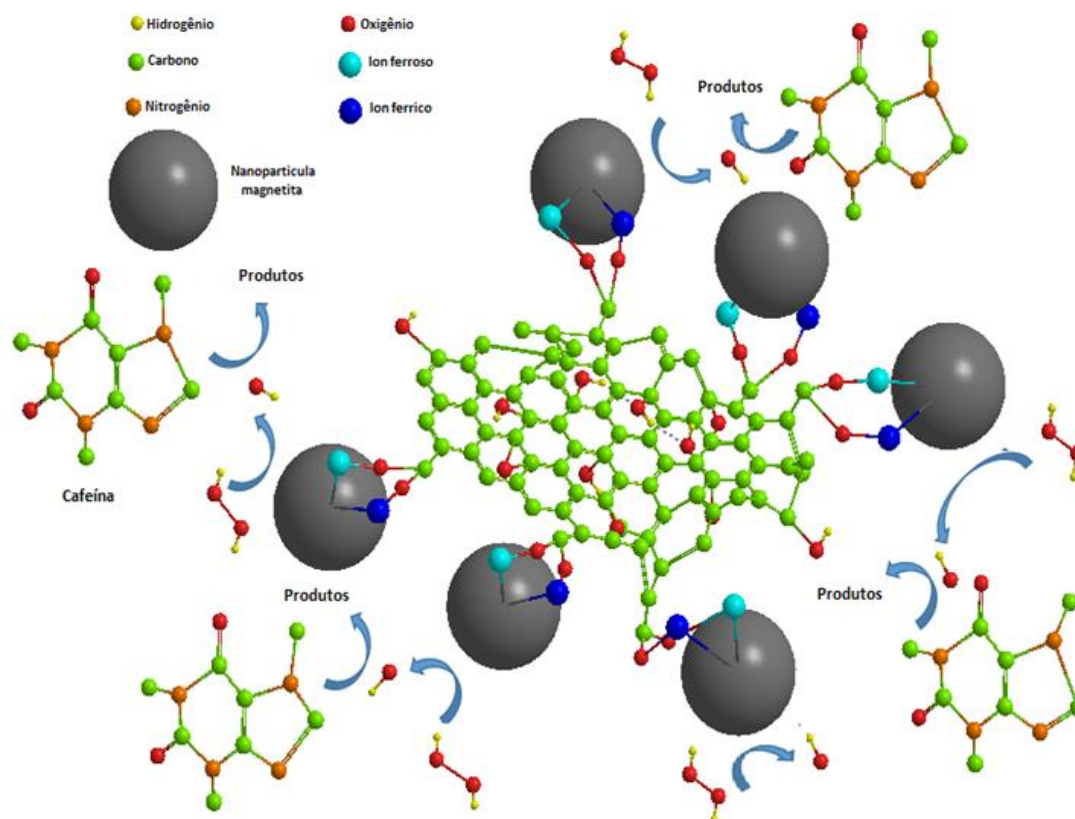
Na Figura 28, pode ser visto que a quantidade total de HO<sup>•</sup> depende do tempo de reação, mas não da quantidade de peróxido de hidrogênio nem do íon ferroso da magnetita. Para o compósito 3/25 foi determinada um constante de velocidade de geração de K HO<sup>•</sup><sub>ads</sub> = 0,05 μmol min<sup>-1</sup>.

Pela Figura 27, pode-se concluir que a principal espécie responsável pela degradação é o radical hidroxila e, especificamente, a HO<sup>•</sup> superficial.

Por fim, os radicais gerados adsorvidos na superfície reagem com a cafeína, degradando e formando subprodutos, conforme indicado no cromatograma após a degradação da cafeína (Figura 19).



Um esquema representativo é mostrado na Figura 29, onde o catalisador OG/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> decompõe o peróxido de hidrogênio adsorvido na superfície do catalisador para a geração de radicais hidroxilas. Em seguida, aqueles radicais reagem com a cafeína adsorvida, degradando a cafeína e gerando produtos de degradação.



**Figura 29.** Representação esquemática da degradação da cafeína pelo composto OG/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> por Fenton heterogêneo (Fonte: Autor).

