

**UNIVERSIDADE FEDERAL DO PAMPA**

**ANA HELENA KARSBURG**

**MACROESTRUTURAS TRIDIMENSIONAIS DE GRAFENO DECORADAS COM  
NANOPARTÍCULAS DE FERRO PARA DEGRADAÇÃO DE CAFEÍNA**

**Caçapava do Sul**

**2022**

**ANA HELENA KARSBURG**

**MACROESTRUTURAS TRIDIMENSIONAIS DE GRAFENO DECORADAS COM  
NANOPARTÍCULAS DE FERRO PARA DEGRADAÇÃO DE CAFEÍNA**

Trabalho de Conclusão de Curso, do Curso Superior de Engenharia Ambiental e Sanitária da Universidade Federal do Pampa, Campus Caçapava do Sul - RS.

Orientadora: Carolina Ferreira de Matos Jauris

**Caçapava do Sul**

**2022**

**ANA HELENA KARSBURG**

**MACROESTRUTURAS TRIDIMENSIONAIS DE GRAFENO DECORADAS COM  
NANOPARTÍCULAS DE FERRO PARA DEGRADAÇÃO DE CAFEÍNA**

Trabalho de Conclusão de Curso, do Curso Superior de Engenharia Ambiental e Sanitária da Universidade Federal do Pampa, Campus Caçapava do Sul - RS.

Trabalho de Conclusão de Curso defendido e aprovado em: 17 de março de 2022.

Banca examinadora:

---

Prof<sup>a</sup>. Dra. Carolina Ferreira de Matos Jauris  
Orientadora  
(UNIPAMPA)

---

Prof<sup>a</sup>. Dra. Caroline Wagner  
(UNIPAMPA)

---

Prof<sup>a</sup>. Dra. Jaqueline Pinto Vargas  
(UNIPAMPA)



---

Assinado eletronicamente por **JAQUELINE PINTO VARGAS, PROFESSOR DO MAGISTERIO SUPERIOR**, em 28/03/2022, às 15:37, conforme horário oficial de

Brasília, de acordo com as normativas legais aplicáveis.



---

Assinado eletronicamente por **CAROLINA FERREIRA DE MATOS JAURIS, PROFESSOR DO MAGISTERIO SUPERIOR**, em 31/03/2022, às 16:23, conforme horário oficial de Brasília, de acordo com as normativas legais aplicáveis.



---

Assinado eletronicamente por **CAROLINE WAGNER, PROFESSOR DO MAGISTERIO SUPERIOR**, em 07/04/2022, às 16:58, conforme horário oficial de Brasília, de acordo com as normativas legais aplicáveis.



---

A autenticidade deste documento pode ser conferida no site [https://sei.unipampa.edu.br/sei/controlador\\_externo.php?acao=documento\\_conferir&id\\_orgao\\_acesso\\_externo=0](https://sei.unipampa.edu.br/sei/controlador_externo.php?acao=documento_conferir&id_orgao_acesso_externo=0), informando o código verificador **0766798** e o código CRC **3A75B3B8**.

## AGRADECIMENTO

Agradeço primeiramente a Deus por sempre estar comigo, me abençoar e conduzir minha vida.

A minha família, meus pais Mauro e Leonora, meu irmão Éder e minha vó Lourdes, agradeço por todo amor, carinho, e apoio tanto emocional quanto financeiro e por compreenderem as minhas ausências, obrigado por tudo. Sem vocês não seria possível. Amo vocês!

Ao meu namorado Cássio, por ser esse namorado incrível, por ter embarcado nessa comigo e por sempre estar ao meu lado, só tenho a te agradecer por tudo. Teu amor foi fonte de motivação para mim. Obrigado por ser tão especial, amo você!

A família do meu namorado por todo apoio e carinho de sempre.

A minha orientadora, Professora Carolina Jauris, por todos os ensinamentos compartilhados, conversas, compreensão e paciência que teve comigo, só tenho a agradecer.

A todos os professores e servidores da UNIPAMPA que fizeram parte dessa trajetória.

A minha amiga, colega Ana Julia, por toda parceria, por todos os estudos, por ser minha dupla, pelos roles na cidade, por todas as risadas, enfim obrigada por tornar essa trajetória mais leve.

Aos amigos Paulo e Mayara por toda a ajuda e paciência comigo, sem palavras, vocês são incríveis!

A Edila e ao Juscelino por todo acolhimento desde quando cheguei a Caçapava, tenho um carinho enorme por vocês.

A Letícia, Sabrina e Jonas pela parceria, risadas e o ombro amigo.

Aos colegas e amigos do GQMate.

Ao grupo GQM-UFPR pelas caracterizações.

Ao apoio da UNIPAMPA, CNPQ, FAPERGS e INTIC.

## RESUMO

Os contaminantes emergentes têm atraído a atenção por parte da comunidade científica, devido os efeitos negativos que estes poluentes podem causar para a saúde humana e para a biota em geral. Estes compostos estão presentes nas águas utilizadas para o abastecimento público, em concentrações baixas (na faixa de  $\mu\text{g/L}$  ou  $\text{ng/L}$ ), chegando aos ecossistemas aquáticos por meio dos esgotos domésticos, com ou sem tratamento. O tratamento realizado nas estações de água é normalmente o convencional que não apresentam efetividade na remoção destes contaminantes. A cafeína é um desses contaminantes emergentes, cuja substância é encontrada em alimentos, bebidas e fármacos, e vem sendo estudada como potencial indicadora de atividades antrópicas ou como registro de contaminação fecal, pois é somente utilizada por humanos. Nesse sentido faz-se necessário o desenvolvimento de tratamentos ou ainda materiais capazes de remover contaminantes emergentes de ambiente aquáticos. Frente a isso, o objetivo do presente trabalho é desenvolver macroestruturas de grafeno decoradas com nanopartículas de ferro para remoção e degradação de cafeína e que também possa servir a outras substâncias análogas. As macroestruturas tridimensionais baseadas em grafeno foram obtidas a partir da redução termoquímica do óxido de grafeno (GO) na presença do precursor do metal, cloreto de ferro, com e sem o surfactante brometo de cetiltriethylamônio (CTAB) e com diferentes agentes redutores. Os materiais foram caracterizados por microscopia eletrônica de varredura (MEV), espectroscopia no infravermelho (FTIR) e espectroscopia Raman. A partir disso, os resultados mostraram que foi possível a obtenção de diferentes estruturas tridimensionais de grafeno decoradas com nanopartículas de ferro, a partir de uma síntese ambientalmente amigável e em uma única etapa. Os testes de degradação demonstraram resultados positivos para todos materiais testados, mas não foi possível construir os gráficos de porcentagem de degradação para cada material, pois há algum parâmetro analítico interferindo na concentração da solução controle de cafeína. Por fim, conclui-se que no presente trabalho foi possível obter com sucesso diferentes estruturas tridimensionais de grafeno, e que as técnicas de caracterizações foram importantes para esse melhor entendimento da estrutura de cada material e permitiu comprovar a presença das nanopartículas de ferro. Em relação aos testes de degradação realizados, constatou-se que os materiais são catalisadores promissores e podem ser utilizados na catálise da degradação da cafeína.

Palavras-Chave: Grafeno. Contaminantes Emergentes. Catálise. Degradação

## ABSTRACT

Contaminants from the scientific community have attracted attention from the scientific community, due to the harmful effects they can cause to human health and these to general health. These substances used for supply, in wastewater (in the range of  $\mu\text{g/L}$  or  $\text{ng/L}$ ), reaching ecosystems used for public supply, in wastewater, with or without. The treatment carried out in the water stations is normally the conventional one that is not designed in the preparation of these contaminants. Caffeine is an emerging contaminant, whose substance is beverages and drugs, and it has been studied as a potential record of food activity found in tropical foods, as it is only used by humans in found foods. In this sense, it is necessary to develop treatments or materials that are still capable of removing environment-environment contaminants. In view of this, the objective of the present work is to develop graphene macrostructures decorated with iron nanoparticles for removal and alteration and can also serve other analogous substances. macrometrics as reducers of the presence of different three-dimensional metal trioxide precursors as reducers of ferrochemistry of the precursor of metal trioxide and with size reduction of surfactants agents in the presence of metal precursors and semi-lame reduction mechanisms of surfactants in the presence of metals trioxide iron precursors and three-dimensional and with reduction of sizes of surfactants agents in the presence of precursors. The materials were characterized by scanning electron microscopy (SEM), infrared spectroscopy (FTIR) and spectroscopy. From this, different iron results, from an environmentally friendly and one-step synthesis. Devastating tests were possible, positive results for all materials build degradation charts for each material, as there are analytical parameters interfering with the caffeine control solution. Finally, it is concluded that there is no different work to successfully obtain the three-dimensional structures of graphene, and as successful techniques to characterize the best structures of each material and test the presence of iron nanoparts. Regarding the degradation tests performed, the materials used can be used in catalysis.

Keywords: Graphene. Emerging contaminants. Catalysis. Degradation.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Estrutura química da molécula de cafeína .....	27
Figura 2 – Gráfico da demanda nos 5 maiores consumidores de café.....	28
Figura 3 – Possíveis rotas da cafeína no ambiente.....	31
Figura 4 – Alótropos do carbono.....	33
Figura 5 – Estrutura do grafeno, que lembra favos de mel.....	34
Figura 6 – (a) estrutura do grafeno, (b) óxido de grafeno e (c) óxido de grafeno reduzido.....	35
Figura 7 – Diferentes tamanhos do óxido de grafeno reduzido em arquitetura 3D.....	35
Figura 8 – Macroestruturas após serem retiradas da autoclave.....	46
Figura 9 – Macroestruturas após o processo de filtragem.....	46
Figura 10 - Após as macroestruturas serem retiradas da estufa.....	47
Figura 11 – Amostras antes de serem colocadas na autoclave.....	48
Figura 12 – Macroestruturas após serem retiradas da estufa.....	48
Figura 13 – Imagens de microscopia eletrônica de varredura da amostra controle-AAc.....	50
Figura 14 – Imagens de microscopia eletrônica de varredura da amostra 0,01 Fe-AAc.....	51
Figura 15 – Imagens de microscopia eletrônica de varredura da amostra 0,01 Fe + CTAB - AAc.....	52
Figura 16– Imagens de microscopia eletrônica de varredura da amostra 0,03 Fe + CTAB - AAc.....	53
Figura 17 - Imagens de microscopia eletrônica de varredura da amostra 0,005 Fe – NaBH <sub>4</sub> .....	54
Figura 18- Imagens de microscopia eletrônica de varredura da amostra 0,005 Fe + CTAB – NaBH <sub>4</sub> .....	55
Figura 19 - Imagens de microscopia eletrônica de varredura da amostra 0,01 Fe + CTAB – NaBH <sub>4</sub> .....	56
Figura 20 – são apresentados os espectros de FTIR das amostras (0,01 Fe - AAc, 0,01 Fe + CTAB - AAc, 0,03 Fe + CTAB - AAc e controle - AAc), além do espectro para o óxido de grafeno e CTAB.....	57



Figura 21 – Espectros Raman dos materiais GO, Controle - AAc, 0,01 Fe - AAc, 0,01 Fe + CTAB - AAc, 0,03 Fe + CTAB – AAc laser de Ar ( $\lambda$ de 514,5 nm).....	59
Figura 22 – Espectro de absorção UV-Vis da cafeína.....	61
Figura 23 - Curva analítica construída a partir da interpolação das concentrações de cafeína e dos seus máximos de absorção em 272 nm. Resultados expressos como média $\pm$ desvio padrão.....	62
Figura 24- Teste de degradação da cafeína sem o material, com presença de peróxido de hidrogênio.....	63
Figura 25- Teste de degradação controle – AAc.....	64
Figura 26 – Gráfico do tempo x absorbância do material controle- AAc.....	65
Figura 27- Teste de degradação com o material 0,01 Fe –AAc.....	65
Figura 28- Tempo x absorbância do material 0,01 Fe – AAC.....	66
Figura 29 - Teste de degradação com o material 0,03 Fe + CTAB – AAc.....	67
Figura 30- Tempo x absorbância do material 0,03 Fe + CTAB – AAc.....	67
Figura 31- Teste de degradação com o material 0,005 Fe + CTAB – NaBH <sub>4</sub> .....	68
Figura 32 - Tempo x absorbância do material 0,005 Fe + CTAB – NaBH <sub>4</sub> .....	69

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1- Resumo das principais bandas presentes em espectros Raman de materiais à base de grafite/grafeno.....	60
---	----

## LISTA DE QUADROS

Quadro 1 – Classes de Contaminantes emergentes e seus usos.....	21
Quadro 2– Quantidade e ordem de adição dos reagentes utilizados para o preparo de cada material – Síntese 1.....	41
Quadro 3 – Quantidade e ordem de adição dos reagentes utilizados para o preparo de cada material – Síntese 2.....	42

## LISTA DE EQUAÇÕES

Equação 1 – Utilizada para calcular a concentração do GO.....	44
---	----

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

3D-rGO- Óxido de grafeno reduzido tridimensional

AAc - Ácido ascórbico

CEs – Contaminantes emergentes

CTAB – Brometo de cetiltriethylamônio

ETA- Estação de Tratamento de Água

ETE- Estação de Tratamento de Esgoto

FTIR – Espectroscopia de Infravermelho com transformada de Fourier

GO- Óxido de grafeno

Gr-O – Óxido de grafite

MEV – Microscopia Eletrônica de Varredura

OIC - Organização Internacional do Café

rGO – Óxido de grafeno reduzido

UV-Vis – Espectroscopia no ultravioleta Visível

## SUMÁRIO

<b>1. INTRODUÇÃO</b> .....	16
<b>2. OBJETIVOS</b> .....	19
2.1. Objetivo Geral.....	19
2.2. Objetivos Específicos.....	19
<b>3. JUSTIFICATIVA</b> .....	20
<b>4. REFERENCIAL TEÓRICO</b> .....	20
4.1 Contaminantes emergentes.....	20
4.2 Cafeína.....	26
4.2.1 Consumo de cafeína.....	27
4.2.2 Excreção da cafeína.....	29
4.2.3 Presença de cafeína em corpos hídricos.....	30
4.2.4 Presença de cafeína em águas de abastecimento público.....	32
4.3. Materiais de carbono .....	32
4.3.1 Grafeno.....	33
4.4 Nanopartículas metálicas.....	36
4.5 Nanocompósitos de grafeno 3D com Fe.....	37
4.6 Nanofotocatalisadores para degradação de cafeína.....	38
<b>5. MATERIAIS E MÉTODOS</b> .....	39
5.1 Síntese do óxido de grafite.....	39
5.2 síntese do óxido de grafeno.....	40
5.3 Preparo das macroestruturas tridimensionais decoradas com nanopartículas de ferro.....	40
5.3.1 Síntese 1- agente redutor ácido ascórbico.....	40
5.3.2 Síntese 2- agente redutor borohidreto de sódio.....	41
5.3.3 Após a adição dos reagentes em cada síntese.....	42
5.4 Técnicas de caracterização.....	43
5.4.1 Espectrofotometria UV-Vis do óxido de grafeno.....	43
5.4.2 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	44
5.4.3 Espectroscopia no Infravermelho (FTIR).....	44
5.4.4 Espectroscopia Raman .....	44
5.5 Espectrofotometria UV-Vis da cafeína.....	45
5.6 testes de degradação.....	45
<b>6. RESULTADOS</b> .....	46
6.1 Aspecto físico das macroestruturas.....	46
6.1.1 Macroestruturas com o agente redutor o ácido ascórbico.....	46
6.1.2 Macroestruturas com o agente redutor borohidreto de sódio.....	47

6.2 Microscopia Eletrônica de Varredura .....	49
6.2.1 Macroestruturas com o agente redutor ácido ascórbico.....	49
6.2.2 Macroestruturas com o agente redutor borohidreto de sódio.....	53
6.3 Espectroscopia no Infravermelho.....	56
6.4 Espectroscopia Raman.....	58
6.5 Espectrofotometria UV-Vis da cafeína.....	61
6.6 Testes de degradação.....	62
<b>7. CONSIDERAÇÕES FINAIS.....</b>	<b>70</b>
<b>8. PERSPECTIVAS.....</b>	<b>70</b>
<b>9. REFERÊNCIAS.....</b>	<b>71</b>

## 1. INTRODUÇÃO

Nos últimos anos, o cenário hídrico mundial tem passado por grandes alterações associadas, sobretudo, ao repentino crescimento populacional e as atividades antrópicas, causando assim preocupações a cerca da qualidade e disponibilidade da água (DUARTE, 2021). Conforme o relatório “World Water Development” de 2018 das Nações Unidas, cerca de metade da população já vive em áreas com possibilidade de escassez e para 2050 estima-se que cerca de cinco bilhões de pessoas serão afetadas. Já no relatório referente ao ano de 2019, as Nações Unidas mostraram que 80% das águas residuais do mundo regressam ao meio ambiente sem receber algum tratamento prévio, assim trazendo riscos em relação a sua qualidade e à sua disponibilidade para a população.

Alguns anos atrás, a preocupação a cerca da qualidade da água centralizava-se nos poluentes que ocasionavam cor, turbidez, odor e microorganismos, esses eram considerados os principais parâmetros que poderiam alterar a qualidade da água. Nos dias atuais, a preocupação continua, uma vez que quando submetida a tratamento pode ter presente outros contaminantes, estes chamados de contaminantes emergentes, que mesmo em concentrações baixas, podem apresentar algum risco ao ecossistema e eles não estão incluídos nos programas de monitoramento de rotina, melhor, não são legislados (MONTAGNER et al., 2014; MONTAGNER et al., 2017).

Essa preocupação com a qualidade da água acentuou o monitoramento de diferentes matrizes aquáticas, como águas subterrâneas e superficiais, efluentes e água potável. Resultando na detecção de compostos em concentrações baixas na faixa de  $\mu\text{g/L}$  ou  $\text{ng/L}$ , que anteriormente não eram detectados ou não eram considerados pertinentes (RODRIGUEZ-NARVAEZ *et al.*, 2017; WILKINSON *et al.*, 2017). A presença destes contaminantes emergentes trouxe preocupações devido aos riscos que podem causar tanto para a saúde humana quanto aquática, por causa de sua persistência no meio ambiente (LIMA; CARMALIN, 2018; BASHEER, 2018).

Esses contaminantes emergentes são compostos orgânicos, sintéticos ou naturais, usufruídos pela maioria da população, que acabam alcançando os ecossistemas aquáticos através dos esgotos domésticos, com ou sem tratamento. Dentre esses contaminantes encontra-se a cafeína, que vem sendo estudada como potencial



indicadora do grau de contaminação de corpos hídricos, pois esta substância é somente utilizada por humanos, sendo muito consumida no café, chimarrão, chocolate, refrigerantes e em produtos farmacêuticos (IDE *et al.*, 2013). Essa substância tem sido detectada em águas superficiais em baixas concentrações na faixa de ng – µg/L (RIGUETO *et al.*, 2020). Estudos têm demonstrado os efeitos que os organismos vivos sofrem quando expostos constantemente a cafeína, utilizando peixes como modelo experimental, mostrando que a cafeína pode interferir nos mecanismos de biotransformação, diminuir a atividade locomotora em doses mais elevadas e agir como estimulante em doses mais baixas (SANTOS-SILVA *et al.*, 2018; LADU *et al.*, 2015).

Apesar de que as consequências desses contaminantes em relação à saúde da população continue incerto, sua remoção dos sistemas aquáticos têm se tornado prioridade para pesquisadores (CABRERA-LAFAURIE; ROMÁN; HERNÁNDEZ-MALDONADO, 2015). A busca por novos materiais capazes de remover e degradar estes contaminantes têm se tornado objetivo, neste contexto, tem aumentado a demanda por nanomateriais de carbono, pois eles possuem excelentes propriedades, ideais para as mais diversas aplicações (ROSA, 2021).