## 5.12. Estabilidade química do compósito e reuso

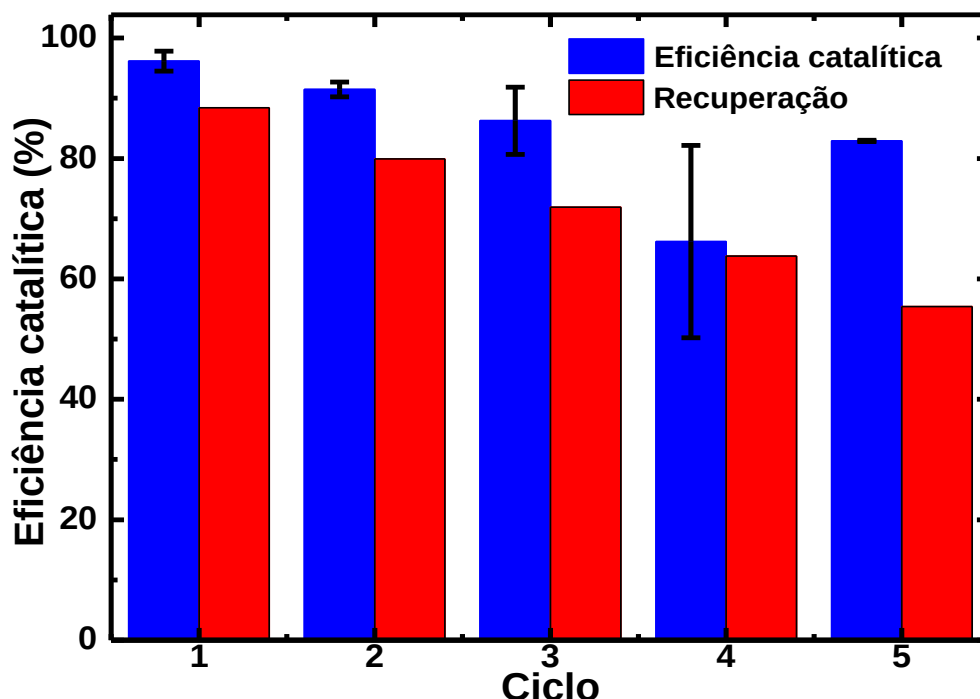
Uma vez estudados os parâmetros na degradação da cafeína, é necessário avaliar a estabilidade do composto pós-degradação. Com os testes de reutilização, é possível analisar a estabilidade química e avaliar a robustez do material contra as condições de oxidação do processo Fenton, bem como avaliar se sua eficiência catalítica permanece estável durante todo o tempo de reação.

A análise de difração após um ciclo de degradação (não mostrada) indicou que os padrões de raios X permanecem estáveis após o processo Fenton, mantendo a estrutura cristalina do óxido de ferro.

Na Figura 30, a recuperação do catalisador, após cada ciclo de reuso, é mostrada. Pode ser observada uma perda de massa do catalisador de

aproximadamente 9% em cada ciclo devido à hidrofiliicidade do óxido de grafeno. Após cada ciclo, o compósito foi encontrado em duas fases, no sobrenadante, fase mais hidrofílica, e outra aglomerada devido ao campo magnético externo utilizado. Devido a estas perdas, o volume da reação foi ajustado para restabelecer as mesmas condições de reação iniciais para todos os ciclos.

Além disso, a eficiência catalítica do compósito 3/25 é mostrada na Figura 31, onde observa-se que, para os 2 primeiros usos, a porcentagem de degradação diminuiu de 97,5% para 92,0%, o que mostra que já depois do primeiro uso a eficiência tende a diminuir. Para o terceiro reuso, houve uma diminuição igual a 5% até chegar a 87% de remoção, mas os desvios se acrescentaram ainda mais. Para o quarto reuso, houve uma queda mais pronunciada até 67% de remoção, com grandes desvios, isto pode indicar que o material apresentou uma mudança irreversível na sua estrutura. Porém, para o ultimo reuso se teve um aumento a 82% de remoção, e com um desvio muito baixo, que poderia indicar que o material chegou a uma estrutura mas definida para o quinto uso. Deve-se notar que, para esse reuso, parece seguir a tendência do terceiro ciclo de diminuir a eficiência catalítica em 5% para cada uso.

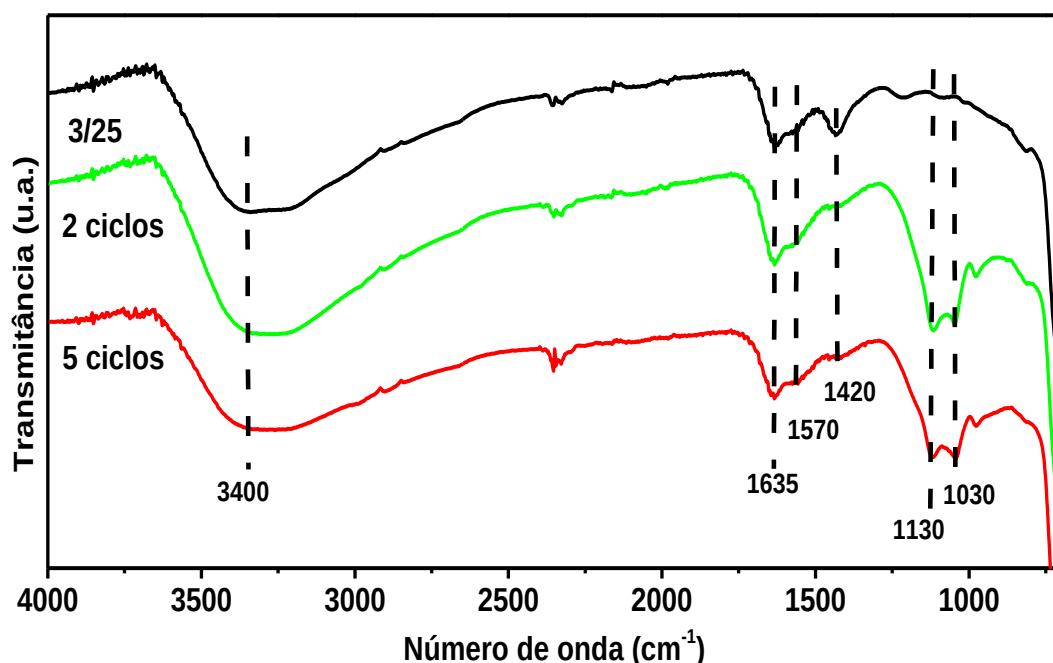


**Figura 30.** Eficiência catalítica e recuperação (% m/m<sub>0</sub>) do catalisador OG/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 3/25 em função no número de ciclos de reuso, após 1 h de reação. (Fonte: Autor).

Condições experimentais: Catalisador = 0,2 g L<sup>-1</sup>, pH = 3,0 ± 0,1, Cafeína = 1000 µg L<sup>-1</sup>, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> = 5 mmol L<sup>-1</sup>.

A fim de esclarecer a perda de eficiência do compósito para a degradação de cafeína, o material recuperado após o segundo e quinto ciclo foi caracterizado por FTIR. O espectro de FTIR do compósito recuperado mostra o aparecimento de novos picos em 1130 e 1030 cm<sup>-1</sup>, atribuídos ao alongamento do grupo epóxi C-O-C e ao grupo álcool C-OH, respectivamente (Figura 31). Por outro lado, a intensidade do pico em 1420 cm<sup>-1</sup>, atribuído ao alongamento simétrico de grupo carboxila, diminui significativamente em comparação ao catalisador inicial. Essas alterações nos materiais, após utilização na degradação de cafeína, sugerem que a superfície do catalisador foi modificada de modo que as ligações entre o óxido de grafeno e o catalisador, Fe-O-C, tendem a se romper em pequena extensão, mas suficiente para diminuir a

eficiência do catalisador. Além disso, o óxido de grafeno residual está em uma fase mais reduzida com uma menor quantidade de grupos carboxílicos e maior de éteres e álcoois. Essa redução pode ser devida à cafeína adsorvida no OG (Thi et al., 2015), da mesma forma que os radicais hidroxila gerados no processo Fenton podem atacar a superfície, lixiviando pequenos resíduos de carbono pontual, pontos quânticos de grafeno (GQD) (Bai et al., 2014), bem como ao atacar a ligação Fe-O-C do catalisador a ser adsorvido como ligantes C-OH.