O grafeno é um dos alótropos sintéticos do carbono, o qual tem despertado grande interesse na comunidade científica, esse alótropo consiste em um bloco monoatômico bidimensional com a espessura de um átomo de carbono e possui propriedades únicas e excepcionais, como mecânicas, elétricas, ópticas, térmicas e alta área superficial específica, permitindo assim a este material soluções multifuncionais nas mais diversas áreas do conhecimento (SINGH *et al.*, 2011). E uma forma de ampliar ainda mais a qualidade das propriedades e a série de aplicabilidades dos nanomateriais de grafeno é a construção de macroestruturas tridimensionais (3D) (XU; SHI, 2011) e se esse material for decorado com nanopartículas metálicas passa a possuir características específicas, como por exemplo, proporcionar ao material capacidade catalítica para a degradação de contaminantes (HE *et al.*, 2018; JIAO *et al.*, 2015).

Neste sentido, o objetivo principal desse trabalho é sintetizar macroestruturas baseadas em grafeno decoradas com nanopartículas de ferro para aplicação na degradação de cafeína, através de uma síntese ambientalmente amigável, sendo o diferencial deste trabalho. O estudo é de grande importância, pois não se tem

conhecimento na literatura de macroestruturas de grafeno decoradas com ferro para este fim. Assim, o trabalho irá contribuir com a literatura e ajudará no desenvolvimento de novas técnicas de tratamento de água.

## **2. OBJETIVOS**

O trabalho é composto por objetivos gerais e específicos.

### **2.1 Objetivo Geral**

Este trabalho tem como objetivo principal desenvolver um método de síntese ambientalmente amigável de macroestruturas de grafeno decoradas com nanopartículas de ferro para aplicação na degradação de cafeína.

### **2.2 Objetivos Específicos**

Os objetivos específicos do trabalho são constituídos pelos seguintes tópicos:

- Obter óxido de grafeno a partir da oxidação do grafite;
- Sintetizar nanocompósitos de grafeno decorados com nanopartículas de ferro através de uma síntese termoquímica;
- Utilizar diferentes agentes redutores para avaliar a atividade catalítica de diferentes materiais;
- Caracterizar os materiais por meio de diferentes técnicas, como Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) para avaliar a morfologia do material e determinar o tamanho das nanopartículas, Espectroscopia de Infravermelho (FTIR) e espectroscopia Raman para investigar a estrutura do material.
- Avaliar a aplicabilidade do material na fotodegradação de cafeína.

### **3. JUSTIFICATIVA**

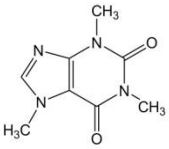
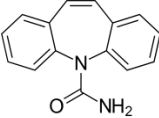
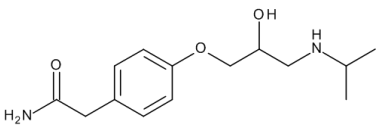
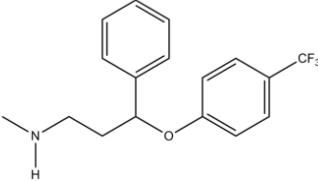
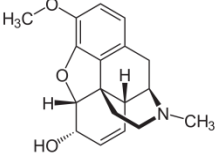
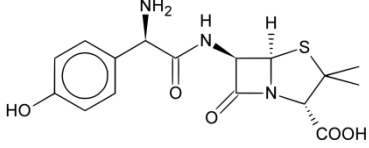
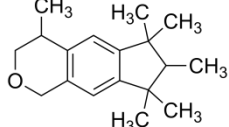
O crescimento populacional e a falta de saneamento básico no país cooperam com a contaminação de corpos hídricos, principalmente pela falta de coleta e tratamento de esgotos. A cafeína, substância encontrada em diversos fármacos e alimentos consumidos diariamente pela grande maioria da população, como café, chocolates, chimarrão, energéticos e entre outros, é considerada um contaminante orgânico emergente, que chega aos ecossistemas aquáticos por meio de efluentes domésticos com ou sem tratamento. Apesar dessa substância ser encontrada em baixas concentrações, pode causar efeitos negativos aos organismos vivos, sendo assim não podendo ser ignoradas, e esta substância também pode servir como indicadora de atividades antrópicas ou como registro de contaminação fecal. Frente a este cenário tem-se buscado o desenvolvimento de novos materiais capazes de degradar de forma eficiente esta e outras substâncias análogas em meio aquático. Com isso a ideia de sintetizar nanocompósitos de grafeno decorados com nanopartículas de ferro para a degradação de cafeína, através de uma síntese com baixo custo e ambientalmente sustentável, justifica a realização desta pesquisa.

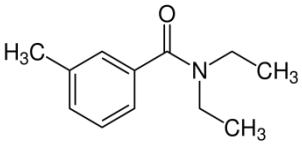
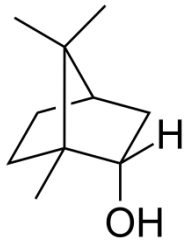
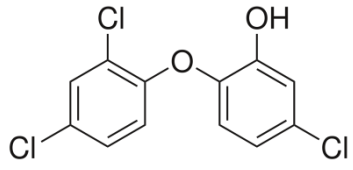
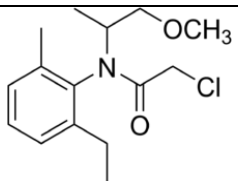
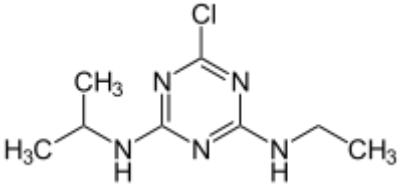
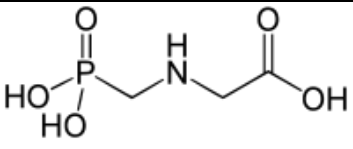
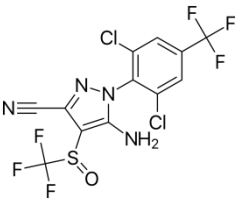
### **4. REFERENCIAL TEÓRICO**

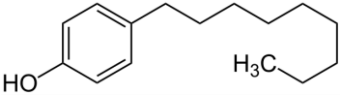
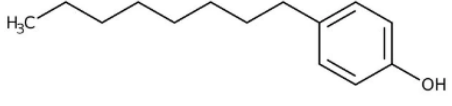
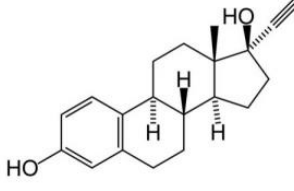
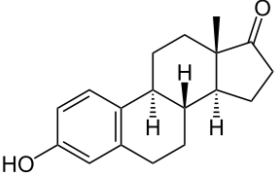
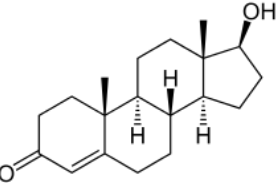
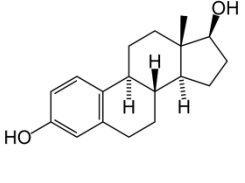
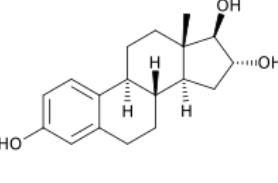
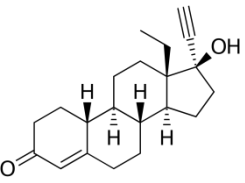
#### **4.1 Contaminantes emergentes**

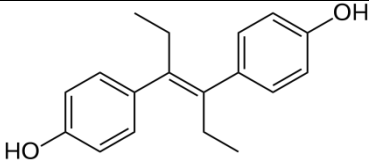
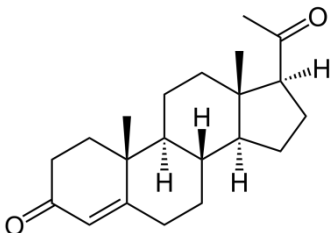
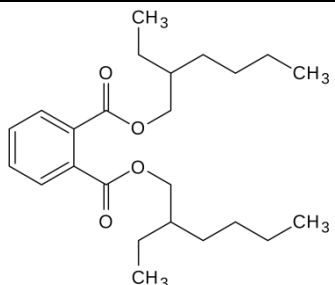
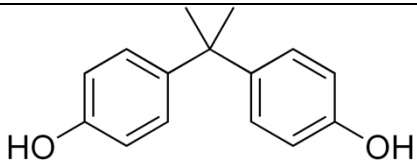
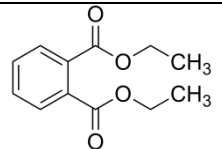
Os contaminantes emergentes (CEs) fazem parte de um grande grupo de produtos químicos naturais ou sintéticos, os quais são divididos em classes (QUADRO 1), e a sua presença no meio ambiente não está inserida nos programas de monitoramento de rotina e têm um elevado potencial de causar efeitos danosos ao ecossistema e a saúde dos seres humanos conforme sua ecotoxicidade (DEY *et al.*, 2019).

Quadro 1 – Classes de contaminantes emergentes e seus usos.

Classe	Exemplo de substância	Uso	Estrutura Química
Fármacos	Cafeína	Estimulante	
	Carbamazepina	Antiepilético	
	Atenolol	Anti-hipertensivo	
	Fluoxetina	Antidepressivo	
	Codeína	Analgésico	
	Amoxicilina	Antibiótico	
	Galaxolide	Fragrância	

Produtos de higiene pessoal	DEET	Repelente de insetos	
	Isoborneol	Fragrância	
	Triclosan	Agente antimicrobiano	
Pesticidas	Metolacoloro	Herbicida	
	Atrazina	Herbicida	
	Glifosato	Herbicida	
	Fipronil	Inseticida	

Surfactantes não iônicos	Nonilfenol	Surfactante	
	Octifenol	Surfactante	
Hormônios	Etinilestradiol	Anticoncepcional	
	Estrona	Hormônio reprodutivo	
	Testosterona	Hormônio reprodutivo	
	Estradiol	Hormônio reprodutivo	
	Estriol	Hormônio reprodutivo	
	Levonorgestrel	Anticoncepcional	

	Dietilestilbestrol	Antineoplásico	
	Progesterona	Hormônio reprodutivo	
Plastificantes	Bis (2-etilhexil) Ftalato	Plastificante	
	Bisfenol A	Plastificante	
	Dietilftalato	Plastificante	

Fonte: A autora, 2021.

Esses contaminantes estão sob monitoramento contínuo por pesquisadores, pois apresentam riscos potenciais para a saúde humana e ambiental. Grandes quantidades desses contaminantes são introduzidas diariamente nos ecossistemas aquáticos por meio de atividades agrícolas, industriais e de centros urbanos em todo mundo (PICARD *et al.*, 2021).



A presença desses poluentes, incluindo produtos farmacêuticos e de higiene pessoal, pesticidas, substâncias perfluoroalquílicas e retardantes de chama, entre outros, são indicadores da poluição ambiental antrópica (GOGOI *et al.*, 2018; RAMÍREZ-MALULE *et al.*, 2020; SNOW *et al.*, 2019; VAZQUEZ-ROIG *et al.*, 2011). Dessa forma, a preocupação relacionada a esses contaminantes vem crescendo devido ao aumento acentuado da população que cresceu três bilhões em 50 anos (ROKA, 2019).

No Brasil, com 210 milhões de habitantes, aproximadamente 50% do esgoto é despejado continuamente nas águas superficiais sem devido tratamento (ITB, 2019). Sendo assim, distintos contaminantes de preocupação emergente têm sido descobertos na água destinada ao tratamento do tipo convencional (coagulação química, floculação, sedimentação e filtração rápida seguida de cloração) (LIMA *et al.*, 2017) que é aplicado na maior parte das estações de tratamento de água do Brasil.

Desta forma a poluição da água potável por CEs tem causado grandes preocupações, visto que tem uma relação direta com a saúde humana. Por isso, pesquisadores vem avaliando a presença de uma imensa gama de compostos em amostras de rios, reservatórios, entradas e saídas de Estações de Tratamento de Água (ETA) (REICHERT *et al.*, 2019).

Em um estudo realizado no sul do Brasil por Caldas *et al.*, (2016), eles analisaram 32 agrotóxicos e 26 fármacos e produtos de higiene pessoal em amostras de águas superficiais do Rio Grande do Sul. O herbicida bentazon apresentou a concentração mais alta (6700 ng/L), seguido da avobenzona (5930 ng/L) produto muito utilizado em filtro solar, bisfenol A (composto orgânico sintético) (4420 ng/L) e ácido salicílico. Outra pesquisa realizada por Peteffi *et al.*, 2018, detectou bisfenol A com concentrações de até 517 ng/L na mesma área, tal como a cafeína chegando a 28.000 ng/L.

Muitos desses CEs devido à sua natureza bio-recalcitrante, ou seja, de difícil degradação, são consideravelmente perseverantes no meio ambiente, ingressando assim na cadeia alimentar humana (LAGESSON *et al.*, 2016; ZHOU *et al.*, 2020). Embora as concentrações sejam muito baixas, uma vez que os CEs entram no meio ambiente, eles são propensos a bioacumular, isso ocorre quando essas substâncias

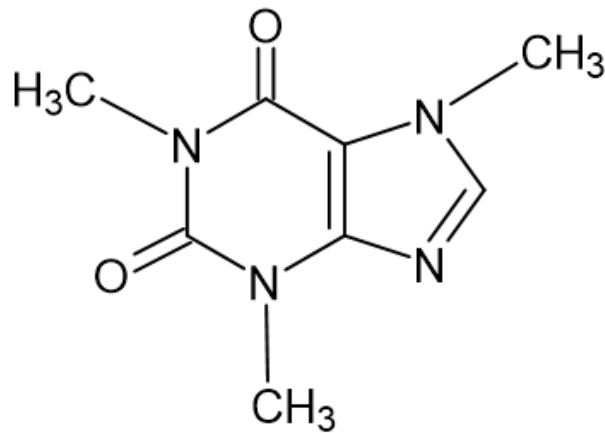
são absorvidas pelos organismos, podendo causar danos potenciais aos ecossistemas aquáticos e à saúde humana (PÉREZ *et al.*, 2014; SANCHÍS *et al.*, 2015; SANCHÍS *et al.*, 2013). A exposição a esses contaminantes pode ocorrer de duas maneiras diferentes: um evento isolado de alta dose que causará um efeito imediato (agudo) ou um evento contínuo de baixa dose que só causará um efeito significativo após exposição de longo prazo (crônica) (MONTAGNER *et al.*, 2014).

Sendo assim, compreender os riscos associados à exposição a centenas de novos poluentes nos permite prever e mitigar danos graves às gerações futuras. Muitos efeitos tóxicos são atribuídos à exposição de longo prazo a essas concentrações extremamente baixas de compostos, especialmente em matrizes aquáticas, da ordem de nanogramas a picogramas por litro (PETRIE *et al.*, 2014), o que torna a análise de avaliação de risco mais complexa, seja considerando a preservação da vida aquática, recreação, dessedentação de animais ou à saúde humana (CARTAXO *et al.*, 2020). Por meio desses dados da literatura, é visto a importância de conhecer o contaminante, seu uso, e os efeitos negativos aos organismos vivos, desta maneira se torna inevitável o aprofundamento sobre a cafeína.

## 4.2 Cafeína

A cafeína (1,3,7-trimetixantina), que tem sua estrutura química mostrada na FIGURA 1, é classificada como um contaminante emergente, é do grupo dos alcalóides purínicos, sendo o psicoestimulante mais utilizado no mundo (CHEN *et al.*, 2021). Ela pode ser encontrada em diferentes espécies vegetais como café, ervas, chá, guaraná, e cacau entre outras mais de 60 espécies distintas de plantas (KOREKAR; KUMAR; UGALE, 2020). Também é encontrada em muitos medicamentos, como antigripais, analgésicos e antialérgicos (15-64 mg por unidade) (MONTAGNER *et al.*, 2014) e em suplementos de pré-treino que são muito utilizados por pessoas que praticam exercícios físicos em academias (COSTA *et al.*, 2021).

Figura 1- Estrutura química da molécula de cafeína.



Fonte: A autora, 2021.

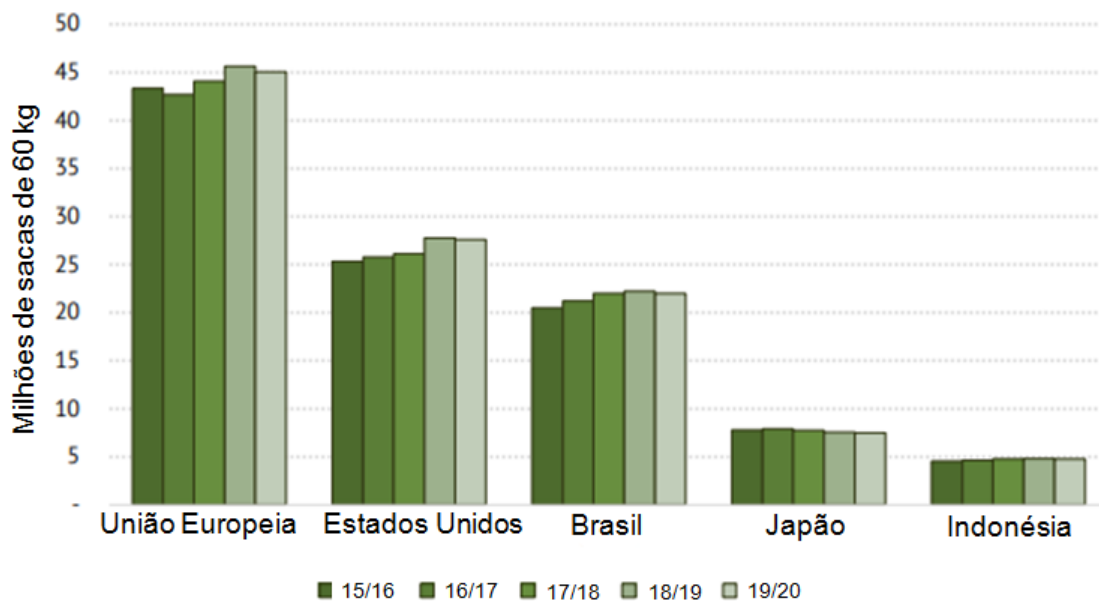
Profissionais da saúde, toxicologistas, nutricionistas e cientistas da área ambiental há muito tempo têm mostrado interesse em relação à cafeína e sua relação com doenças agudas e crônicas, como pressão arterial elevada, distúrbios cardiovasculares, doença fibrocística da mama, câncer de bexiga e pâncreas, colesterol sérico elevado e efeitos nos recém-nascidos assim como possível aumento do risco de perda fetal (STAVRIC *et al.*, 1988). Conseqüentemente, pesquisas sobre o consumo de cafeína, seus efeitos e presença em corpos hídricos têm ganhado considerável interesse. Atualmente, a cafeína tem atraído muita atenção por causa de sua persistência no meio ambiente, por isso, torna-se importante saber a origem da cafeína para entender sua vasta distribuição, consumo e estratégias de remediação (KOREKAR; KUMAR; UGALE, 2020).

#### 4.2.1 Consumo de cafeína

Ao se deparar com a palavra "cafeína", muitas pessoas logo pensam no café, pois o café é a principal fonte de cafeína para a maioria das pessoas, através da ingestão (ARAUJO *et al.*, 2020). O conteúdo de cafeína em uma xícara de café está entre 47 e 134 mg (DALY, 2007). Segundo Oliveira *et al.*, (2014), o café é uma das bebidas mais populares e consumidas no mundo, sendo também amplamente

consumida pelos brasileiros, devido às suas propriedades organolépticas e seu efeito estimulante causado pela cafeína. O Brasil segundo dados da Organização Internacional do Café (OIC), está entre os cinco maiores consumidores de café, que representam 63,7% do consumo global (FIGURA 2). O consumo por pessoa de cafeína no Brasil foi estimado em 115,57 mg.dia<sup>-1</sup>. Já em termos de regiões, o consumo médio dos residentes do sul é o mais elevado, cerca de 128,35 mg.dia<sup>-1</sup> (SANTOS, 2015).

Figura 2 – Gráfico da demanda nos 5 maiores consumidores de café.



Fonte: Adaptado de Organização Internacional de Café, 2021.

Além do café em outras fontes alimentares é encontrada a cafeína como em chocolates, chás e bebidas derivadas de cola (DALY, 2007). Já a quantidade de cafeína presente nestes alimentos varia de acordo com a planta de origem, e dos costumes culturais, dependendo assim do tamanho da porção consumida (SAWYNOK, 2011).