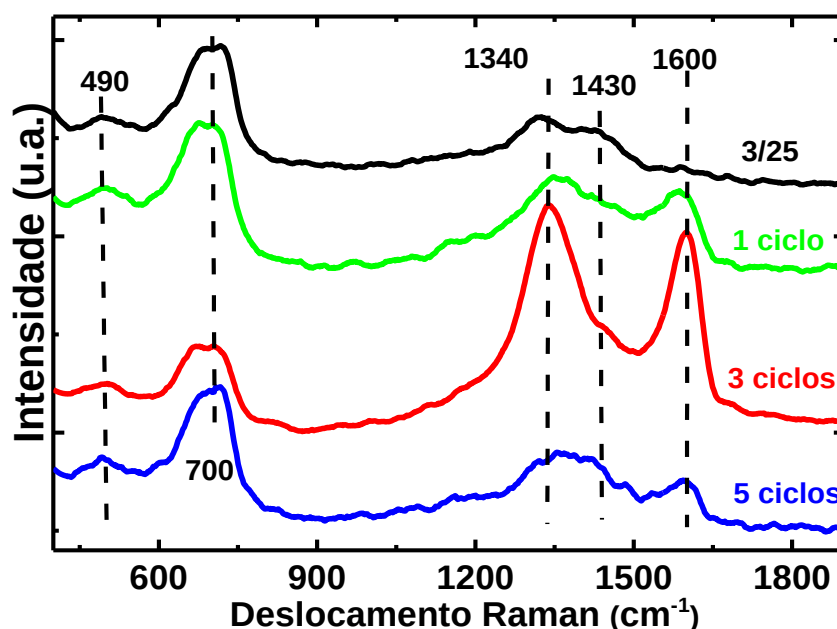


**Figura 31.** Espectros FT-IR do compósito OG/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 3/25, após 2 e 5 ciclos sob as mesmas condições de degradação. (Fonte: Autor).

Condições experimentais: Catalisador = 0,2 g L<sup>-1</sup>, pH = 3,0 ± 0,1, Cafeína = 1000 µg L<sup>-1</sup>, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> = 5 mmol L<sup>-1</sup>.

Os espectros Raman do compósito 3/25 após 1, 3 e 5 ciclos de degradação mostram mudanças consideráveis de intensidade das bandas D e G com relação ao compósito inicial (Figura 32). No caso do ciclo 1 e 5, a banda G aumenta consideravelmente em relação ao material inicial, o que pode indicar que, ao perder ligações carboxílicas, as folhas de óxido de grafeno

tendem a recuperar carbonos com hibridização  $sp^2$ , aumentando a intensidade da banda G. No entanto, após o ciclo 3, pode-se ver como as duas bandas aumentam e se tornam finas e intensas o que sugere que após a primeira degradação, mais carbonos  $sp^2$  começam a se formar até o terceiro ciclo e, em seguida, começam a perdê-los e diminuir até chegar ao quinto ciclo, possivelmente aumentando os defeitos na estrutura 2D do compósito. Deve-se notar que os espectros de reutilização 1 e 5 têm formas semelhantes, assim como tendem a diminuir sua eficiência catalítica em 5% após cada ciclo. Este resultado demonstra que uma estrutura semelhante à encontrada após o primeiro ciclo foi atingida.



**Figura 32.** Espectros Raman do compósito OG/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 3/25 após 1, 3 e 5 ciclos de degradação. (Fonte: Autor).

Condições experimentais: Catalisador = 0,2 g L<sup>-1</sup>, pH = 3,0 ± 0,1, Cafeína = 1000 µg L<sup>-1</sup>, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> = 5 mmol L<sup>-1</sup>.

Ao comparar os valores de  $I_D/I_G$ , mostrados na Tabela 11, pode-se ver como o estado de oxidação do óxido de grafeno varia entre os valores 2 e 4 o que pode indicar que, à medida que novos grupos são formados, éteres e álcoois, outros são perdidos como carbonos  $sp^3$  carboxílicos, bem como a formação de mais defeitos na folha de OG. Esse resultado indica que, devido

às condições trabalhadas, a estrutura do compósito não é estável, perdendo as ligações Fe-O-C e, portanto, diminuindo sua atividade catalítica, como mostram os resultados (Figura 30).

**Tabela 11.** Valores de  $I_D/I_G$  para o compósito OG/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 3/25 após 1, 3 e 5 ciclos de degradação de cafeína. (Fonte: Autor).

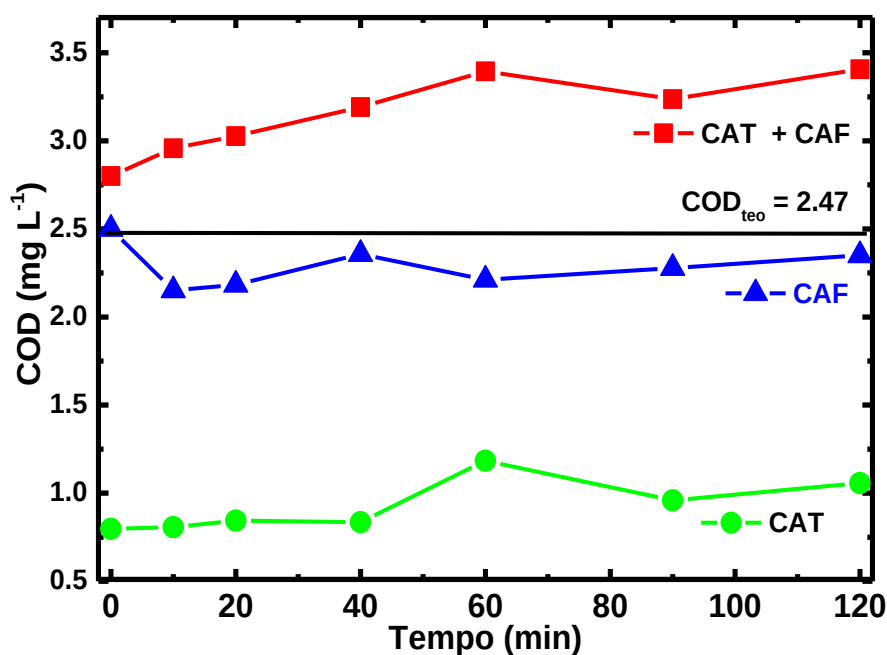
| Ciclos | $I_D/I_G$ |
|--------|-----------|
| 1      | 3,8       |
| 3      | 2,1       |
| 5      | 3,0       |

A estabilidade química do compósito 3/25 também foi avaliada pela determinação de carbono orgânico dissolvido (COD) após filtração em membrana PVDF de 0,45  $\mu\text{m}$ . Foram avaliados 2 controles, o primeiro foi catalisador mais H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> sem cafeína para avaliar a lixiviação de C durante reação de Fenton, e o segundo, a degradação de cafeína por Fenton (Figura 33). A água utilizada apresentou uma contribuição de 0,2 mg L<sup>-1</sup>, enquanto que o filtro um valor 0,15 mg L<sup>-1</sup>.

Para o primeiro controle foi observado que a contribuição do carbono dissolvido inicial foi de 0,7 mg L<sup>-1</sup>. Subtraindo o valor da água e o filtro, obteve-se 0,35 mg L<sup>-1</sup>, que corresponde a proximamente 2,0% de lixiviação de C. Esse valor se deve ao fato de que na esfoliação do compósito há um aumento no carbono devido, possivelmente, a folhas de OG menores que passam pelo filtro (0,45  $\mu\text{m}$ ) e rupturas das folhas devido à sonicação. Além disso, à medida que a reação de controle sem cafeína progride, a contribuição de C se torna mais perceptível até 1,1 mg L<sup>-1</sup>, que subtraindo a contribuição da água e o filtro obteve-se 0,75 mg L<sup>-1</sup>, que corresponde a aproximadamente 4,4% de lixiviação de C. Além disso, houve um consumo de peróxido de hidrogênio de 16% por 2 h de reação. Este resultado sugere que, na ausência de cafeína, a reação de Fenton ocorre na superfície do compósito, onde os radicais HO<sup>•</sup> atacam a estrutura do óxido de grafeno, aumentando as pequenas formações de carbono na forma de GQD.