A cafeína também é consumida através de medicamentos, pois é utilizada na formulação, sendo adicionada em medicamentos contra gripe, analgésicos e em medicamentos estimulantes (LACORTE, 2008). Os suplementos pré-treino são muito consumidos antes do exercício para melhorar o desempenho esportivo, onde encontra-

se também a cafeína como um dos ingredientes destes suplementos (JARGIM; HARTY; CAMIC, 2019).

No Rio Grande do Sul, tem-se o hábito de consumir chimarrão diariamente, em diferentes horários durante o dia, essa bebida é feita com a *Ilex paraguariensis*, erva mate, planta nativa da América do Sul que antes já era consumida como uma infusão pelas populações indígenas, posteriormente colonizadores europeus no século XVII também passaram a ingeri-la. Seu consumo foi se expandindo, e atualmente, o chimarrão é consumido diariamente pela população no Rio Grande do Sul (FILIP *et al.*, 2000), nesta bebida encontra-se a cafeína, em torno de 3,7 a 7,7 mg para cada 100 mL de água, mas a concentração encontrada no chimarrão é bem menor que no café (TFOUNI *et al.*, 2018).

#### **4.2.2 Excreção da cafeína**

Após o consumo, a cafeína é absorvida e metabolizada no fígado (NAWROT *et al.*, 2003). E o tempo de meia vida da cafeína no organismo é de aproximadamente 5 a 7 horas para indivíduos adultos (SANTOS, 2021). A excreção da cafeína ocorre especialmente através da urina dentro de 48 horas após o consumo, sendo que de 1 a 5% da cafeína não é metabolizada (NAWROT *et al.*, 2003). Além de que, muitas comidas e bebidas, como o café e chás, são descartados na pia sem serem consumidos. Assim, esses rejeitos vão diretamente para os esgotos sanitários, fazendo com que esses tenham concentrações significativas de cafeína (CANELA *et al.*, 2014).

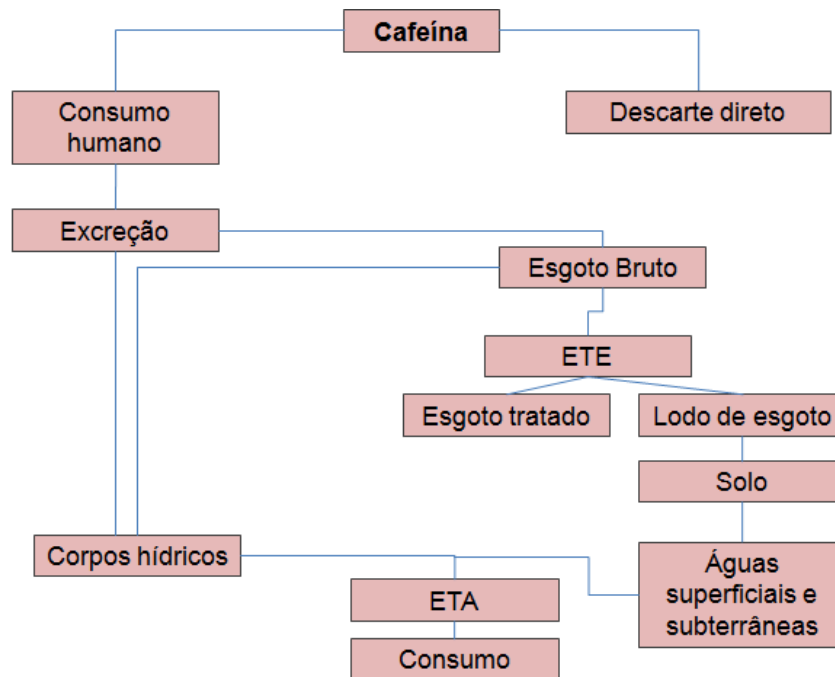
Muitas pesquisas vêm estabelecendo evidências para a utilização dessa substância como indicadora de atividades antrópicas ou como marcadora de contaminação fecal, ou melhor, proveniente do esgoto sanitário (RAIMUNDO, 2011; SODRÉ; LOCATELLI; JARDIM, 2010).

### 4.2.3 Presença de cafeína em corpos hídricos

Neste modo, a falta de políticas públicas e de serviços de saneamento básico adequados, associados ao desordenado aumento populacional em grandes centros urbanos, sucede uma das principais causas para a diminuição da qualidade dos recursos hídricos. Além de que, a ausência na destinação de recursos financeiros e planejamento baseado em critérios ambientais e toxicológicos originaram uma situação em que o lançamento de efluentes domésticos *in natura*, juntamente com efluentes industriais remanescentes, seja a causa de sérios danos aos sistemas de águas superficiais (RAIMUNDO, 2007).

Como já citado no presente trabalho, cerca de 50% dos esgotos no Brasil não são tratados, e são despejados nos corpos hídricos constantemente, e quando este é tratado tem seu foco na remoção de macropoluentes, ou seja, nitrogênio, carbono e potássio (BARCELLOS *et al.*, 2020). Portanto, a cafeína está presente nos esgotos, onde sua concentração no esgoto bruto varia conforme o padrão de consumo da região, época do ano e número de habitantes (CANELA *et al.*, 2014). Algumas drogas incluindo, diclofenaco, ibuprofeno, propifenazona e cafeína são encontradas em maiores concentrações em corpos d'água, por causa de sua grande utilização (CARMALIN SOPHIA *et al.*, 2016). Na figura a seguir (FIGURA 3) podemos ver as possíveis vias de transporte da cafeína no ambiente.

Figura 3 - Possíveis rotas da cafeína no ambiente.



Fonte: Adaptado de ABREU e PACHECO, 2018.

Um estudo recente sobre a qualidade da água no Brasil mostrou que a cafeína está presente tanto em águas residuais tratadas como não tratadas e em águas superficiais, com uma concentração variando de 19 a 127.000 ng/L, que é 10 vezes maior do que a concentração relatada em efluentes tratados. Indicando que o tratamento de águas residuais não existe ou é inadequado (MONTAGNER *et al.*, 2019).

Nas águas superficiais, os níveis de cafeína mudam em relação aos aspectos como sazonalidade, condições hidrológicas e padrão de consumo e proximidade das fontes de aporte. As águas superficiais brasileiras apresentam concentrações mais elevadas de cafeína, quando comparadas a estudos de outros países. Um trabalho realizado na cidade de Campinas, SP, relatou o esgoto bruto como fonte principal de cafeína para águas superficiais que são usadas como mananciais para a produção de água para consumo humano (SODRÉ; LOCATELLI; JARDIM, 2010).

#### 4.2.4 Presença de cafeína em águas de abastecimento público

As estações de tratamento de água brasileiras geralmente produzem água de abastecimento através do tratamento de águas oriundas de mananciais de superfície. Só que os processos convencionais de tratamento nas ETA não são eficazes na eliminação de cafeína. Muitas pesquisas demonstram que a remoção de cafeína em ETA depende, inicialmente, do tipo de tratamento empregado (CANELA *et al.*, 2014).

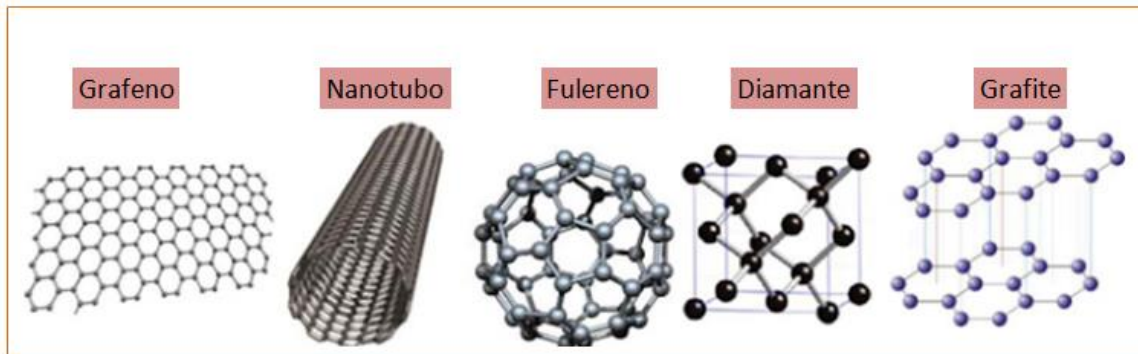
De modo geral, os métodos convencionais de tratamento de água não possibilitam a degradação completa da água contaminada com contaminantes emergentes, conseqüentemente, não são totalmente eficazes na remoção de micropoluentes orgânicos tóxicos e recalcitrantes (DARBRE, 2015; RADHA e SIRISHA, 2018). Neste sentido a busca por novos materiais capazes de remover e degradar esses compostos tem aumentado, com isso o foco maior tem sido nos alótropos do carbono.

#### 4.3 Materiais de carbono

O carbono é um elemento químico de grande importância na constituição da vida, na natureza esse elemento se encontra em abundância, apresentando-se em diferentes formas. O que origina esta diversidade é uma propriedade chamada de alotropia, a qual consiste na estruturação de materiais do mesmo elemento químico, entretanto, há diferença nas configurações estruturais, por causa da hibridação dos orbitais moleculares ( $sp^1$ ,  $sp^2$ ,  $sp^3$ ) (NOSSOL, 2020). Em meio aos materiais conhecidos a base de carbono, é normal lembrar do grafite e do diamante, mas, entre esses alótropos também temos os nanotubos de carbono, fulerenos e o grafeno (FIGURA 4) (BLACK, 2015; CALLISTER 2021).



Figura 4 - Alótropos do carbono.



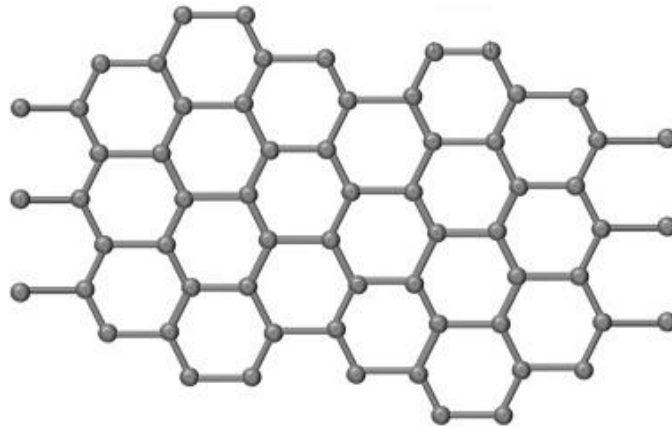
Fonte: A autora, 2021.

Os materiais de carbono têm gerado um grande interesse tecnológico e científico, devido à sua vasta aplicabilidade em diferentes áreas, como aplicações em setores siderúrgico, industrial e eletroquímico, como na automobilística em fabricação de filtros, freios e baterias. Esses materiais ainda podem apresentar propriedades específicas, dependendo dos processos que passam, para determinados tipos de aplicação (ALMEIDA, 2020).

#### 4.3.1 Grafeno

O grafeno é um dos alótropos que vem ganhando atenção desde sua descoberta por Geim e Novoselov em 2004, devido as suas características e propriedades únicas (NOVOSELOV, 2011). Apresenta uma estrutura bidimensional com espessura monoatômica, na qual os átomos de carbono têm hibridização  $sp^2$  e suas ligações formam hexágonos, que lembram “favos de mel” (FIGURA 5). Devido a essas ligações o grafeno apresenta altas condutividades elétrica ( $\sigma = 64 \text{ mS/cm}$ ) e térmica ( $k = 5 \times 10^3 \text{ W.m}^{-1}/\text{K}$ ), excelentes propriedades mecânicas (módulo de Young de 1100 GPa) e grande área superficial ( $2630 \text{ m}^2/\text{g}$ ) (MARTÍN; ESCARPA, 2014; NOSSOL, 2020).

Figura 5- Estrutura do grafeno, que lembra favos de mel.



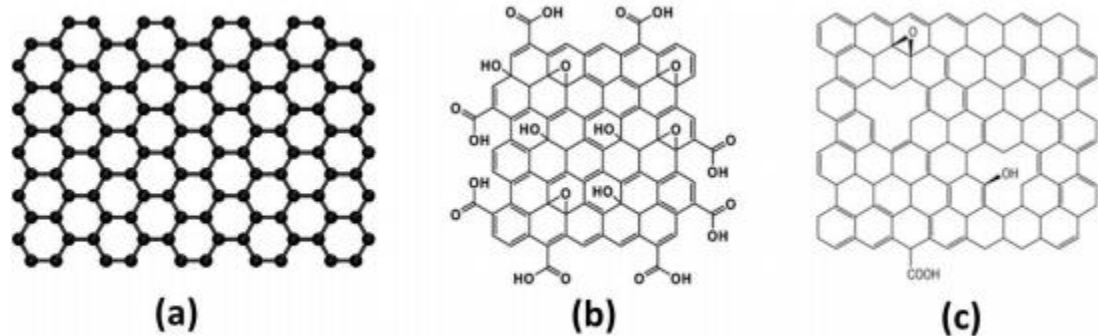
Fonte: Adaptado de PHIRI; GANE; MALONEY, 2021.

Outra funcionalidade que vem sendo estudada e investigada das espécies de grafeno é em relação ao meio ambiente, em processos de descontaminação e purificação de águas e na catálise (BORDONI, 2014).

Entre os derivados do grafeno que tem ganhado destaque científico está o óxido de grafeno (GO), que também é composto por uma camada única de átomos de carbono em uma rede hexagonal, contudo, apresenta grupos funcionais oxigenados ao longo da folha. Os átomos de carbono integrantes do GO têm dois tipos distintos de hibridação: na região não funcionalizada ( $sp^2$ ) e na região funcionalizada ( $sp^3$ ). Essa presença de grupos funcionais dá ao material características isolantes, feição oposta ao grafeno (NOSSOL, 2020).

Outro derivado do grafeno que têm ganhado grande destaque na literatura é o óxido de grafeno reduzido (rGO), que vem sendo bastante estudado para aplicações ambientais, este pode ser obtido através da redução do óxido de grafeno empregando diferentes processos, as diferentes estruturas podem ser analisadas na FIGURA 6 que mostra as estruturas do grafeno, do óxido de grafeno e do óxido de grafeno reduzido (ÁVILA *et al.*, 2017; ELEFTHERIOU *et al.*, 2017).

Figura 6- (a) estrutura do grafeno, (b) óxido de grafeno e (c) óxido de grafeno reduzido.



Fonte: NOSSOL, 2020.

Além destes também é possível obter os materiais tridimensionais baseadas em grafeno (3D-rGO), na qual as estruturas são constituídas de folhas de grafeno individuais unidas, formando um sistema tridimensional, que vem recebendo considerável atenção, pois têm demonstrado elevado potencial em várias áreas, podendo apresentar uma arquitetura 3D e em diversos tamanhos, como mostrado na FIGURA 7, e para aplicações diversas (SUN; XU; GAO, 2013).

Figura 7- Diferentes tamanhos do óxido de grafeno reduzido em arquitetura 3D.



Fonte: SANTOS, 2013.

Esse material de grafeno com arquitetura tridimensional possui novas propriedades físico-químicas coletivas, que se diferenciam extraordinariamente quando comparadas às folhas individuais de grafeno, ampliando assim sua gama de aplicação,

e a principal vantagem que este material 3D apresenta é que ele assegura o transporte de massa, ou seja, não são carreados na água, assim sendo ideais para aplicação em ambientes aquáticos, pois apresentam estabilidade nesses ambientes (MAUTER; ELIMELECH, 2008). O grafeno 3D vem sendo bastante utilizado na eliminação de poluentes, com sua estrutura única com grande área superficial e presença de poros, essas características dão ao material a capacidade de remoção de contaminantes do meio aquoso, pois este apresenta excelente capacidade de adsorção (LEÃO, 2020).

E uma forma de melhorar as propriedades desse material 3D, é decorar o material com nanopartículas metálicas, melhorando e ampliando a multifuncionalidade do material (ROSA, 2021). A partir disso, no tópico a seguir será abordado sobre as nanopartículas metálicas.

#### **4.4 Nanopartículas metálicas**

As nanopartículas (NPs) são materiais de diferentes composições com escalas que vão desde alguns nanômetros até centenas de nanômetros. No meio dos nanomateriais mais estudados estão as nanopartículas metálicas que são estruturas com uma imensa gama de aplicabilidade como, por exemplo, na indústria eletrônica, na agricultura, medicina e principalmente em catálise (HUSSAIN *et al.*, 2018; RAI *et al.*, 2018; NASROLLAHZADEH *et al.*, 2018; PAJOR-ŚWIERZY *et al.*, 2019).

Há basicamente duas maneiras gerais para obter as nanopartículas, por meio de métodos químicos e métodos físicos. O método químico mais utilizado é a redução química, através do uso de reagentes químicos redutores. Essa síntese é bem versátil para controlar o tamanho das nanopartículas. Já através do método físico, é possível obter as nanopartículas por meio da interação entre fótons e matéria (LIMA, 2020).

As nanopartículas são termodinamicamente instáveis e são propensas de forma natural a se agregar e crescer para diminuir a área total e reduzir a tensão superficial do sistema. Dessa maneira essa agregação pode acontecer durante a síntese, secagem ou outros processos decorrentes a essas etapas. Por esse motivo, se faz necessário o uso de estabilizantes para evitar o crescimento (MEHL, 2015).

Dentre as nanopartículas metálicas que vem se destacando estão as NPs de óxido de ferro que possuem grande potencial em aplicações biomédicas, pois elas apresentam um pequeno diâmetro, entre 5 e 20nm, uma boa biodegradabilidade, biocompatibilidade e propriedades magnéticas que concede o direcionamento das nanopartículas no organismo em resposta à aplicação de um gradiente de campo magnético (SOLER, 2015; SOLER, 2007; MELO, 2006).

As nanopartículas de ferro têm despertado grande interesse também devido seu bom desempenho como catalisadores e são muito utilizadas em diferentes reações químicas, inclusive para degradação de contaminantes (NOGUEIRA, 2014). E a utilização de ferro possui vantagens por ser um metal abundante, relativamente barato e com uma baixa toxicidade (CARVALHO, 2016).

#### **4.5 Nanocompósitos de grafeno 3D com Fe**

As NPs metálicas podem ser obtidas de forma individual, ou podem ser ancoradas a outros materiais, como nas folhas de grafeno ou sintetizadas em uma única etapa ao mesmo tempo em que são diretamente fixadas às folhas de grafeno. Os dois processos consistem em decorar os materiais baseados em grafeno com as nanopartículas metálicas, originando um nanocompósito (FANG; SHEN; CHEN, 2015).

A importância desta combinação das nanopartículas metálicas com grafeno é descrita em inúmeros estudos tendo em vista suas aplicações em diversas áreas, em especial para catálise, geração e armazenamento de energia e sensoriamento. O grafeno tridimensional pode ser ornamentado com NPs metálicas ou com NPs de óxidos e sulfetos de metais, concedendo a esses materiais consideráveis vantagens, como excelente atividade catalítica e eletroquímica (FANG; SHEN; CHEN, 2015).

Sendo assim, há benefícios em decorar o grafeno tridimensional com NPs de sulfetos ou óxidos de metais, visto que essas NPs se comportam com mais estabilidade e multifuncionalidade, um exemplo são o  $\text{SnS}_2$ ,  $\text{CdS}$  e  $\text{MoS}_2$  entre outros sulfetos e os óxidos metálicos:  $\text{MnO}_x$ ,  $\text{TiO}_2$  e  $\text{FeO}_x$ . As nanopartículas de óxidos de ferro abrangendo o  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  e  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , são as nanopartículas mais usadas para decorar estruturas

tridimensionais de grafeno, devido suas propriedades magnéticas (FANG; SHEN; CHEN, 2015; CHEN, 2011).

Há uma grande investigação em volta dos óxidos de ferro para serem utilizados como eletrocatalisadores na reação de redução de oxigênio. Um estudo realizado por Wu et al. (2012), demonstraram uma síntese de nanopartículas de óxido de ferro suportadas em aerogel de grafeno dopado com nitrogênio, onde verificou-se uma elevada atividade catalítica para reação de redução de oxigênio em meio alcalino.

#### **4.6 Nanofotocatalisadores para degradação de cafeína**

Os catalisadores são substâncias que aumentam a velocidade de uma reação, essa reação que ocorre na presença de um catalisador é chamada de reação catalítica, diante disso temos a fotocatalise que é o processo de catálise que ocorre com a ação da luz, e também tem os nanofotocatalisadores que incluem o uso de nanopartículas nos fotocatalisadores, sendo os materiais a base de carbono os mais utilizados nesses processos, especialmente o grafeno (VELOSO, 2016).

A macroestrutura baseada em grafeno quando decorada com nanopartículas pode conceder ao material características específicas, tal como, as nanopartículas metálicas que têm potencial de proporcionar ao material a capacidade catalítica para a degradação de contaminantes (HE *et al*, 2018; JIAO *et al*, 2015). Os catalisadores comumente usados incluem metais nobres (Pt, Au, Ru, Pd, Rh) e metais não preciosos (Cu, Ag, Ni, Mn, Fe) (CAO *et al.*, 2016).

Esses materiais nanoestruturados têm instigado uma atenção importante no estudo dos fotocatalisadores, através de suas propriedades químicas e físicas únicas. Essas diferentes nanoestruturas como as nanoesferas porosas, nanotubos, nanofios, nanopartículas, entre outras estruturas, estão demonstrando propriedades extraordinárias que podem enriquecer a seleção de materiais, fornecendo um novo caminho para a construção de um sistema fotocatalítico eficiente (QU; DUAN, 2013).

Os materiais baseados em grafeno tridimensional vieram como suportes promissores para a catálise. Um exemplo é a utilização em eletrocatalisadores no campo de energia, servindo para controlar a escassez de energia (SU *et al.*,

2013; JIANG *et al.*, 2014). Da mesma maneira, eles apresentaram grande potencial na degradação de contaminantes orgânicos para o tratamento da contaminação da água (WU *et al.*, 2013; TANG *et al.*, 2017). Os materiais tridimensionais baseados em grafeno apresentaram boa capacidade de adsorção de contaminantes orgânicos (WANG *et al.*, 2015), que é favorável para melhorar a atividade da degradação catalítica.

É dentro desse contexto que o presente trabalho se encaixa, onde buscaremos desenvolver materiais nanocompósitos baseados em grafeno e decorados com nanopartículas de ferro utilizando uma rota sustentável e avaliando sua aplicabilidade para a fotocatalise na degradação de cafeína.

## **5. MATERIAIS E MÉTODOS**

### **5.1 Síntese do óxido de grafite**

Através de um método de oxidação de grafite modificado foi realizado o preparo do óxido de grafite (Gr-O) (MEHL *et al.*, 2014). Para a obtenção do mesmo foi adicionado 1g de grafite (Sigma-Aldrich, < 20  $\mu\text{m}$ ) em um balão de 500 mL com fundo redondo, em seguida foi adicionado 60 mL de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (ácido sulfúrico), essa mistura foi mantida em banho de gelo e agitação magnética durante 15 minutos. Após essa agitação adicionou-se lentamente 3,5 g de  $\text{KMnO}_4$  (permanganato de potássio). Dando continuidade ao procedimento, o balão foi retirado do banho de gelo e colocado em agitação por 120 minutos. Logo após, o balão foi colocado em banho de gelo para a adição de 200 mL de água destilada, gota a gota, sob agitação durante 10 minutos.

Por fim, adicionou-se aproximadamente 3 mL de  $\text{H}_2\text{O}_2$  (peróxido de hidrogênio 35%), após foi deixado decantar e dado início ao processo de lavagem, onde o sólido resultante foi separado e passou por processos de lavagem, primeiramente com 500 mL de água destilada e posteriormente com 250 mL de uma solução de HCl (ácido clorídrico 10%), 250 mL de etanol, 250 mL de acetona e por último duas vezes com 500 mL de água destilada. Nesta etapa de lavagem, é sempre deixado que ocorra a decantação para assim descartar o sobrenadante e fazer as posteriores lavagens.

## **5.2 Síntese do óxido de grafeno**

Para a obtenção do óxido de grafeno (GO), o óxido de grafite (Gr-O) é levado à esfoliação em banho de ultrassom (Cristofoli, frequência 50/60 Hz e potência 170 Watts) por 30 minutos.

## **5.3 Preparo das macroestruturas tridimensionais decoradas com nanopartículas de ferro**

Para fins de comparação foram utilizados agentes redutores diferentes, desta forma para diferenciar foi denominado de Síntese 1 a que se utilizou como agente redutor o ácido ascórbico e síntese 2 a que se utilizou o borohidreto de sódio, a seguir podemos ver a descrição de cada uma delas.

### **5.3.1 Síntese 1 - agente redutor ácido ascórbico.**

Para a síntese das macroestruturas, primeiramente foi adicionado 0,0880g (10mM) de ácido ascórbico (AAc) em quatro béqueres de 100 mL, em seguida foi adicionado água e a dispersão de GO (concentração média de 1 mg/mL) em cada béquer (QUADRO 2), posteriormente foi agitado até diluir o AAc.

Em seguida foram adicionados 10 mL das diferentes concentrações de cloreto de ferro (III) hexahidratado ( $\text{FeCl}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ ) (0,01 e 0,03 mol/L), utilizando seringa. Logo após, foi adicionado 5 mL da solução de brometo de hexadeciltrimetilamônio (CTAB), nos béqueres correspondentes. Para fins de comparação preparou-se uma amostra controle, onde foi adicionado somente água, GO e o agente redutor ácido ascórbico. No quadro a seguir (QUADRO 2), é demonstrado a quantidade e ordem de adição dos reagentes utilizados para o preparo de cada material.



Quadro 2- Quantidade e ordem de adição dos reagentes utilizados para o preparo de cada material – Síntese 1.

Nomenclatura	Ordem de adição/reagente				
	1°	2°	3°	4°	5°
	<b>AAc (g)</b>	<b>H<sub>2</sub>O (mL)</b>	<b>GO (mL)</b>	<b>FeCl<sub>3</sub> (mL)</b>	<b>CTAB (mL)</b>
<b>0,01 Fe – AAc</b>	0,0880	15	25	10	-
<b>0,01 Fe + CTAB – AAc</b>	0,0880	10	25	10	5
<b>0,03 Fe + CTAB – AAc</b>	0,0880	10	25	10	5
<b>Controle – AAc</b>	0,0880	25	25	-	-

Fonte: A autora, 2021.

### 5.3.2 Síntese 2 - agente redutor borohidreto de sódio.

Para fins de comparação foram sintetizados novos materiais com o agente redutor borohidreto de sódio (NaBH<sub>4</sub>) e com menor quantidade de ferro, e com a ordem de adição diferenciada da síntese anterior, portanto a síntese dessas macroestruturas se deu da seguinte maneira, primeiramente foi adicionado 25 mL de GO em cada um dos quatro béqueres (100 mL), em seguida foi adicionado 10 mL das diferentes concentrações de cloreto de ferro (III) hexahidratado (0,005 e 0,01 mol/L). Posteriormente foi adicionado água e 0,05g de NaBH<sub>4</sub> em cada béquer, e em seguida

foi adicionado o surfactante CTAB nos béqueres correspondentes, no QUADRO 3 é representado a ordem de adição, quantidade e nomenclatura de cada material.

Quadro 3 - Quantidade e ordem de adição dos reagentes utilizados para a preparação de cada material – Síntese 2.

Nomenclatura	Ordem de adição/reagente				
	1°	2°	3°	4°	5°
	<b>GO (mL)</b>	<b>FeCl<sub>3</sub> (mL)</b>	<b>H<sub>2</sub>O (mL)</b>	<b>NaBH<sub>4</sub> (g)</b>	<b>CTAB (mL)</b>
<b>0,005 Fe – NaBH<sub>4</sub></b>	25	10	10	0,05	-
<b>0,005 Fe + CTAB – NaBH<sub>4</sub></b>	25	10	5	0,05	5
<b>0,01 Fe + CTAB – NaBH<sub>4</sub></b>	25	10	5	0,05	5
<b>Controle – NaBH<sub>4</sub></b>	25	-	20	0,05	-

Fonte: A autora, 2021.

### 5.3.3 Após a adição dos reagentes em cada síntese.

Após a adição dos reagentes, os béqueres contendo todos compostos, foram colocados em autoclave por 90 minutos a 120 °C e pressão de aproximadamente 3,5 bar. Depois deste período, o equipamento foi desligado e somente foi aberto após o resfriamento. Os materiais obtidos foram retirados, lavados e filtrados com a água

destilada a aproximadamente 80°C, para garantir que saísse todos os subprodutos, e colocados para secar em estufa a 60°C por 24h, esta metodologia foi desenvolvida em nosso grupo de pesquisa (GQMate) (LEÃO, 2020), e no presente estudo foi aprimorada. Além disso, é importante frisar que pedido de proteção da inovação do processo de obtenção das macroestruturas com nanopartículas de prata, pela rota que utilizamos nesse trabalho, já foi requerido no Instituto Nacional de Propriedade Industrial (MATOS; ROSA; BORDIN, 2020; JAURIS; LEÃO; BORDIN, 2020).

Para ajudar na identificação das diferentes amostras, foi criado um sistema de siglas para cada macroestrutura sintetizada, o qual pode ser visualizado na primeira coluna do QUADRO 2, em relação a síntese 1, o material controle, sem cloreto de ferro e surfactante, foi denominado “controle - AAc”. Já nos materiais que foi adicionado o agente precursor ( $\text{FeCl}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ ), foram designados “0,01 Fe- AAc” “0,03 Fe-AAc”, indicando a presença do cloreto de ferro, respectivamente nas concentrações de 0,01 e 0,03 mol/L. E os materiais que foram sintetizados utilizando o surfactante CTAB receberam a seguinte denominação “Fe + CTAB- AAc”, demonstrando que primeiramente foi adicionado o precursor e posteriormente o surfactante, a sigla AAc foi utilizada no final de cada amostra para indicar que o material foi reduzido com ácido ascórbico. A mesma lógica de nomeação foi utilizada nos materiais reduzidos com borohidreto de sódio, no qual pode-se visualizar a nomeação na parte esquerda do QUADRO 3.

## **5.4 Técnicas de caracterização**

### **5.4.1 Espectrofotometria UV-VIS do óxido de grafeno**

A concentração do óxido de grafeno presente na dispersão foi determinada por espectrofotometria UV-Vis em um espectrofotômetro BEL SP 2000 UV, através da leitura da absorbância da dispersão de óxido de grafeno no comprimento de onda de 228 nm e utilizando a EQUAÇÃO 1, descrita por Matos (2015).

Equação 1 - Utilizada para calcular a concentração do GO.

$$C = \frac{Abs_{228nm} + 0,02}{54,3} \quad \text{Equação (1)}$$

Fonte: Matos, 2015.

#### **5.4.2 Microscopia Eletrônica de Varredura**

Para a obtenção das imagens por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) as amostras de grafeno tridimensional foram analisadas em um microscópio MIRA 3 FEG-SEM. As amostras foram dispostas em fitas dupla-face de cobre, previamente coladas sobre o porta amostras. Todas as amostras foram metalizadas com cromo. A voltagem da fonte utilizada foi de 15 kV. Estas caracterizações foram realizadas no Laboratório do Grupo de Química de Materiais da Universidade Federal do Paraná (GQM – UFPR).

#### **5.4.3 Espectroscopia no Infravermelho**

As amostras foram caracterizadas por FTIR-NIR no modo de refletância total atenuada (ATR) em um equipamento Bruker Vertex 80. Foram realizadas varreduras na região de 300 a 4000  $\text{cm}^{-1}$ . Cada espectro foi acumulado 64 vezes, com uma resolução de 1  $\text{cm}^{-1}$ .

#### **5.4.4 Espectroscopia Raman**

Os espectros Raman foram adquiridos em um equipamento Renishaw Raman Imaging Microscope System 3000 acoplado a um microscópio ótico da UFPR. Este último foca a radiação incidente em uma área da amostra de aproximadamente 1  $\mu\text{m}^2$ .

A linha de excitação utilizada foi a do laser de Ar (514,5 nm). A potência utilizada foi menor que 1 mW.

### **5.5 Espectrofotometria UV-Vis da cafeína**

Para a realização da curva analítica da cafeína inicialmente preparo-se uma solução mãe com concentração de 100 mg de cafeína por litro e a partir desta foi preparada outras soluções de 0 mg/L, 0,2 mg/L , 0,4 mg/L, 0,8 mg/L, 1 mg/L e 1,5 mg/L e essas soluções foram ajustadas para pH=3.0 com ácido clorídrico (0,5 M) com auxílio do PHmetro e posteriormente lidas em espectrofotômetro Kasuaki IL-593, na faixa de 190 - 400 nm.

### **5.6 Testes de degradação**

Foram realizados 2 testes, com diferentes concentrações de cafeína, com e sem presença de peróxido de hidrogênio, e com pH ácido. O efeito do pH é um parâmetro importante segundo Ubillus (2020), um bom desempenho catalítico ocorre em pH 3.0 e 2.0, dentro disso o pH escolhido para as análises foi o pH=3.0.

O primeiro teste realizado foi baseado nas proporções utilizadas por Ubillus (2020), solução de cafeína (1mg/L) em pH=3.0, peróxido de hidrogênio (5 mmol/L), mas na ausência de catalisador, este teste foi realizado para ver se o peróxido de hidrogênio já degrada a cafeína.

E para o segundo teste de degradação primeiramente pesou-se 40 mg proporção de 2 g/L dos diferentes materiais, depois de pesado foi adicionado em 20 mL de cafeína com concentração de 0,5 mg/L com pH ácido (pH=3). A solução foi colocada no ultrassom por 5 minutos, após é retirada um alíquota e lida no espectrofotômetro que será referente ao tempo 0, em seguida a solução é levada á caixa de degradação onde fica á exposição da luz UV sobre agitação constante, a leitura foi realizada durante diferentes tempos.

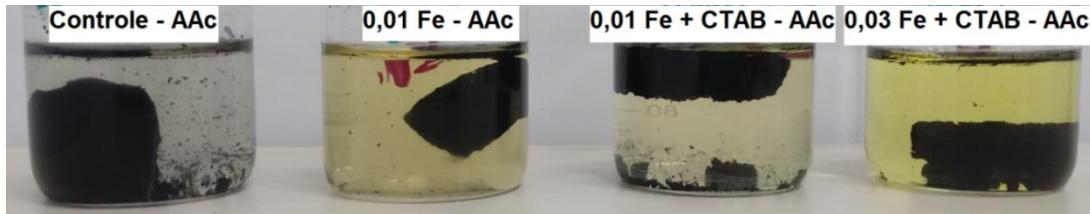
## 6. RESULTADOS

### 6.1 Aspecto físico das macroestruturas

#### 6.1.1 Macroestruturas com o agente redutor o ácido ascórbico

Nas figuras a seguir é possível visualizar imagens fotográficas das macroestruturas. A FIGURA 8 exibe as macroestruturas após serem retiradas da autoclave. Assim, observa-se que o meio onde se encontra as macroestruturas possui uma cor amarelada, indicando que monômero de ferro não foi todo consumido.

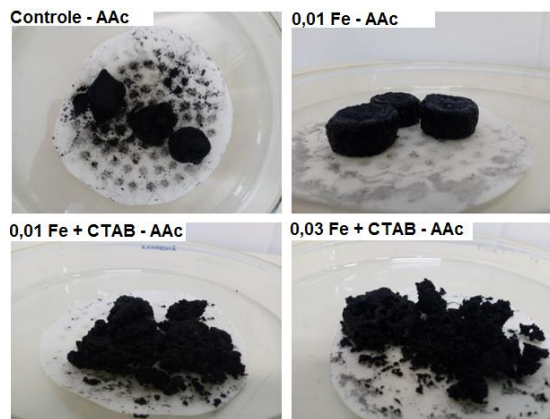
Figura 8 – Macroestruturas após serem retiradas da autoclave.



Fonte: A autora, 2021.

Já a FIGURA 9 apresenta as macroestruturas após o processo de filtração, onde os poros estão preenchidos por água. Diante dessas imagens é possível observar que se obteve uma macroestrutura de grafeno coesa, onde as amostras controle e 0,01 Fe possuem um formato cilíndrico, devido à síntese ser realizada em um béquer.

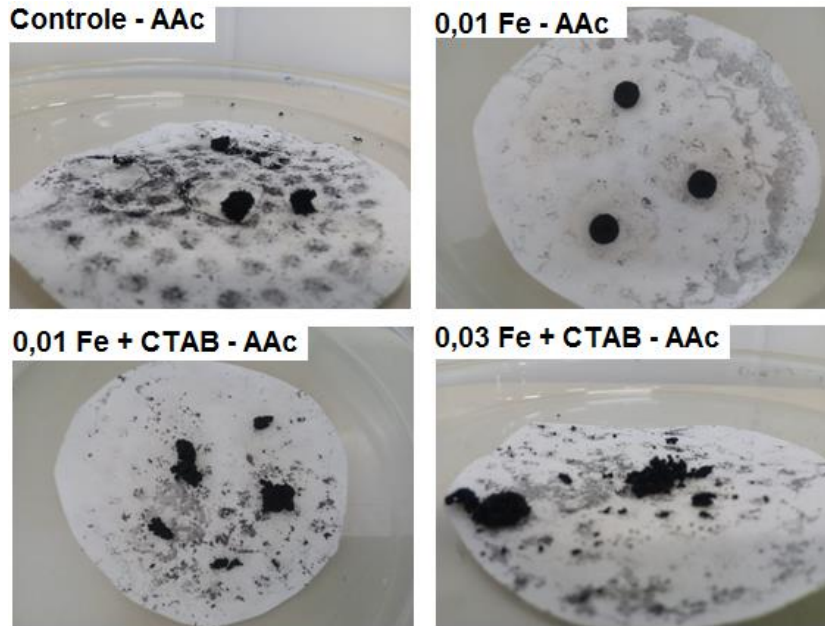
Figura 9 – Macroestruturas após o processo de filtração.



Fonte: A autora, 2021.

E a FIGURA 10 demonstra as macroestruturas após serem secas em estufa, onde os poros estão preenchidos por ar. A partir dessa imagem se observa que a amostra controle e amostra 0,01 Fe são mais coesas, sendo uma característica importante, pois assim não serão tão facilmente carregadas em meio aquático.

Figura 10- Após as macroestruturas serem retiradas da estufa.



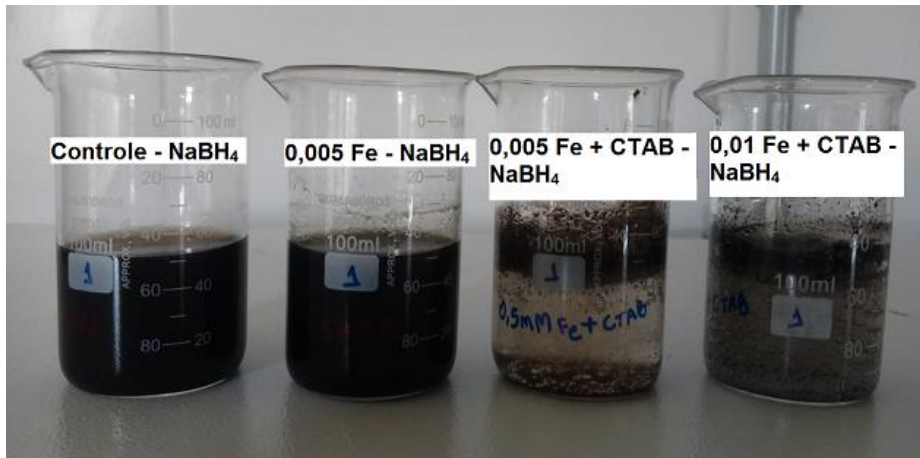
Fonte: A autora, 2021.

Já as amostras 0,01 Fe + CTAB e 0,03 Fe + CTAB apresentam certa descompactação da estrutura. Já as nanopartículas de ferro não são possíveis de serem vistas a olho nu devido ao seu tamanho nanométrico, assim podendo ser observadas somente através da microscopia eletrônica de varredura.