Para o segundo controle, a degradação da cafeína por Fenton, os valores de DOC aumentam até 3,5 mg L<sup>-1</sup> em duas horas de reação. Subtraindo os valores de DOC do segundo controle menos o primeiro, é obtida a remoção de DOC da cafeína por Fenton. Pode-se observar que, para o ponto inicial, é obtido um valor de COD de 2,5 mg L<sup>-1</sup> que está próximo do da concentração teórica, 2,47 mg L<sup>-1</sup>, para 5 mg L<sup>-1</sup> de cafeína. Enquanto o poluente é degradado, o valor de COD diminui em apenas 0,2 mg L<sup>-1</sup> em 10 min. Essa pequena redução indica que a cafeína não é mineralizada diretamente em CO<sub>2</sub>, mas são obtidos produtos de degradação que são consistentes com o cromatograma mostrado para a reação após 40 min (Figura 21). Finalmente, pode-se concluir que o catalisador apresentou uma baixa lixiviação, <5%.



**Figura 33.** Remoção carbono orgânico dissolvido (COD) de diferentes processos para a avaliação da estabilidade do compósito OG/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 3/25.

(Fonte: Autor).

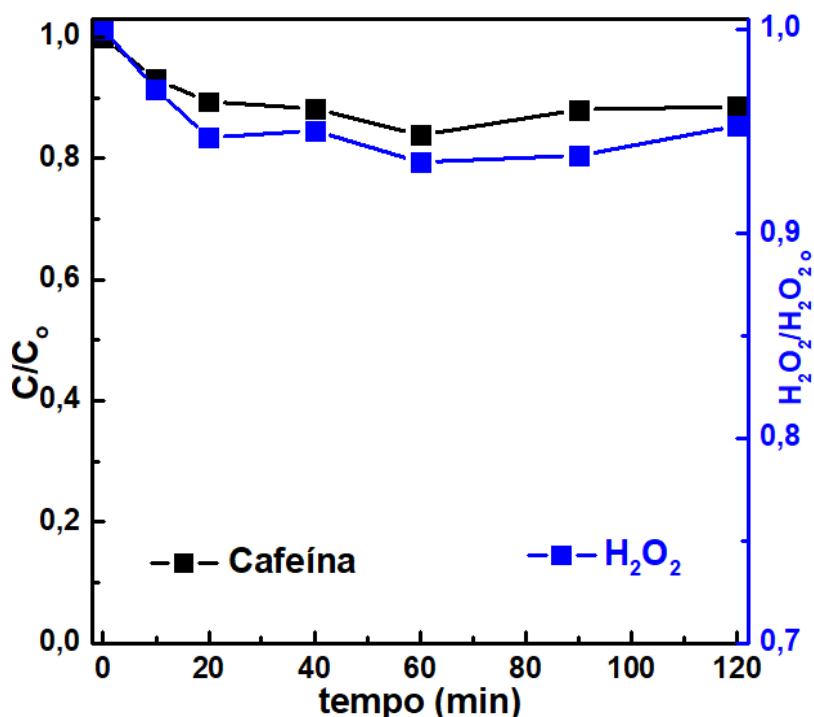
Condições experimentais: Catalisador = 0,2 g L<sup>-1</sup>, pH = 3,0 ± 0,1, Cafeína = 5000 µg L<sup>-1</sup>, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> = 5 mmol L<sup>-1</sup>. CAT = Catalisador, CAF = Cafeína. A linha em 2,47 é a valor teórico da cafeína.