### 6.1.2 Macroestruturas com o agente redutor borohidreto de sódio

A seguir é possível visualizar imagens fotográficas das macroestruturas preparadas utilizando borohidreto de sódio como agente redutor. A FIGURA 11 exhibe as amostras antes de serem colocadas na autoclave, observa-se que as que contêm o CTAB formaram uma espuma, isso ocorre devido à presença deste surfactante.

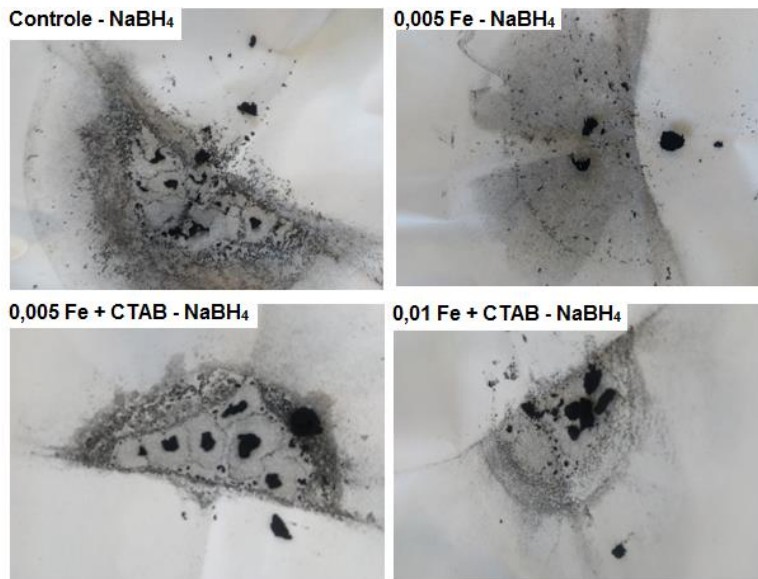
Figura 11 – Amostras antes de serem colocadas na autoclave.



Fonte: A autora, 2021.

Já na FIGURA 12 temos as macroestruturas após saírem da estufa. Através dessas imagens é possível observar que se obteve uma estrutura de grafeno não coesa.

Figura 12 – Macroestruturas após serem retiradas da estufa.



Fonte: A autora, 2021.

Também se observa que amostra 0,005 Fe apresenta uma certa coesão, devido não se ter a presença de surfactante, já as amostras 0,005 Fe + CTAB e 0,01 Fe +



CTAB apresentam certa descompactação da estrutura. Isso ocorre provavelmente porque o surfactante recobre a superfície do óxido de grafeno impedindo a conexão entre as folhas durante a etapa de redução.

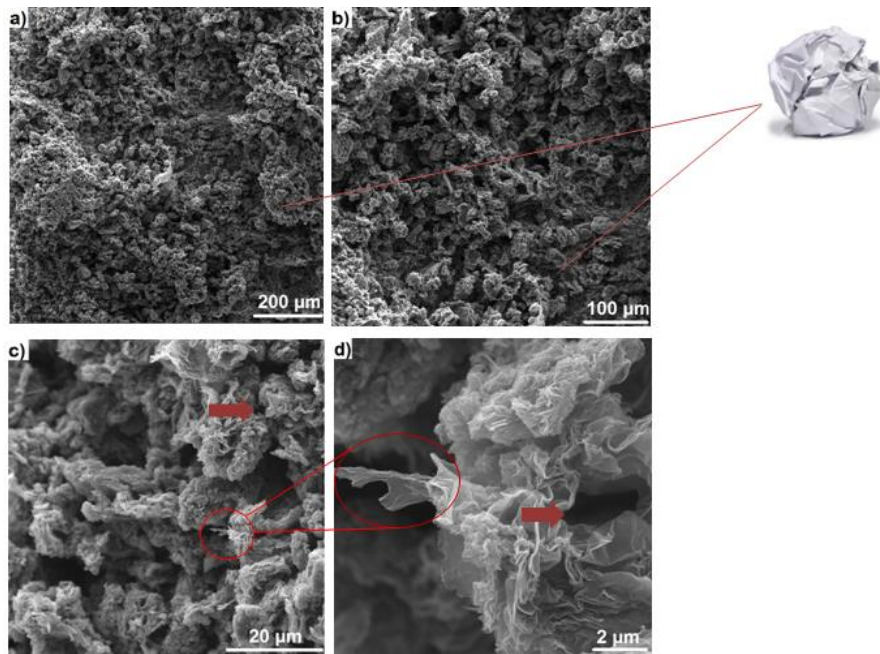
## **6.2 Microscopia eletrônica de varredura**

### **6.2.1 Macroestruturas com o agente redutor ácido ascórbico**

Nas figuras a seguir, podemos observar as imagens da microscopia eletrônica de varredura das amostras, a partir desta caracterização é possível avaliar a morfologia das macroestruturas e observar o tamanho dos poros e se há a presença de nanopartículas metálicas.

Na FIGURA 13, podemos visualizar as imagens referentes à amostra controle - AAc, como podemos observar nas imagens 13a e 13b que há a formação de uma estrutura tridimensional similar a folhas de papel amassadas (ZANG *et al.*, 2013). Também podemos observar a presença de poros micro e nanométricos (como indicado na figura 13d e 13c). Na imagem 13c da mesma figura, a parte circulada é demonstrada com maior aproximação na imagem 13d no qual podemos ver uma folha de grafeno.

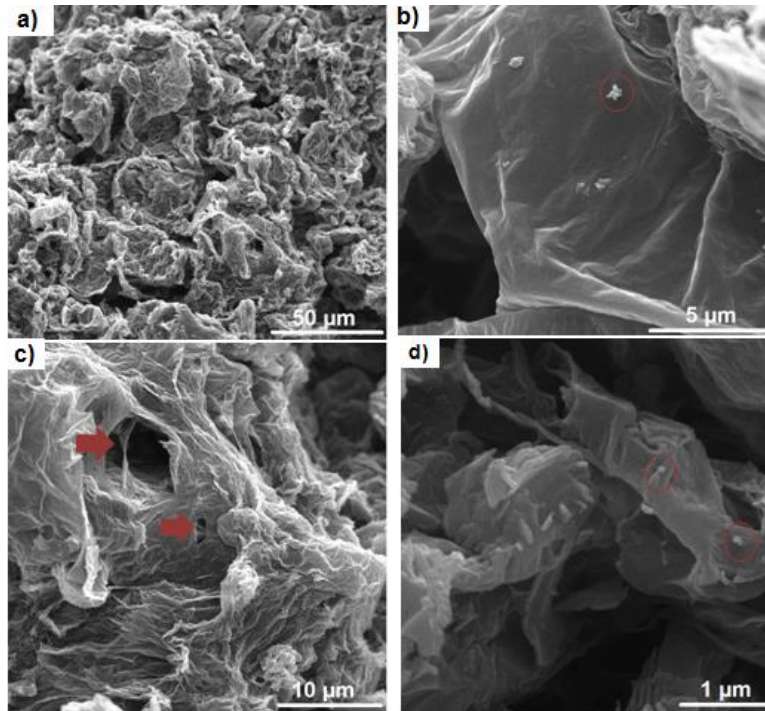
Figura 13 - Imagens de microscopia eletrônica de varredura da amostra controle - AAc.



Fonte: A autora, 2021.

Na amostra “0,01 Fe - AAc”, FIGURA 14, observa-se uma estrutura tridimensional baseada em grafeno mais coesa e compacta, com as folhas mais próximas uma das outras, com a presença de poros como indicado na imagem 14c. Na imagem 14b e 14d visualiza-se a presença de possíveis nanopartículas de ferro (pontos mais brilhantes indicadas pelos círculos).

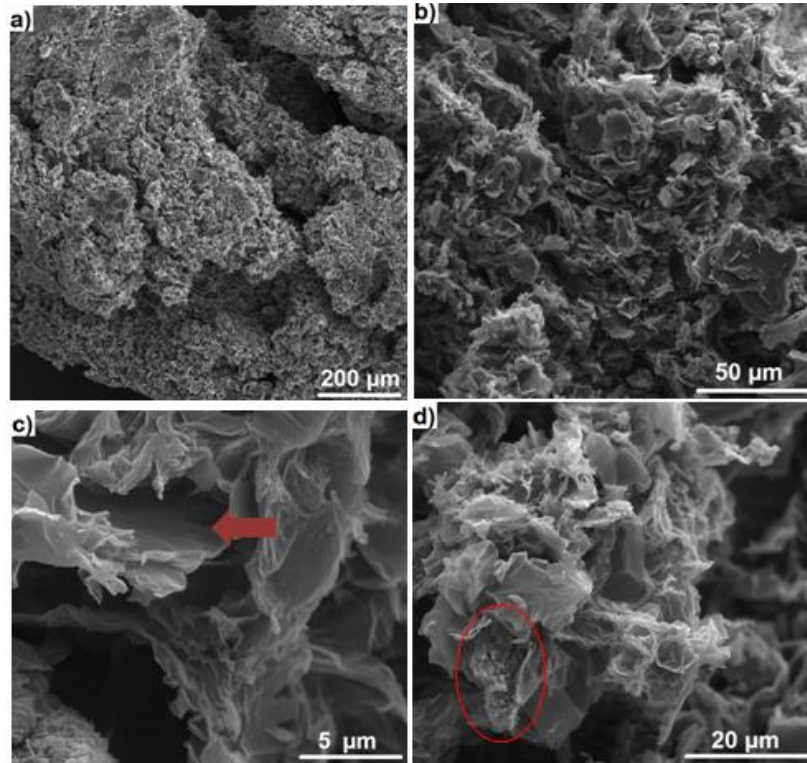
Figura 14- Imagens de microscopia eletrônica de varredura da amostra 0,01 Fe - AAc.



Fonte: A autora, 2021.

Sobre a amostra “0,01 Fe + CTAB - AAc”, FIGURA 15, observou-se que com a presença do surfactante forma uma estrutura menos coesa do que a amostra controle, tendo placas sobrepostas e não mais uma estrutura como papel amassado, nota-se também a presença de poros (imagem 15c) e observa-se um aglomerado de nanopartículas como podemos ver na imagem 15d onde está circulado, mostrando que as nanopartículas não estão distribuídas de forma homogênea sobre a estrutura.

Figura 15- Imagens de microscopia eletrônica de varredura da amostra 0,01 Fe + CTAB - AAc.

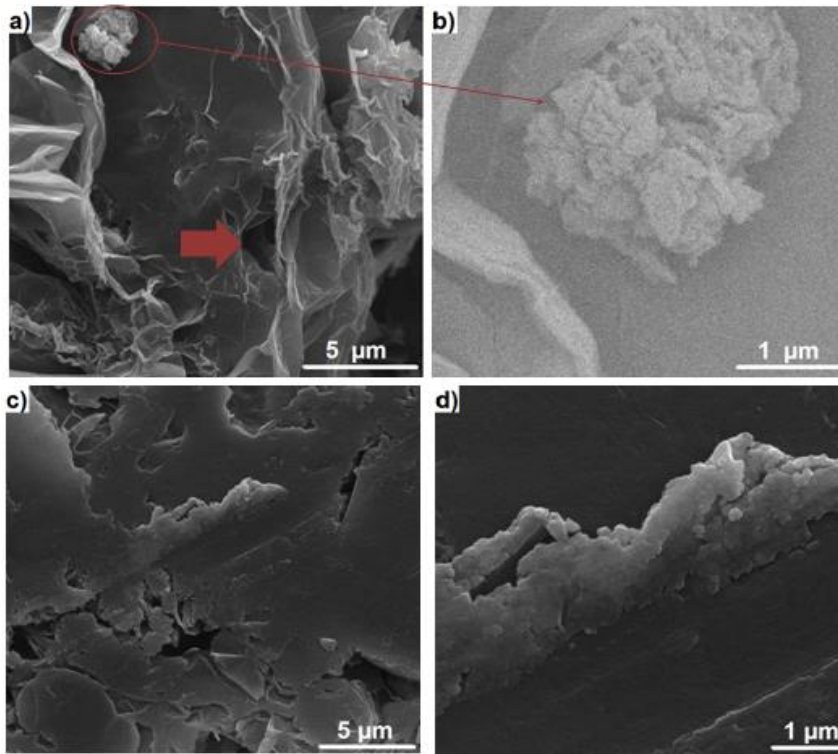


Fonte: A autora, 2021.

Já para a amostra “0,03 Fe + CTAB - AAc”, FIGURA 16, observa-se também uma estrutura menos coesa, com presença de poros (imagem 16a, indicado por uma flecha), na imagem 16a (parte circulada) observa-se a presença de um aglomerado de nanopartículas e na imagem 16b é possível observar as imagem por MEV com sinal retroespalhados (BSE), concedendo uma melhor visualização das nanopartículas de ferro que decoram a macroestrutura, em razão de que o detector de elétrons retroespalhados divide as informações de composição dos materiais, com a finalidade de que as substâncias formadas por elementos de maior número atômico aparecem mais claras (nesse caso as nanopartículas de ferro) que aquelas formadas por elementos com número atômico menor, como por exemplo o carbono que faz parte da composição das macroestruturas (GOLDSTEIN *et al.*, 2018). Já na imagem 16c visualiza-se a formação de placas de nanopartículas que pode ser mais bem

visualizado com a aproximação na imagem 16d, a partir desta imagem é possível observar que as nanopartículas estão aglomeradas em alguns pontos da amostra.

Figura 16- Imagens de microscopia eletrônica de varredura da amostra 0,03 Fe + CTAB - AAc.



Fonte: A autora, 2021.

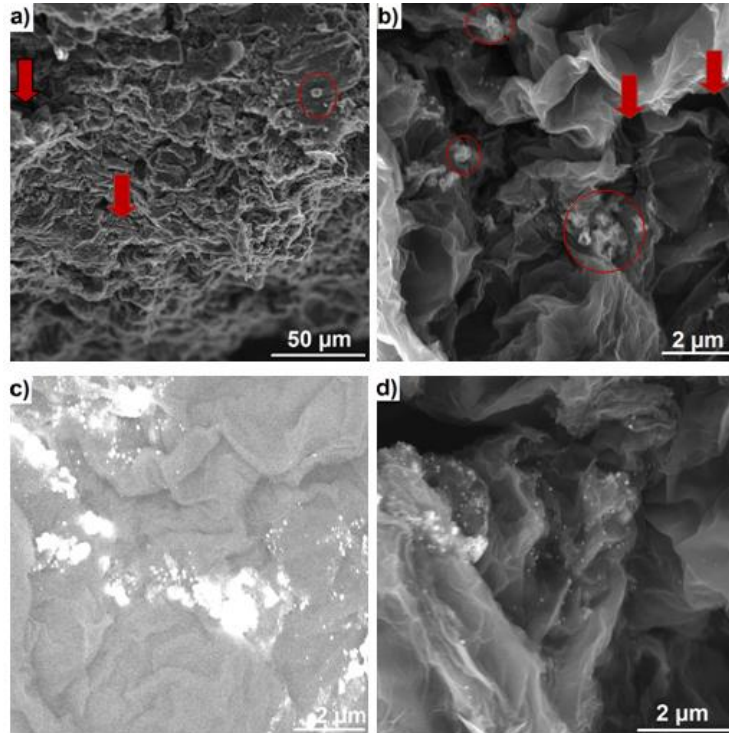
### 6.2.2 Macroestruturas com o agente redutor borohidreto de sódio

Nas figuras a seguir, podemos observar as imagens de microscopia eletrônica de varredura das amostras que contém como agente redutor o borohidreto de sódio.

Na FIGURA 17, podemos visualizar as imagens referentes à amostra 0,005 Fe – NaBH<sub>4</sub>, como podemos ver nas imagens 17a e 17b há a formação de uma estrutura tridimensional, semelhante a um papel amassado, e esta amostra é coesa e compacta, com as folhas mais próximas uma das outras. Também podemos observar a presença de poros (como indicado por setas nas figuras 17a e 17b) e a presença de nanopartículas (circuladas na imagem). A imagem 17b e 17c são as mesmas imagens,

porém a imagem 17c é uma imagem MEV com sinal retroespalhados (BSE), onde as nanopartículas ficam mais destacadas, como podemos observar.

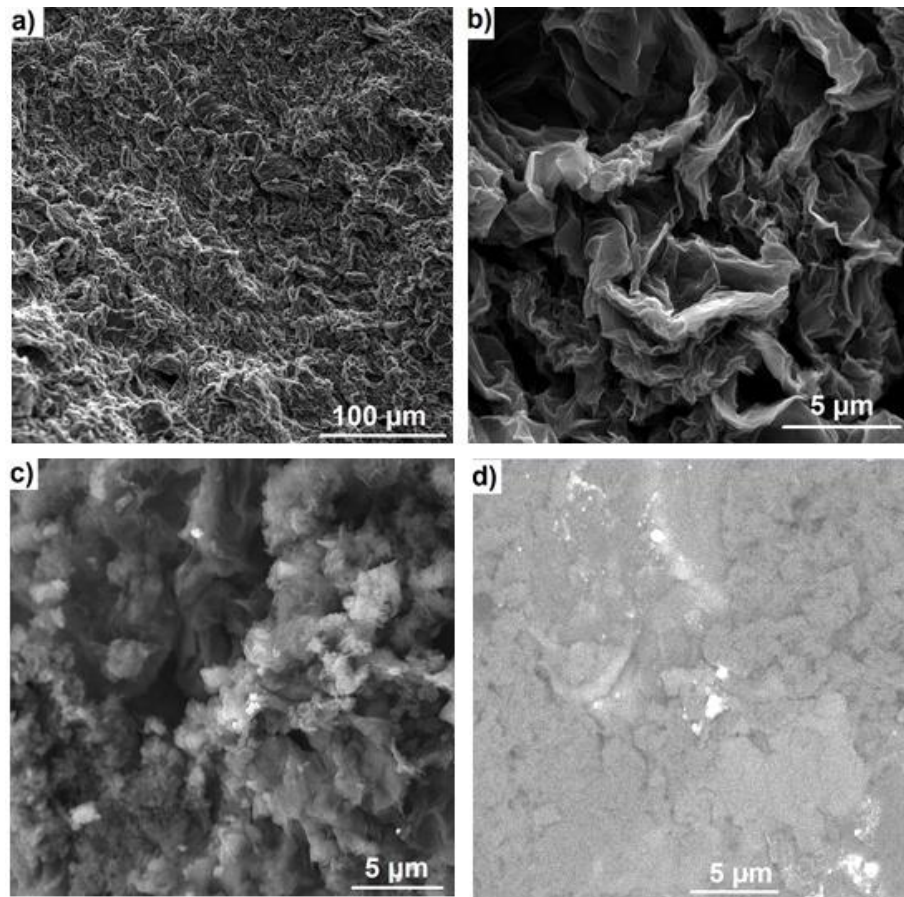
Figura 17 -Imagens de microscopia eletrônica de varredura da amostra 0,005 Fe –NaBH<sub>4</sub>.



Fonte: A autora, 2022.

Na FIGURA 18 apresentam-se as imagens de microscopia da amostra, “0,005 FE + CTAB – NaBH<sub>4</sub>”, onde é possível notar que com a presença do surfactante forma uma estrutura menos coesa do que a amostra anterior, nota-se também a presença de poros e nanopartículas. A imagem 18c e 18d são do mesmo ângulo e magnificação, portanto a imagem 18d é uma imagem BSE assim podendo visualizar melhor a presença das nanopartículas.