### 5.13. Degradação de cafeína em amostras de ETE

Para avaliar a eficiência catalítica do compósito na matriz de águas residuais urbanas, foi realizada a degradação de cafeína numa amostra de efluente da estação de tratamento de esgoto (ETE) de Araraquara. A amostra de efluente de ETE foi coletada no dia 5 de agosto de 2019, um dia com chuva leve e precipitação de 0,6 mm. As determinações de COD da amostra e os experimentos de degradação Fenton foram feitos no mesmo dia da coleta. As análises físico-químicas foram fornecidas pelo laboratório físico-químico e microbiológico do Departamento Autônomo de Água e Esgotos (DAAE Araraquara). Antes dos experimentos, a amostra foi filtrada em membrana 0,7  $\mu\text{m}$ , fibra de vidro Millipore®, para separar do material particulado grosso. Além disso foi fortificada com volume adequado de solução padrão de cafeína, para resultar em concentração de 1  $\text{mg L}^{-1}$  de cafeína no efluente, uma vez que a concentração de cafeína no efluente estava abaixo do limite de detecção do equipamento (10  $\mu\text{g L}^{-1}$ ).

A determinação da cafeína na amostra de efluente foi feita pela mesma metodologia por HPLC para quantificação de cafeína em água purificada, com a diferença de aumentar o tempo de corrida até 20 min e com gradiente dos solventes para garantir a lavagem da coluna. A matriz do efluente não interferiu na quantificação de cafeína, uma vez que o padrão de cafeína de 1000  $\mu\text{g L}^{-1}$  apresentou o mesmo sinal no detector que em água purificada.

Foi observada uma remoção de apenas 15% de cafeína durante a primeira hora de degradação, bastante inferior à degradação observada anteriormente em água purificada (99 %) (Figura 34). Além disso, a concentração de cafeína parece aumentar na última hora de reação, mas essa mudança não é significativa comparada com os desvios na degradação por Fenton, o que sugere que a remoção por degradação foi muito baixa em comparação à remoção em água purificada.



**Figura 34.** Degradação de cafeína em amostra de efluente de ETE. (Fonte: Autor).

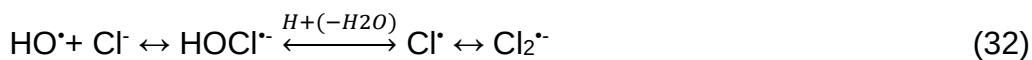
Condições experimentais: compósito OG/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 3/25, catalisador = 0,2 g L<sup>-1</sup>, pH = 7,0 ± 0,1, Cafeína = 1000 µg L<sup>-1</sup>, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> = 5 mmol L<sup>-1</sup>.

A amostra possui uma elevada concentração de carbono orgânico dissolvido, 48,9 mg L<sup>-1</sup> (Tabela 12), matéria orgânica que também é degradada, e compete com a degradação de cafeína, que está em uma concentração de 1 mg L<sup>-1</sup>, prejudicando a degradação de cafeína.

Adicionalmente, na matriz da amostra são encontrados sequestrantes de radicais hidroxila, como os íons CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>/HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> (Grebel et al., 2010) determinado como carbono inorgânico, em concentração de quase 30 mg L<sup>-1</sup>, que pode reagir de acordo com as seguintes reações:



Outro sequestrante de radicais hidroxila é o íon cloreto, presente no efluente em concentração elevada (51 mg L<sup>-1</sup>; Tabela 12), que também pode atuar como sequestrante como mostra a reação (Grebel et al., 2010):



**Tabela 12.** Parâmetros físico-químicos da amostra de efluente de ETE

| Parâmetro                                                                 | Valor             |
|---------------------------------------------------------------------------|-------------------|
| Carbono orgânico total (COT) (mg L <sup>-1</sup> )                        | 61,4 <sup>a</sup> |
| Carbono orgânico dissolvido (COD)* (mg L <sup>-1</sup> )                  | 48,9 <sup>a</sup> |
| Carbono inorgânico (CI) * (mg L <sup>-1</sup> )                           | 28,4 <sup>a</sup> |
| Demanda Química de Oxigênio (DQO) (mg L <sup>-1</sup> O <sub>2</sub> )    | 358 <sup>b</sup>  |
| Demanda Bioquímica de Oxigênio (DBO) (mg L <sup>-1</sup> O <sub>2</sub> ) | 70 <sup>b</sup>   |
| pH                                                                        | 7 <sup>b</sup>    |
| Sólidos Totais (mg L <sup>-1</sup> )                                      | 518 <sup>b</sup>  |
| Sólidos Fixos (mg L <sup>-1</sup> )                                       | 321 <sup>b</sup>  |
| Sólidos Voláteis (mg L <sup>-1</sup> )                                    | 197 <sup>b</sup>  |
| Turbidez (NTU)                                                            | 100               |
| Cor (mg L <sup>-1</sup> Pt-Co)                                            | 1270 <sup>b</sup> |
| Cloreto (mg L <sup>-1</sup> Cl)                                           | 54 <sup>b</sup>   |
| Nitrogênio Amoniacal (mg L <sup>-1</sup> N)                               | 33,0 <sup>b</sup> |
| Fósforo Total (mg L <sup>-1</sup> P)                                      | 5,94 <sup>b</sup> |

\*Após filtro 0,7 µm <sup>a</sup> análises feitas pelo autor, <sup>b</sup> análises feitas pelo DAAE

Pelos três fatores apresentados, a baixa eficiência catalítica do compósito poderia ser justificada nas condições estudadas. Da mesma forma, houve uma redução no consumo de  $\text{H}_2\text{O}_2$  de 10% para 5% em duas horas, o que poderia indicar que, como com a cafeína, haveria menos locais ativos onde o peróxido de hidrogênio é adsorvido na superfície e, portanto, inibe a geração de radicais oxidantes. Outras condições poderiam ser testadas para melhorar o desempenho, por exemplo aumentar a dose do catalisador, como foi feito por Sponza et al. (2017), que para uma dose de  $2 \text{ g L}^{-1}$ , relataram uma remoção orgânica de carbono de 88% após uma hora de fotocatalise a pH 7,8 para amostras de águas residuais hospitalares. Como o aumento da quantidade de catalisador aumentaria os locais ativos para a reação de Fenton e evitaria a competição pelos locais ativos. Além do pH 3, a solução poderia ser previamente agitada para remover o gás carbônico presente no meio e reduzir o efeito do sequestrante pelo íon carbonato. Da mesma forma, a amostra de ETE pode ser degradada com irradiação solar para aumentar a atividade catalítica, como mostra a Figura 22. Finalmente, ao mudar para uma amostra com menos matéria orgânica, a remoção do medicamento seria facilitada porque o radical hidroxila produzido no processo, poderia reagir com maior facilidade por não ter tanto efeito de matriz.

## 6. Conclusões

O compósito OG/ $\text{Fe}_3\text{O}_4$  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/ $\text{Fe}_3\text{O}_4$  sintetizados são constituídos de nanopartículas cúbicas de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  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  $sp^3$  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  $HO^\bullet$  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  $HO^\bullet$  superficial, que atinge até  $9,4 \mu\text{mol L}^{-1}$  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/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 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<sup>•</sup>. Para aplicar esse catalisador para tratar águas residuais por Fenton, é necessário alterar as condições da reação para obter uma melhor eficiência catalítica.

## 7. 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<sub>3</sub>O<sub>4</sub>): 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 ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) nanoparticles. **International Journal of Electrochemical Science**, v. 7, p. 5734-5745, 2012.

Feng, Y.; Liao C.; Kaimin, S. Copper-promoted circumneutral activation of  $\text{H}_2\text{O}_2$  by magnetic  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$  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 & Agua - 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/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 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.; Gonz  les-Ch  vez, D.; Laura, D.; Le  n, L. M. H.; Montebanco, E.; Gutarra, A.; Avil  s-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 TiO<sub>2</sub>-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 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 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  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/graphene oxide via heterogeneous photo-Fenton reactions. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 206, p. 642–652, 2017.

L  pez-Pacheco, I. Y.; Silva-N   ez, A.; Salinas-Salazar, C.; Ar  valo-Gallegos, A.; Lizarazo-Holguin, L. A.; Barcel  , D.; Iqba, H. M. N.; Parra-Sald  var, 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/heterogenous 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 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 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 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/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<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@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<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles on chemically reduced graphene oxide surfaces. **CrystEngComm**, v. 14, p. 499-504, 2012.

Xu, L.; Wang, J. Magnetic nanoscaled Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/CeO<sub>2</sub> 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<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 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<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 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<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanocomposites for the heterogeneous Fenton-like reaction. **Scientific Reports**, v. 4, p. 4594, 2014.