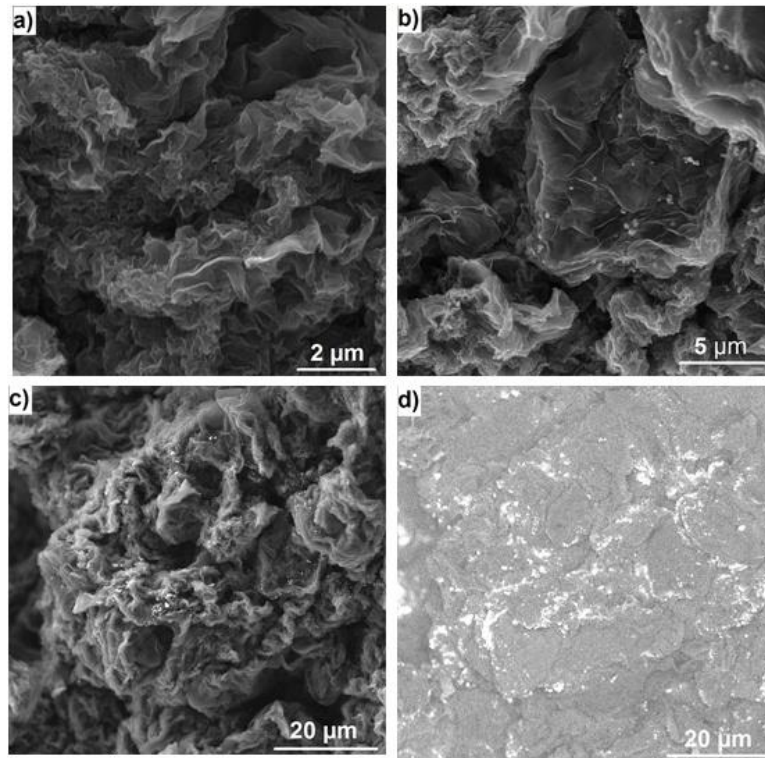
Figura 18 - Imagens de microscopia eletrônica de varredura da amostra 0,005 Fe + CTAB – NaBH<sub>4</sub>.



Fonte: A autora, 2022.

Já para a amostra 0,01 Fe + CTAB – NaBH<sub>4</sub> (FIGURA19) podemos observar nanopartículas bem distribuídas pelas folhas de grafeno, também se observa a presença de poros. Na imagem 19d temos uma imagem BSE, que pode ser comparada com a imagem 19c, pois é do mesmo ângulo.

Figura 19 -Imagens de microscopia eletrônica de varredura da amostra 0,01 Fe + CTAB – NaBH<sub>4</sub>.



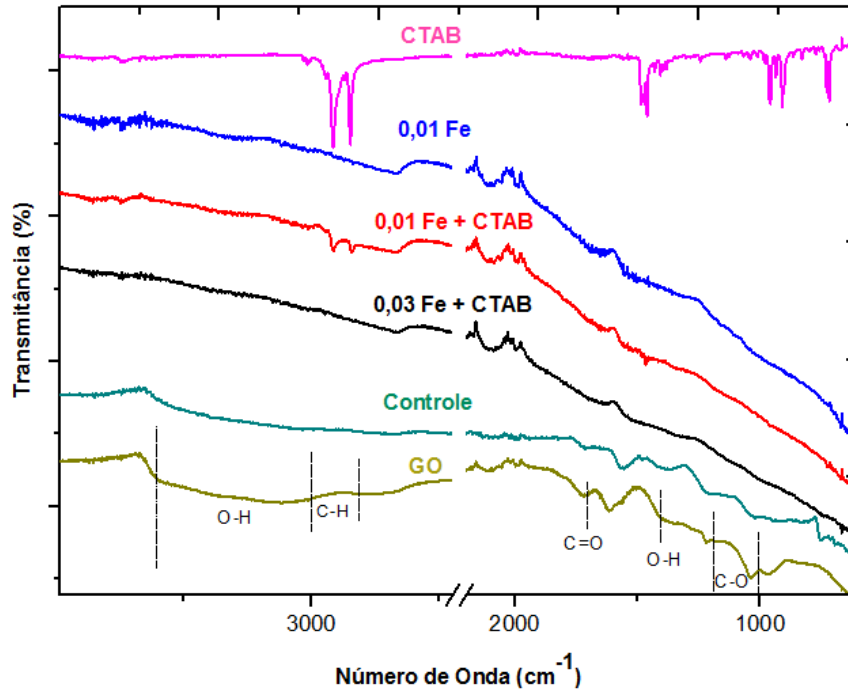
Fonte: A autora, 2022.

### 6.3 Espectroscopia no infravermelho

A espectroscopia no infravermelho foi somente realizada para caracterizar as amostras que foram reduzidas com ácido ascórbico, devido as amostras reduzidas com AAc serem obtidas primeiramente, já as com borohidreto de sódio foram obtidas posteriormente impossibilitando as caracterizações devido a falta de tempo e também por causa das restrições da pandemia. Através das bandas do espectro de FTIR, observadas na FIGURA 20, pode-se identificar os grupos funcionais presentes em cada amostra.



Figura 20 - São apresentados os espectros de FTIR das amostras (0,01 Fe - AAc, 0,01 Fe + CTAB - AAc, 0,03 Fe + CTAB - AAc e controle - AAc), além do espectro para o óxido de grafeno e CTAB.



Fonte: A autora, 2021.

O espectro infravermelho do óxido de grafeno apresentou bandas características de diferentes grupamentos orgânicos oxigenados, observa-se uma banda alargada na região de 3000-3600  $\text{cm}^{-1}$  que é referente ao estiramento da ligação O-H demonstrando a presença de grupamentos hidroxilas ou ácido carboxílico, bandas de média e baixa intensidade é observada na região de 2800-3000  $\text{cm}^{-1}$  referentes às vibrações de estiramento simétricas e assimétricas de ligações C-H, na região de 1700  $\text{cm}^{-1}$  se tem uma banda de média intensidade que é atribuída à vibração da ligação C=O indicando a presença de grupamento carbonila, já a banda de média intensidade em 1400  $\text{cm}^{-1}$  é referente à deformação da ligação O-H, e na região de 1000-1200  $\text{cm}^{-1}$  se tem bandas referentes aos estiramentos da ligação C-O de grupos epóxido e alcóxido. Estes resultados condizem com a elevada oxidação das folhas de grafite e com isso o surgimento de grupos funcionais oxigenados (PAREDES *et al.*, 2008; BERA *et al.*, 2018).

A partir destes resultados, é possível observar que todas as amostras tridimensionais foram reduzidas, pois as amostras possuem bandas menos intensas do que as presentes nos espectros do GO, mostrando que o agente redutor foi eficaz na redução do material.

As amostras que contém CTAB possuem picos característicos deste surfactante, como em aproximadamente em 2926 e 1470  $\text{cm}^{-1}$ , mas estas não apresentam grandes intensidades, talvez o que confirme o motivo da aglomeração das nanopartículas como visto nas imagens MEV.

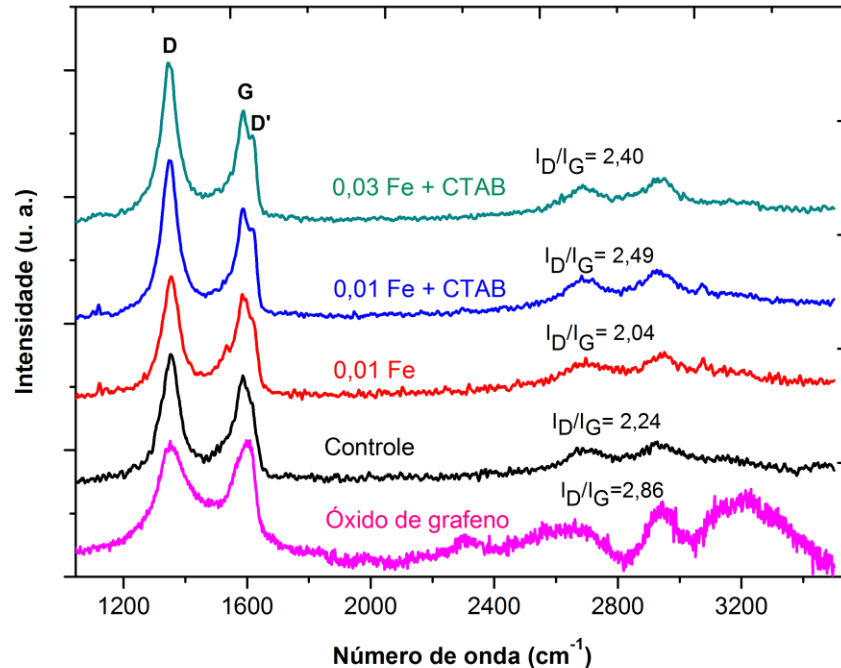
As bandas características de espécies de ferro podem ser observadas em 460  $\text{cm}^{-1}$  que é referente a deformação das ligações Fe-O octaédricos e tetraédricos da maghemita, a maghemita é um membro da família dos óxidos de ferro. A banda em 620  $\text{cm}^{-1}$  é atribuída a deformação das ligações Fe-O nos sítios octaédricos do óxido de ferro na fase maghemita (MÁRQUEZ et al., 2011; BELIN et al., 2002; JARLBRING et al., 2005).

#### **6.4 Espectroscopia Raman**

A espectroscopia Raman também foi realizada nas amostras que foram reduzidas com ácido ascórbico. A espectroscopia Raman é uma técnica muito empregada em caracterizações de materiais carbonosos, pois identifica os tipos de ligações e fornece informações sobre o grau de desordem da rede cristalina (LOBO et al., 2008). Ferrari e Basko (2013) descreve que a espectroscopia Raman é de extrema importância para o estudo do grafeno, pois a inexistência de uma banda de lacuna faz com que todos os comprimentos de onda da radiação incidente ecoem, conseqüentemente, o espectro Raman traz informações sobre a estrutura atômica e propriedades eletrônicas.

A característica principal em espectros Raman de materiais à base de grafite/grafeno são as bandas G, D e 2D, além destas também é possível encontrar a banda D'. Na FIGURA 21 podemos visualizar os resultados encontrados na espectroscopia Raman, apresentando estas bandas aqui citadas.

Figura 21 - Espectros Raman dos materiais GO, Controle - AAc, 0,01 Fe - AAc, 0,01 Fe + CTAB - AAc, 0,03 Fe + CTAB - AAc laser de Ar ( $\lambda$  de 514,5 nm).



Fonte: A autora, 2021.

A banda D é normalmente encontrada em torno de  $1350 \text{ cm}^{-1}$  e a banda G em aproximadamente  $1580 \text{ cm}^{-1}$ . A banda D é conhecida como banda do defeito, da desordem ou banda do diamante, podendo retratar ligações  $\text{sp}^3$  (configuração tetragonal) ou desordens nas ligações de hibridização  $\text{sp}^2$  (configurações de borda do grafeno). Já a banda G refere-se às ligações  $\text{sp}^2$  entre carbonos na configuração planar, essa banda é conhecida como a banda do grafite. Existe também a banda D' (que aparece como um “ombro” da banda G), próxima de  $1620 \text{ cm}^{-1}$ , esta banda está relacionada a defeitos e desordem na estrutura (CHILDRES *et al.*, 2013; EIGLER *et al.*, 2013; MATOS, 2015). Na tabela a seguir (TABELA 1) é possível verificar as Principais bandas presentes em espectros Raman de materiais à base de grafite/grafeno.

Tabela 1- Resumo das principais bandas presentes em espectros Raman de materiais à base de grafite/grafeno.

Banda	Deslocamento Raman (cm <sup>-1</sup> )	Observações
D	≅ 1350	Banda de desordem, defeito ou ainda banda do diamante podendo representar ligações sp <sup>3</sup> (configuração tetragonal) ou desordens nas ligações de hibridização sp <sup>2</sup> (configurações de borda para o grafeno).
G	≅ 1580	Banda do grafite ou banda tangencial refere-se às ligações sp <sup>2</sup> entre carbonos na configuração planar.
D'	≅ 1620	Desordem ou defeitos na estrutura.
2D	≅ 2700	Utilizada para a identificação de grafeno ou camadas de grafeno. É o pico mais intenso para espectros Raman de grafeno, além de possuir FWHM (largura à meia altura) próximo de 30 cm <sup>-1</sup> . Ela é de forma simétrica e resulta do espalhamento de um elétron por dois fônons.

Fonte: Adaptado de HAACK, 2017.

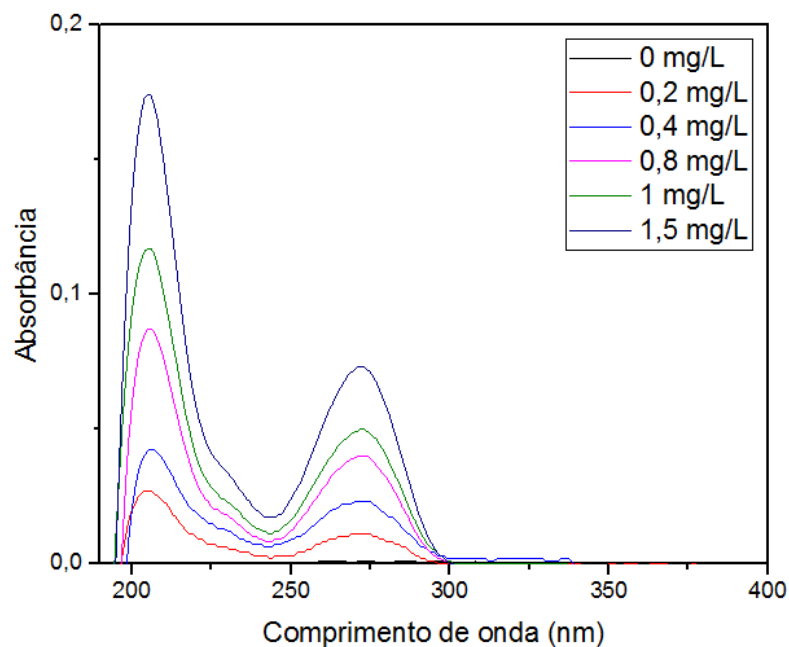
A relação de intensidade  $I_D/I_G$  foi calculada para os espectros de todos os materiais, esta relação pode ser utilizada para identificar o nível de desordem no grafeno e em seus derivados. Esta razão é relacionada a um chamado efeito de borda, ocasionado pelo aumento global do número de planos de borda conforme o elevado número de camadas de grafeno soltas, ademais pelo aumento dos defeitos do tipo Stone Wales (pentágonos e heptágonos), como também devido a existência de ligações incompletas na parte interior da folha, ocorrendo a formação de ilhas de grafeno e defeitos associados à conexão desordenada das folhas de grafeno na formação da macroestrutura tridimensional (NOVOSELOV *et al.*, 2005), em outras palavras, a relação  $I_D/I_G$  fornece uma ideia sobre a etapa de redução por meio da remoção de grupos funcionais de oxigênio que geram imperfeições dentro da estrutura de carbono. A desordem e defeitos nas amostras também pode estar associada à

presença de nanopartículas, como podemos ver as amostras que contém ferro + CTAB apresentarem uma intensidade maior.

### 6.5 Espectrofotometria UV-Vis da cafeína

O espectro de absorção característico da cafeína é apresentado na FIGURA 22. Foram detectadas duas bandas, a primeira banda mais acentuada em 204 nm a segunda de menor intensidade em 272 nm sendo a absorção mais utilizada de acordo com a literatura (MARIANO, 2018). A absorção em 272 nm foi utilizada na construção da curva analítica e determinação das concentrações de cafeína.

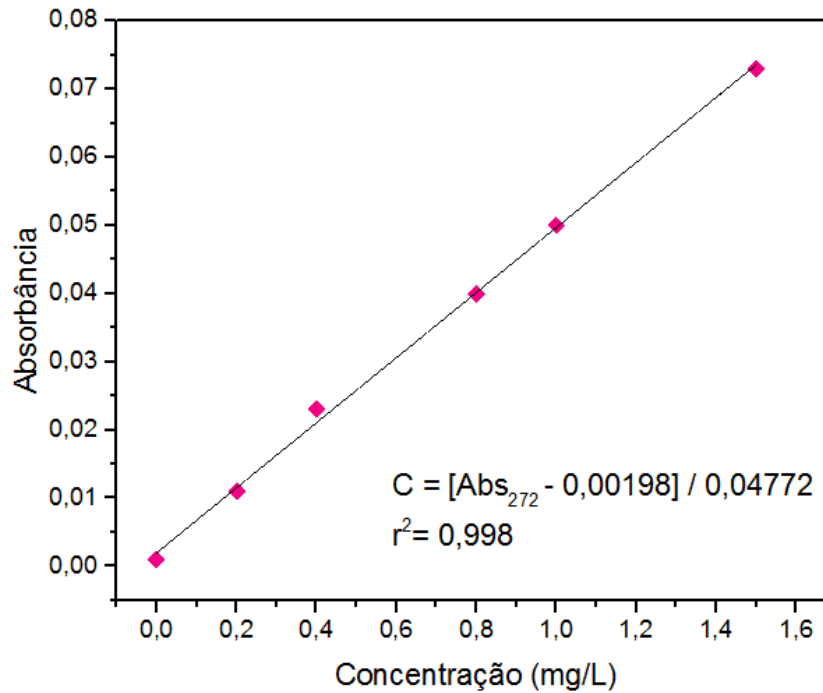
Figura 22 – Espectro de absorção UV-Vis da cafeína



Fonte: A autora, 2022.

A curva analítica da cafeína (FIGURA 23) foi construída através de regressão linear simples, apresentando um coeficiente de correlação de 0,998, demonstrando que o método é linear dentro dos limites de concentrações avaliadas.

Figura 23 - Curva analítica construída a partir da interpolação das concentrações de cafeína e dos seus máximos de absorção em 272 nm. Resultados expressos como média  $\pm$  desvio padrão.

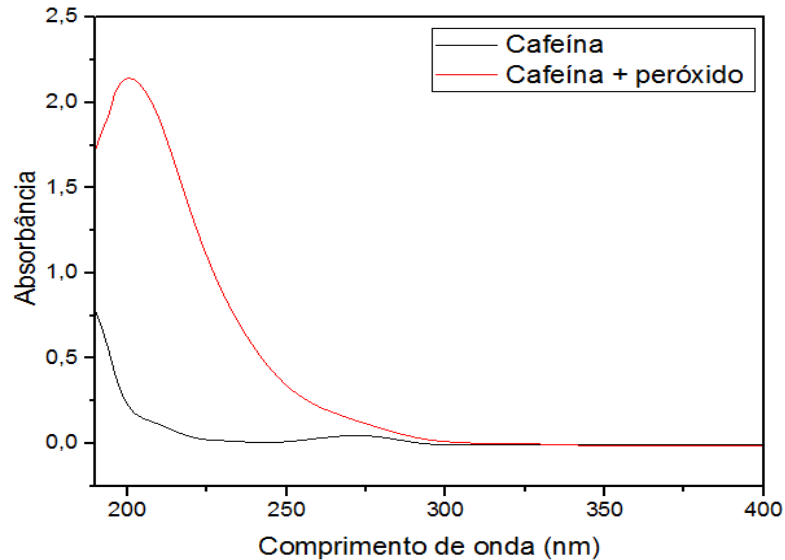


Fonte: A autora, 2022.

## 6.6 Testes de degradação

Como já citado na metodologia foram realizados dois testes, com diferentes pontos analisados. O primeiro teste realizado foi somente com a presença de cafeína (1 mg/L) e de peróxido de hidrogênio (5mmol/L), na FIGURA 24 podemos observar o resultado para este teste.

Figura 24- Teste de degradação da cafeína sem o material, com presença de peróxido de hidrogênio.

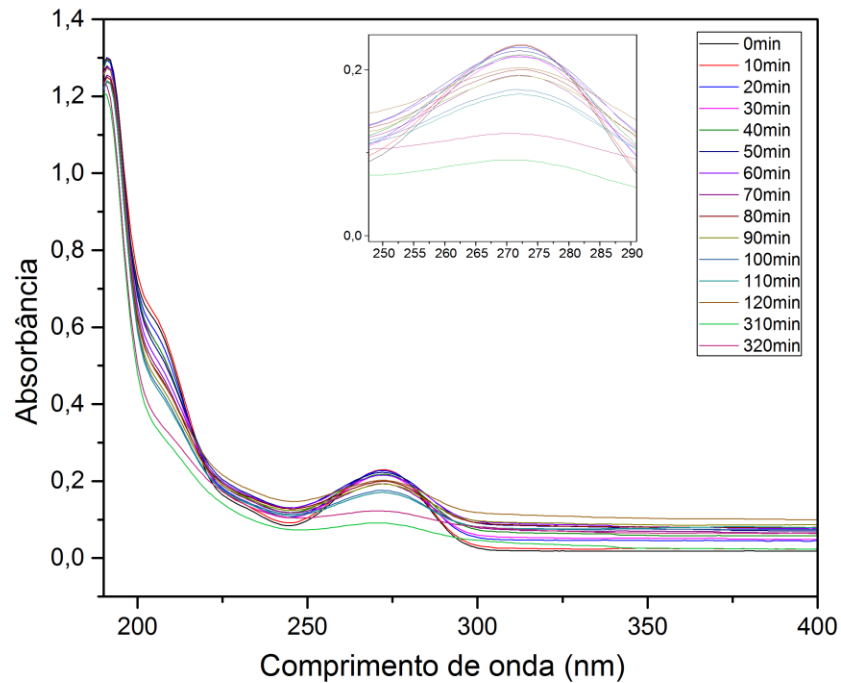


Fonte: A autora, 2022.

Este teste foi escolhido para ser realizado devido alguns artigos relatarem que utilizam a presença do peróxido de hidrogênio mais o catalisador, e foi notado que os artigos não testam somente a cafeína e o peróxido, que de fato como podemos ver no gráfico acima o peróxido ele já degrada a cafeína. A banda característica da cafeína em 272 nm some com a presença do peróxido, constando que não seria necessário a presença do catalisador, para degradar a cafeína na concentração escolhida. Por esse motivo, excluiu-se o  $H_2O_2$  dos testes para a degradação da cafeína.

Já o segundo teste o qual foi realizado na presença do material (2 mg/L) mais a solução de cafeína (0,5 mg/L) e radiação da luz UV, foram avaliados os seguintes materiais: 0,01 Fe – AAc, 0,03 Fe + CTAB – AAc, controle – AAc e 0,05 Fe + CTAB, nas figuras a seguir podemos analisar os gráficos da degradação para estes materiais.

Figura 25- Teste de degradação controle- AAC

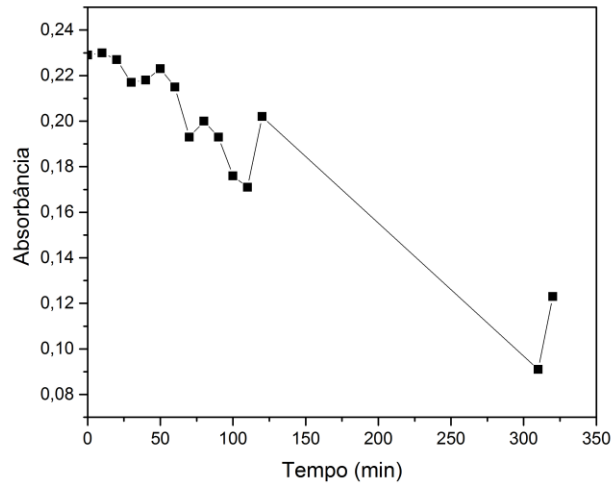


Fonte: A autora, 2022.

A partir do gráfico acima (FIGURA 25), o qual foi testado o material controle – AAC, durante 320 minutos. Podemos observar que não houve um decaimento contínuo através gráfico tempo x absorvância, (FIGURA 26), assim havendo oscilações na absorvância o que mostra que o material está adsorvendo a cafeína, o material controle não degrada a cafeína devido ele não ter a presença de nanopartículas.



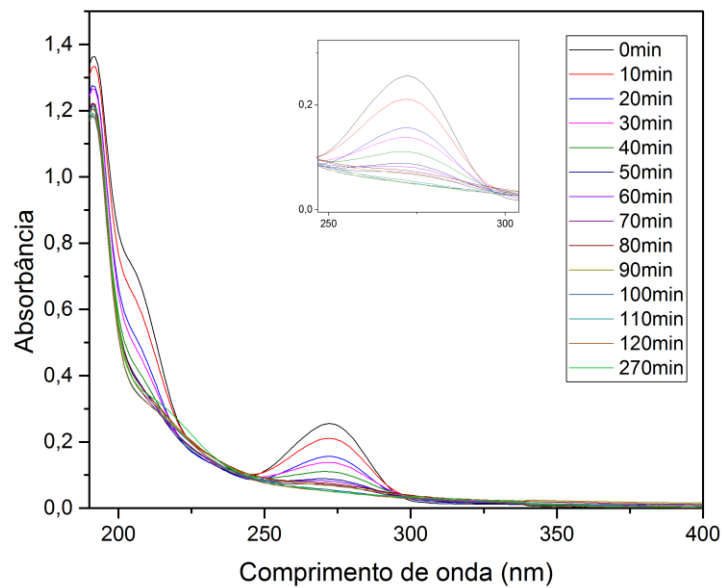
Figura 26 – Gráfico do tempo x absorbância do material controle- AAC.



Fonte: A autora, 2022.

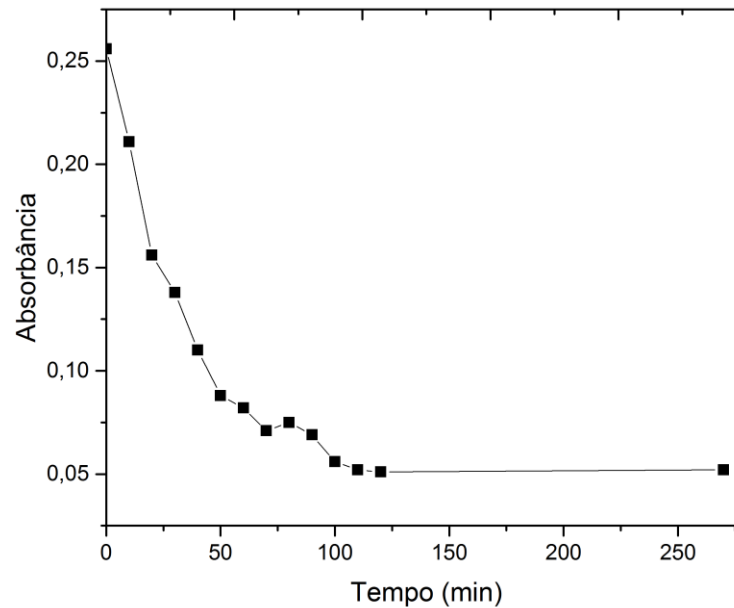
As curvas de UV-Vis resultantes da fotocatalise para o material 0,01 Fe – AAC, monitorado durante 270 minutos podem ser observadas na FIGURA 27.

Figura 27- Teste de degradação com o material 0,01 Fe –AAC.



Fonte: A autora, 2022.

Figura 28- Tempo x absorbância do material 0,01 Fe – AAC.

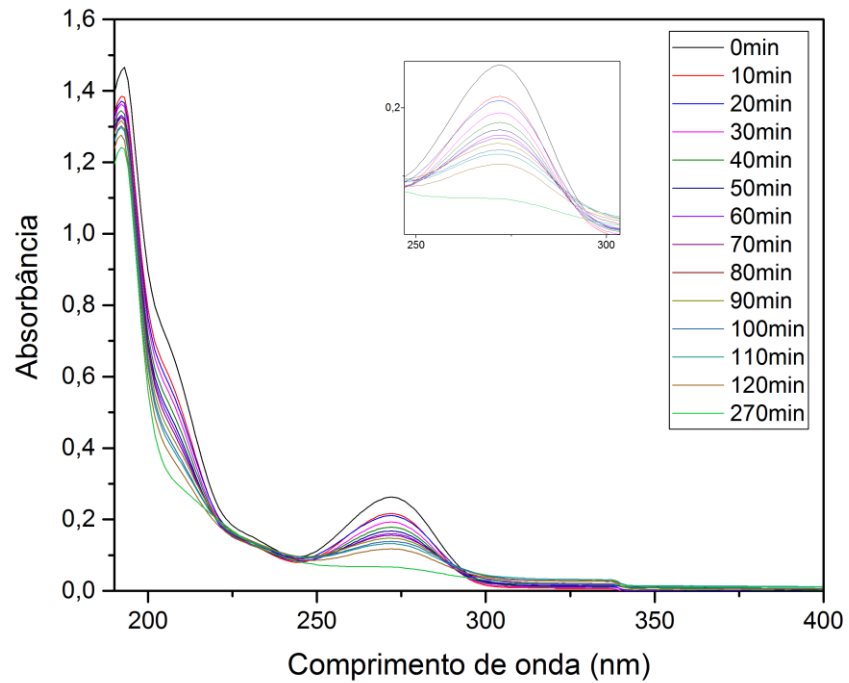


Fonte: A autora, 2022.

Como podemos observar na imagem acima houve um decaimento contínuo da absorbância de acordo com o tempo (FIGURA 28), o que mostra que houve a fotodegradação da cafeína, esse material se mostrou eficiente para a catálise na degradação da cafeína.

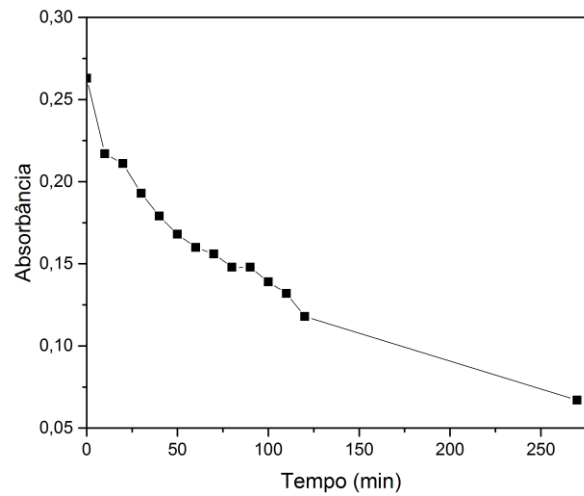
Na FIGURA 29 é apresentado o teste com o material 0,03 Fe + CTAB –AAC, esse material foi analisado durante 270 minutos.

Figura 29 - Teste de degradação com o material 0,03 Fe + CTAB – AAC.



Fonte: A autora, 2022.

Figura 30- Tempo x absorbância do material 0,03 Fe + CTAB – AAC.

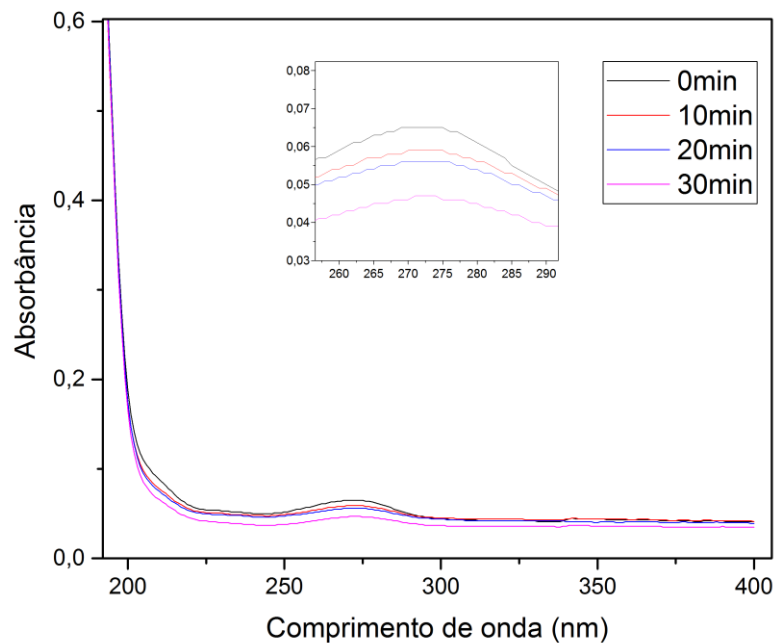


Fonte: A autora, 2022.

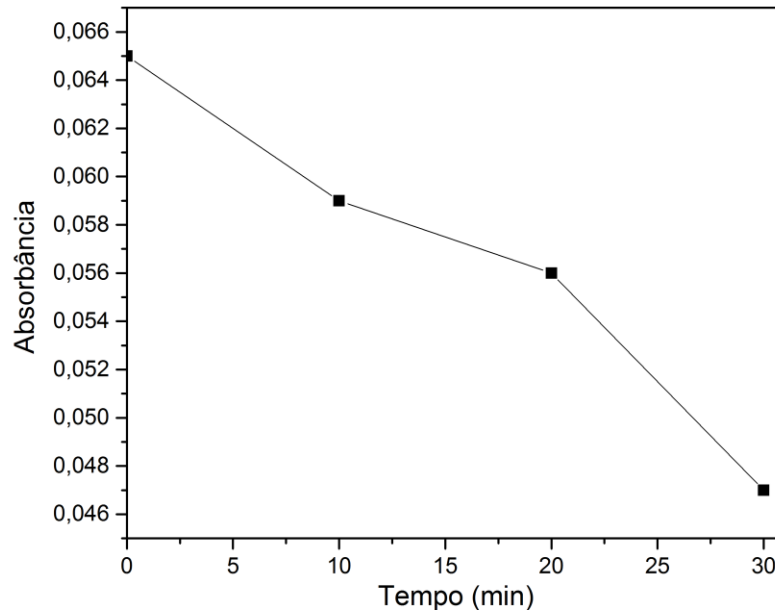
E como podemos observar através dos gráfico (FIGURA 29 e 30), ocorreu à degradação da cafeína, onde o pico em 272 nm não aparece em 270 minutos, demonstrando que esse material é um material eficiente para a catálise na degradação da cafeína.

E foi realizado o teste com o material que contém borihidreto de sódio (0,005 Fe + CTAB), porém em um curto período de tempo como podemos observar na FIGURA 31. E a partir das absorbâncias em 272 nm foi plotado o gráfico de tempo x absorbância para melhor visualização da degradação (Figura 32).

Figura 31- Teste de degradação com o material 0,005 Fe + CTAB – NaBH<sub>4</sub>.



Fonte: A autora, 2022.

Figura 32 - Tempo x absorbância do material 0,005 Fe + CTAB – NaBH<sub>4</sub>.

Fonte: A autora, 2022.

Podemos observar com a figura acima, que houve a degradação da cafeína, demonstrando que o material tem um bom potencial para a catálise na degradação da cafeína.

Através destes gráficos podemos concluir que os materiais testados apresentaram um bom desempenho na fotodegradação da cafeína. Infelizmente os gráficos de porcentagem de degradação para cada material, que permite a quantificação dessa degradação não puderam ser construídos, pois após a adição do material a solução controle ocorre um aumento na intensidade da banda da cafeína e assim superestimando a concentração da cafeína interpolada na curva. Mais testes seriam necessários para compreender o fenômeno ocorrido, sendo assim a espectroscopia UV-Vis não é a técnica analítica mais adequada para a análise da degradação da cafeína utilizando os nossos materiais, sendo então necessário os testes serem realizados no espectrofluorímetro. Esses testes serão realizados com o objetivo de escrever um artigo científico.

## 7. CONSIDERAÇÕES FINAIS

A partir dos resultados conclui-se que no presente trabalho foi possível obter com sucesso diferentes estruturas tridimensionais de grafeno variando parâmetros de síntese como a quantidade do precursor de ferro e a presença do passivante além de diferentes agentes de redução do grafeno. Essa obtenção aconteceu através de uma síntese ambientalmente amigável e realizada em uma única etapa. As diferentes técnicas de caracterizações foram importantes para esse melhor entendimento da estrutura do material e permitiu comprovar a presença das nanopartículas de ferro.

Em relação aos testes de degradação realizados, constatou-se que os materiais são catalisadores promissores e podem ser utilizados na catálise da degradação da cafeína. Há fatores analíticos influenciando na quantificação dos resultados, mostrando que talvez a técnica analítica de espectroscopia UV-Vis não foi ideal para quantificar a degradação da cafeína nesse trabalho.

## 8. PERSPECTIVAS

- Realizar novos testes de degradação utilizando como técnica analítica a fluorescência molecular;
- Realizar os testes com todos os materiais;
- Publicar os resultados obtidos no formato de artigo.

## 9. REFERÊNCIAS

ABREU, Eduardo; PACHECO, Guilherme Vinicius de Oliveira. **Degradação da cafeína via fotocatalise por diferentes fotocatalisadores**. 2018. Trabalho de Conclusão de Curso. Universidade Tecnológica Federal do Paraná.

ALMEIDA, Anna Flávia de et al. Síntese do óxido de grafeno e incorporação do óxido de ferro visando suas aplicações em adsorção de corantes. 2020.

ANTONIO, SANTOS et al. CAFEÍNA E DESEMPENHO ESPORTIVO: uma revisão integrativa. 2021.

ÁVILA, Elizete Souza et al. Síntese e caracterização de óxido de grafeno e óxido de grafeno reduzido para aplicação ambiental. **Revista Brasileira de Engenharia e Sustentabilidade**, v. 3, n. 1, p. 19-24, 2017.

BARCELLOS, Demian da Silveira et al. Priority Pharmaceutical Micropollutants and Feasible Management Initiatives to Control Water Pollution from the Perspective of Stakeholders in Metropolis of Southern Brazil. **Integrated Environmental Assessment and Management**, v. 16, n. 6, p. 955-967, 2020.

BASHEER, Al Arsh. New generation nano-adsorbents for the removal of emerging contaminants in water. **Journal of Molecular Liquids**, v. 261, p. 583-593, 2018.

BELIN, T. et al. Influence of grain size, oxygen stoichiometry, and synthesis conditions on the  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> vacancies ordering and lattice parameters. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 163, n. 2, p. 459-465, 2002.

BERA, Madhab et al. Facile one-pot synthesis of graphene oxide by sonication assisted mechanochemical approach and its surface chemistry. **Journal of nanoscience and nanotechnology**, v. 18, n. 2, p. 902-912, 2018.

BLACK, C. T. et al. Spin-dependent tunneling in self-assembled cobalt-nanocrystal superlattices. **Science**, v. 290, n. 5494, p. 1131-1134, 2000.

BORDONI, Bruno Cruz et al. Estudo de catálise com grafeno para degradação de fenol produzido em refinarias. 2014.

CABRERA-LAFAURIE, Wilman A.; ROMÁN, Félix R.; HERNÁNDEZ-MALDONADO, Arturo J. Single and multi-component adsorption of salicylic acid, clofibric acid, carbamazepine and caffeine from water onto transition metal modified and partially calcined inorganic–organic pillared clay fixed beds. **Journal of hazardous materials**, v. 282, p. 174-182, 2015.

CALDAS, Sergiane Souza et al. Multi-residue method for determination of 58 pesticides, pharmaceuticals and personal care products in water using solvent demulsification dispersive liquid–liquid microextraction combined with liquid chromatography-tandem mass spectrometry. **Talanta**, v. 146, p. 676-688, 2016.

CALLISTER, William D. et al. **Materials science and engineering: an introduction**. wiley, 2021.

CANELA, Maria Cristina et al. Cafeína em águas de abastecimento público no Brasil/Instituto Nacional de Ciências e Tecnologias Analíticas Avançadas–INCTAA. **São Carlos-SP: Editora Cubo, 100p**, 2014.

CAO, Xinjiang et al. Reduced graphene oxide/gold nanoparticle aerogel for catalytic reduction of 4-nitrophenol. **RSC advances**, v. 6, n. 68, p. 64028-64038, 2016.

CARMALIN SOPHIA, A. et al. Application of graphene based materials for adsorption of pharmaceutical traces from water and wastewater-a review. **Desalination and Water Treatment**, v. 57, n. 57, p. 27573-27586, 2016.

CARTAXO, Amanda da Silva Barbosa et al. Contaminantes emergentes presentes em águas destinadas ao consumo humano: ocorrência, implicações e tecnologias de tratamento. **Brazilian Journal of Development**, v. 6, n. 8, p. 61814-61827, 2020.

CARVALHO, Samira de Souza Ferreira et al. Degradação de corantes por nanopartículas de ferro preparadas em presença de extrato de *Camellia sinensis*. 2016.

CHEN, Wufeng et al. Self-assembly and embedding of nanoparticles by in situ reduced graphene for preparation of a 3D graphene/nanoparticle aerogel. **Advanced materials**, v. 23, n. 47, p. 5679-5683, 2011.

CHEN, Yan et al. Uptake, subcellular distribution and metabolism of <sup>14</sup>C-caffeine in leafy vegetables from water. **Journal of Hazardous Materials**, v. 414, p. 125501, 2021.

CHILDRES, Isaac et al. Espectroscopia Raman de grafeno e materiais relacionados. **Novos desenvolvimentos na pesquisa de fótons e materiais**, v. 1, p. 1-20, 2013.

DA COSTA, Bruno Ruiz Brandão et al. Pre-workout supplements marketed in Brazil: Caffeine quantification and caffeine daily intake assessment. **Drug Testing and Analysis**, 2021.

DALY, J. W. Caffeine analogs: biomedical impact. **Cellular and molecular life sciences**, v. 64, n. 16, p. 2153-2169, 2007.

DARBRE, Philippa D. (Ed.). **Endocrine disruption and human health**. academic press, 2015.



DE PAULA ARAUJO, Daniel Elias et al. Consumo de cafeína: uma abordagem bioquímica e sociocultural num ambiente escolar. **Brazilian Journal of Development**, v. 6, n. 7, p. 50071-50089, 2020.

DEY, Saptarshi; BANO, Farhat; MALIK, Anushree. Pharmaceuticals and personal care product (PPCP) contamination—a global discharge inventory. In: **Pharmaceuticals and Personal Care Products: Waste Management and Treatment Technology**. Butterworth-Heinemann, 2019. p. 1-26.

DUARTE, Michelle Pains et al. Síntese de nanotubos de carbono a partir de fontes alternativas para aplicação na adsorção de contaminantes emergentes. 2021.

EIGLER, Siegfried et al. Síntese química úmida de grafeno. **Materiais avançados**, v. 25, n. 26, pág. 3583-3587, 2013.

FANG, Qile; SHEN, Yi; CHEN, Baoliang. Synthesis, decoration and properties of three-dimensional graphene-based macrostructures: a review. **Chemical Engineering Journal**, v. 264, p. 753-771, 2015.

FERRARI, Andrea C.; BASKO, Denis M. Raman spectroscopy as a versatile tool for studying the properties of graphene. **Nature nanotechnology**, v. 8, n. 4, p. 235-246, 2013.

FILIP, Rosana et al. Antioxidant activity of *Ilex paraguariensis* and related species. **Nutrition research**, v. 20, n. 10, p. 1437-1446, 2000.

FRANCISCO, Márquez et al. Synthesis and characterization of monodisperse magnetite hollow microspheres. **Soft Nanoscience Letters**, v. 2011, 2011.

GOGOI, Anindita et al. Occurrence and fate of emerging contaminants in water environment: a review. **Groundwater for Sustainable Development**, v. 6, p. 169-180, 2018.

GOLDSTEIN, Joseph I. et al. High resolution imaging. In: **Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis**. Springer, New York, NY, 2018. p. 147-164.

HAACK, Micheli de Souza. Caracterização de grafeno obtido por diferentes métodos utilizando espectroscopia Raman. 2017.

HE, Kai et al. Three-dimensional graphene supported catalysts for organic dyes degradation. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 228, p. 19-28, 2018.

HUSSAIN, F. et al. Modelling study on heated couple stress fluid peristaltically conveying gold nanoparticles through coaxial tubes: a remedy for gland tumors and arthritis. **Journal of Molecular Liquids**, v. 268, p. 149-155, 2018.

IDE, Alessandra Honjo et al. Utilização da cafeína como indicador de contaminação por esgotos domésticos na Bacia do Alto Iguaçu. **Revista Brasileira de Recursos Hídricos**, v. 18, n. 2, p. 201-211, 2013.

ITB (2019) Instituto Trata Brasil. Disponível em: <<http://www.tratabrasil.org.br/saneamento/principais-estatisticas/no-brasil/esgoto>>. Acesso em 15 de julho de 2021.

JAGIM, Andrew R.; HARTY, Patrick S.; CAMIC, Clayton L. Common ingredient profiles of multi-ingredient pre-workout supplements. **Nutrients**, v. 11, n. 2, p. 254, 2019.

JARLBRING, Mathias et al. Surface complex characteristics of synthetic maghemite and hematite in aqueous suspensions. **Journal of colloid and interface science**, v. 285, n. 1, p. 212-217, 2005.

JAURIS, Carolina FM; LEÃO, Mayara B; BORDIN, José R. Processo de obtenção de estruturas tridimensionais baseadas em grafeno. Depositante: Universidade Federal do Pampa. BR nº 102020010054. Depósito: 20 de maio de 2020.

JIANG, Yuanyuan et al. A cobalt–nitrogen complex on N-doped three-dimensional graphene framework as a highly efficient electrocatalyst for oxygen reduction reaction. **Nanoscale**, v. 6, n. 24, p. 15066-15072, 2014.

JIAO, Tifeng et al. Reduced graphene oxide-based silver nanoparticle-containing composite hydrogel as highly efficient dye catalysts for wastewater treatment. **Scientific reports**, v. 5, n. 1, p. 1-12, 2015.

KOREKAR, Girish; KUMAR, Anupama; UGALE, Chetna. Occurrence, fate, persistence and remediation of caffeine: a review. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 27, n. 28, p. 34715-34733, 2020.

LACORTE, Lívia Maria. Efeito da cafeína e do cádmio na próstata do rato wistar púbere: proliferação e morte de células epiteliais e alterações estromais. 2008.

LADU, Fabrizio et al. Acute caffeine administration affects zebrafish response to a robotic stimulus. **Behavioural brain research**, v. 289, p. 48-54, 2015.

LAGESSON, Annelie et al. Bioaccumulation of five pharmaceuticals at multiple trophic levels in an aquatic food web-Insights from a field experiment. **Science of The Total Environment**, v. 568, p. 208-215, 2016.

Leão, M.B. Síntese, caracterização e toxicidade de nanomateriais tridimensionais baseados em grafeno visando aplicação como adsorventes de poluentes emergentes de sistemas aquosos. Dissertação de mestrado, UNIPAMPA. 2020.

LIMA, Carlos Henrique Moreira. Efeito de nanopartículas metálicas na criação de agregados e nas características ópticas de Rodamina 6G. **Scientia Naturalis**, v. 2, n. 2, 2020.

LIMA, Diego Roberto Sousa et al. Fármacos e desreguladores endócrinos em águas brasileiras: ocorrência e técnicas de remoção. **Engenharia Sanitaria e Ambiental**, v. 22, p. 1043-1054, 2017.

LIMA, Eder C. et al. Removal of emerging contaminants from the environment by adsorption. **Ecotoxicology and environmental safety**, v. 150, p. 1-17, 2018.

LOBO, A. O. et al. Caracterização de materiais carbonosos por espectroscopia Raman. 2008.

MARIANO, Renan Silva. **Determinação de cafeína em bebidas estimulantes por cromatografia líquida e espectrofotometria UV-Vis**. 2018. Trabalho de Conclusão de Curso. Universidade Tecnológica Federal do Paraná.

MARTIN, Aida; ESCARPA, Alberto. Graphene: the cutting–edge interaction between chemistry and electrochemistry. **TrAC Trends in Analytical Chemistry**, v. 56, p. 13-26, 2014.

MATOS, Carolina F.; ROSA, P.C.C. ; BORDIN, J. R. . Processo de obtenção de macroestruturas porosas de grafeno e partículas de prata. 2020, Brasil. Patente: Privilégio de Inovação. Número do registro: BR1020200180. Instituição de registro: **INPI - Instituto Nacional da Propriedade Industrial**. Depósito: 03/09/2020

MATOS, Carolina Ferreira de. Materiais nanocompósitos multifuncionais formados por látices poliméricos e grafeno ou óxido de grafeno: síntese, caracterização e propriedades. 2015.

MAUTER, Meagan S.; ELIMELECH, Menachem. Environmental applications of carbon-based nanomaterials. **Environmental science & technology**, v. 42, n. 16, p. 5843-5859, 2008.)

MEHL, Hiary et al. The effect of variation of reactional parameters in the preparation of graphene by oxidation and reduction of graphite. **Química Nova**, v. 37, n. 10, p. 1639-1645, 2014.

MEHL, Hiary. Nanocompósitos constituídos por grafeno e nanopartículas metálicas: síntese, caracterização e aplicação. 2015.

MELO, T. F. O. et al. Investigation of surface passivation process on magnetic nanoparticles by Raman spectroscopy. **Surface science**, v. 600, n. 18, p. 3642-3645, 2006.

MONTAGNER, CASSIANA C. et al. A cafeína no ambiente. **Cassiana C. Montagner, Cristiane Vidal, Fernando F. Sodré, Igor C. Pescara e Wilson F. Jardim**, p. 11, 2014.

MONTAGNER, Cassiana C. et al. 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, p. 614-632, 2019.

MONTAGNER, Cassiana C. et al. Trace analysis of pesticides and an assessment of their occurrence in surface and drinking waters from the State of São Paulo (Brazil). **Analytical Methods**, v. 6, n. 17, p. 6668-6677, 2014.

MONTAGNER, Cassiana C.; VIDAL, Cristiane; ACAYABA, Raphael D. Contaminantes emergentes em matrizes aquáticas do Brasil: cenário atual e aspectos analíticos, ecotoxicológicos e regulatórios. **Química Nova**, v. 40, p. 1094-1110, 2017.

NASROLLAHZADEH, Mahmoud et al. Uma revisão sobre os avanços recentes na aplicação de nanocatalisadores em reações de acoplamento A3. **The Chemical Record**, v. 18, n. 10, pág. 1409-1473, 2018.

NAWROT, Peter et al. Effects of caffeine on human health. **Food Additives & Contaminants**, v. 20, n. 1, p. 1-30, 2003.

NOGUEIRA, Maria Rita Chaves et al. Síntese, caracterização e atividade catalítica de nanopartículas de óxidos de ferro para a ozonização de sulfametoxazol. 2014.

NOSSOL, Arlene Bispo dos Santos et al. Síntese e aplicação de hexacianoferrato de zinco e seus nanocompósitos à base de nanoestruturas de carbono na degradação de contaminantes emergentes. 2020.

NOVOSELOV, K. S. Nobel lecture: Graphene: Materials in the flatland. **Reviews of modern physics**, v. 83, n. 3, p. 837, 2011.

NOVOSELOV, Kostya S. et al. Two-dimensional gas of massless Dirac fermions in graphene. **nature**, v. 438, n. 7065, p. 197-200, 2005.

OLIVEIRA, Victor Alves de et al. Relação entre consumo alimentar da população nordestina e o alto índice de câncer gástrico nesta região. 2014.

PAJOR-ŚWIERY, Anna et al. The optimization of methods of synthesis of nickel–silver core–shell nanoparticles for conductive materials. **Nanotechnology**, v. 30, n. 1, p. 015601, 2018.

PAREDES, J. I. et al. Graphene oxide dispersions in organic solvents. **Langmuir**, v. 24, n. 19, p. 10560-10564, 2008.

PÉREZ, Francisca et al. Assessment of perfluoroalkyl substances in food items at global scale. **Environmental research**, v. 135, p. 181-189, 2014.

PETEFFI, GP et al. Avaliação do risco ecotoxicológico devido à presença de bisfenol A e cafeína em águas superficiais na Bacia do Rio dos Sinos-Rio Grande do Sul-Brasil. **Revista Brasileira de Biologia**, v. 79, p. 712-712, 2018.

PHIRI, Josphat; GANE, Patrick; MALONEY, Thad C. General overview of graphene: Production, properties and application in polymer composites. **Materials Science and Engineering: B**, v. 215, p. 9-28, 2017.

PICARD, Jean-Christophe et al. Longitudinal and vertical variations of waterborne emerging contaminants in the St. Lawrence Estuary and Gulf during winter conditions. **Science of The Total Environment**, v. 777, p. 146073, 2021.

QU, Yongquan; DUAN, Xiangfeng. Progresso, desafio e perspectiva de fotocatalisadores heterogêneos. **Chemical Society Reviews**, v. 42, n. 7, p. 2568-2580, 2013.

RADHA, Kuravappullam V.; SIRISHA, Karunamoorthy. Electrochemical oxidation processes. In: **Advanced oxidation processes for waste water treatment**. Academic Press, 2018. p. 359-373.

RAI, Prabhat Kumar et al. Nanoparticle-plant interaction: Implications in energy, environment, and agriculture. **Environment international**, v. 119, p. 1-19, 2018.

RAIMUNDO, Cassiana Carolina Montagner et al. Contaminantes emergentes em água tratada e seus mananciais= sazonalidade, remoção e atividade estrogênica. 2011.

RAIMUNDO, Cassiana Carolina Montagner et al. Ocorrência de interferentes endócrinos e produtos farmacêuticos nas águas superficiais da bacia do rio Atibaia. 2007.

RAMÍREZ-MALULE, Howard; QUIÑONES-MURILLO, Diego H.; MANOTAS-DUQUE, Diego. Emerging contaminants as global environmental hazards. A bibliometric analysis. **Emerging Contaminants**, v. 6, p. 179-193, 2020.

REICHERT, Gabriela et al. Emerging contaminants and antibiotic resistance in the different environmental matrices of Latin America. **Environmental Pollution**, v. 255, p. 113140, 2019.

RELATÓRIO sobre o mercado de café. **Oganização Internacional do Café**, 2020. Disponível em:< [https://www.ico.org/pt/Market-Report-19-20-p.asp?section=O\\_que\\_fazemos](https://www.ico.org/pt/Market-Report-19-20-p.asp?section=O_que_fazemos)>. Acesso em: 15 de jul. de 2021.

RIGUETO, Cesar Vinicius Toniciolli et al. Alternative techniques for caffeine removal from wastewater: An overview of opportunities and challenges. **Journal of Water Process Engineering**, v. 35, p. 101231, 2020.

RODRIGUEZ-NARVAEZ, Oscar M. et al. Treatment technologies for emerging contaminants in water: A review. **Chemical Engineering Journal**, v. 323, p. 361-380, 2017.

ROKA, Krishna. Anthropocene and Climate Change. **Climate Action**, p. 20-32, 2020.

ROSA, Paulo Castro Cardoso da. **Macroestruturas porosas de óxido de grafeno reduzido decoradas com partículas de prata: um estudo teórico experimental.** 2021.

SANCHÍS, Josep et al. Liquid chromatography–atmospheric pressure photoionization–Orbitrap analysis of fullerene aggregates on surface soils and river sediments from Santa Catarina (Brazil). **Science of the Total Environment**, v. 505, p. 172-179, 2015.

SANCHÍS, Josep et al. Quantitative trace analysis of fullerenes in river sediment from Spain and soils from Saudi Arabia. **Analytical and bioanalytical chemistry**, v. 405, n. 18, p. 5915-5923, 2013.

SANTOS, Altair. Grafeno promete transformar história do concreto. **Cimento Itambé**, 2013. Disponível em: < <https://www.cimentoitambe.com.br/massa-cinzenta/grafeno-promete-transformar-historia-do-concreto/>>. Acesso em 10 de agosto de 2021.

SANTOS, Luma Caroline dos. **Determinação de cafeína, paracetamol e ibuprofeno para identificar atividade antrópica no Rio Iguaçu.** 2015. Trabalho de Conclusão de Curso. Universidade Tecnológica Federal do Paraná.

SANTOS-SILVA, Thais G.; MONTAGNER, Cassiana C.; MARTINEZ, Claudia BR. Evaluation of caffeine effects on biochemical and genotoxic biomarkers in the neotropical freshwater teleost *Prochilodus lineatus*. **Environmental toxicology and pharmacology**, v. 58, p. 237-242, 2018.

SAWYNOK, Jana. Methylxanthines and pain. **Methylxanthines**, p. 311-329, 2011.

SINGH, Virendra et al. graphene based materials: past, present and future. **Progress in materials science**, v. 56, n. 8, p. 1178-1271, 2011.

SNOW, Daniel D. et al. Detection, occurrence, and fate of emerging contaminants in agricultural environments (2019). **Water Environment Research**, v. 91, n. 10, p. 1103-1113, 2019.

SODRÉ, Fernando F.; LOCATELLI, Marco Antonio F.; JARDIM, Wilson F. Occurrence of emerging contaminants in Brazilian drinking waters: a sewage-to-tap issue. **Water, Air, and Soil Pollution**, v. 206, n. 1, p. 57-67, 2010.

SOLER, MAG; PATERNO, L. Nanomateriais magnéticos. **LEITE, F.; FERREIRA, M. e JR, ONO (Ed.). Nanociência e Nanotecnologia: Aplicações, Princípios e Nanoestruturas.** São Paulo: Elsevier, v. 1, p. 175-221, 2015.

SOLER, Maria AG et al. Aging investigation of cobalt ferrite nanoparticles in low pH magnetic fluid. **Langmuir**, v. 23, n. 19, p. 9611-9617, 2007.

STAVRIC, B. et al. Variability in caffeine consumption from coffee and tea: possible significance for epidemiological studies. **Food and chemical toxicology**, v. 26, n. 2, p. 111-118, 1988.

SU, Yuezeng et al. Low-temperature synthesis of nitrogen/sulfur co-doped three-dimensional graphene frameworks as efficient metal-free electrocatalyst for oxygen reduction reaction. **Carbon**, v. 62, p. 296-301, 2013.

SUN, Haiyan; XU, Zhen; GAO, Chao. Multifunctional, ultra-flyweight, synergistically assembled carbon aerogels. **Advanced materials**, v. 25, n. 18, p. 2554-2560, 2013.

TANG, Bo et al. Influence from defects of three-dimensional graphene network on photocatalytic performance of composite photocatalyst. **Composites Science and Technology**, v. 150, p. 54-64, 2017.

TFOUNI, Silvia Amelia Verdiani et al. Caffeine in teas: levels, transference to infusion and estimated intake. **Food Science and Technology**, v. 38, p. 661-666, 2018.

UBILLUS, Manuel Alejandro Ramirez. **Óxido de grafeno magnético para degradação de cafeína por processo Fenton heterogêneo**. 2020.

UNESCO. The United Nations World Water Development Report 2018 - Natura Based-Solutions for Water [Internet]. 2018.

UNESCO. The United Nations World Water Development Report 2019 - Leaving No One Behind [Internet]. 2019.

VAZQUEZ-ROIG, Pablo et al. Assessment of the occurrence and distribution of pharmaceuticals in a Mediterranean wetland (L'Albufera, Valencia, Spain) by LC-MS/MS. **Analytical and bioanalytical chemistry**, v. 400, n. 5, p. 1287-1301, 2011.

VELOSO, Tiago André dos Santos. **Degradação de Compostos Farmacéuticos com Recurso a Nanofotocatalisadores de POM e grafeno**. 2016. Tese de Doutorado.

WANG, Hou et al. Three dimensional graphene based materials: Synthesis and applications from energy storage and conversion to electrochemical sensor and environmental remediation. **Advances in colloid and interface science**, v. 221, p. 41-59, 2015.

WILKINSON, John et al. Occurrence, fate and transformation of emerging contaminants in water: An overarching review of the field. **Environmental Pollution**, v. 231, p. 954-970, 2017.

WU, Tao et al. Three-dimensional graphene-based aerogels prepared by a self-assembly process and its excellent catalytic and absorbing performance. **Journal of Materials Chemistry A**, v. 1, n. 26, p. 7612-7621, 2013.

WU, Z. S.; YANG, S.; SUN, Y.; PARVEZ, K.; FENG, X.; MÜLLEN, K. 3D nitrogen-doped graphene aerogel-supported Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles as efficient electrocatalysts for the oxygen reduction reaction. *Journal of the American Chemical Society*, v. 134, n. 22, p. 9082-9085, 2012.

XU, Yuxi; SHI, Gaoquan. Assembly of chemically modified graphene: methods and applications. *Journal of Materials Chemistry*, v. 21, n. 10, p. 3311-3323, 2011.

ZANG, Jianfeng et al. Multifunctionality and control of the crumpling and unfolding of large-area graphene. ***Nature materials***, v. 12, n. 4, p. 321-325, 2013.

ZHOU, Li-Jun et al. Tissue concentrations, trophic transfer and human risks of antibiotics in freshwater food web in Lake Taihu, China. ***Ecotoxicology and environmental safety***, v. 197, p. 110626, 2020.