



UNIVERSIDADE FEDERAL DE PERNAMBUCO
CENTRO DE TECNOLOGIA E GEOCIÊNCIAS
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
CURSO DE ENGENHARIA QUÍMICA

ÁGATA RODRIGUES DEODATO FERREIRA

**ESTUDO DA DEGRADAÇÃO DO PROPRANOLOL POR PROCESSO OXIDATIVO
AVANÇADO CATALISADO POR ÓXIDO DE GRAFENO MAGNÉTICO (OG-Fe₃O₄)**

Recife

2024

ÁGATA RODRIGUES DEODATO FERREIRA

**ESTUDO DA DEGRADAÇÃO DO PROPRANOLOL POR PROCESSO OXIDATIVO
AVANÇADO CATALISADO POR ÓXIDO DE GRAFENO MAGNÉTICO (OG-Fe₃O₄)**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado à
Coordenação do Curso de Graduação em
Engenharia Química da Universidade Federal
de Pernambuco, como requisito parcial à
obtenção do título de Engenheiro Químico.

Orientador: Prof. Dr. Maurício Alves da Motta Sobrinho

Co-orientadora: M.e. Maryne Patrícia da Silva

Recife

2024

ÁGATA RODRIGUES DEODATO FERREIRA

**ESTUDO DA DEGRADAÇÃO DO PROPRANOLOL POR PROCESSO OXIDATIVO
AVANÇADO CATALISADO POR ÓXIDO DE GRAFENO MAGNÉTICO (OG-Fe₃O₄)**

Trabalho de conclusão de curso apresentado à
Coordenação do curso de Graduação em
Engenharia Química da Universidade Federal
de Pernambuco, como requisito parcial para
obtenção do título de Bacharel em Engenharia
Química.

Aprovado em: 27/09/2024.

BANCA EXAMINADORA

Prof^o. Dr. Maurício Alves da Motta Sobrinho (Orientador)
Universidade Federal de Pernambuco

Prof^o. Dr. Daniella Carla Napoleão (Examinador Interno)
Universidade Federal de Pernambuco

M.e. Joana Eliza de Santana (Examinador Interno)
Universidade Federal de Pernambuco

Ficha de identificação da obra elaborada pelo autor,
através do programa de geração automática do SIB/UFPE

Ferreira, Ágata Rodrigues Deodato.

Estudo da degradação do propranolol por processo oxidativo avançado catalisado por óxido de grafeno magnético (OG-Fe₃O₄) / Ágata Rodrigues Deodato Ferreira. - Recife, 2024.

49 p. : il., tab.

Orientador(a): Maurício Alves da Motta Sobrinho

Coorientador(a): Maryne Patrícia da Silva

Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação) - Universidade Federal de Pernambuco, Centro de Tecnologia e Geociências, Engenharia Química - Bacharelado, 2024.

Inclui referências.

1. adsorção. 2. compostos farmacêuticos ativos. 3. fotocatalise heterogênea. 4. óxido de grafeno. 5. magnetita. 6. propranolol. I. Sobrinho, Maurício Alves da Motta. (Orientação). II. Silva, Maryne Patrícia da. (Coorientação). IV. Título.

660 CDD (22.ed.)

Dedico este trabalho aos meus pais, a quem
amo com cada átomo do meu ser, por não
medirem esforços para que eu chegasse até
aqui.

AGRADECIMENTOS

Aos meus pais, Alcione e João Alberto, por todo amor, suporte e incentivo durante a minha jornada da graduação e da vida como um todo. Agradeço pela educação e carinho que foram fundamentais para a minha formação como ser humano.

Aos meus irmãos, Artur e Heitor, por serem fonte de felicidade e admiração. Por vocês procuro ser melhor todos os dias.

Ao meu orientador, Prof. Dr Maurício Motta, pela oportunidade. À minha co-orientadora, M.e. Maryne Silva, pela paciência, esforço, apoio e ensinamentos durante a jornada. À Tiago Fraga, pela oportunidade e apoio.

A todos os meus amigos do DEQ, em especial Rafael Barbosa, Fernanda Melo, Elydiane Moraes, Ellen Dikauá e Gabriel Eliseu, por todas as sessões de estudo, desabafo e de descontração juntos ao longo desses anos. Ter vocês por perto fez a graduação mais leve.

À UFPE, pela oportunidade de realizar o curso.

A todos que fizeram parte da minha jornada até aqui.

RESUMO

O avanço da indústria farmacêutica reflete em preocupações ambientais, especialmente pela contaminação de corpos hídricos por compostos farmacêuticos ativos (CFAs). Métodos convencionais de tratamento de efluentes são pouco eficazes na remoção de compostos orgânicos em baixas concentrações, destacando a adsorção como uma alternativa de fácil manuseio e custo-benefício. No entanto, a adsorção não degrada os CFAs, podendo gerar poluição secundária, o que trouxe destaque para o estudo de Processos Oxidativos Avançados (POAs), como o processo Fenton e suas variantes. Recentemente, o óxido de grafeno (OG) combinado com nanomateriais de ferro tem se mostrado promissor para a degradação de poluentes, devido à sua alta eficiência catalítica e facilidade de separação por campos magnéticos. Diante deste contexto, este trabalho analisou a degradação do propranolol a partir do emprego de nanocatalisador de OG funcionalizado com magnetita (Fe_3O_4). O óxido de grafeno foi sintetizado utilizando o método de Hummers modificado e sua funcionalização foi realizada a partir da co-precipitação de nanopartículas de Fe_3O_4 na presença do OG. A caracterização do material sintetizado foi feita através de análises de microscopia eletrônica de varredura (MEV), espectroscopia de energia dispersiva de raios-X (EDS), espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS), espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), difração de raios-X (DRX), pH de ponto de carga zero e curvas de histerese. Dois planejamentos fatoriais, 2^3 com ponto central e 2^2 com ponto central, foram realizados para determinar as melhores condições para a condução dos estudos de degradação. Os dados de ambos os planejamentos foram tratados no software STATISTICA 12, onde foi visto inicialmente que as três variáveis eram significativas e, posteriormente, que a variável mais relevante para o processo foi o material desenvolvido. Foram avaliadas as cinéticas de adsorção e fotodegradação, onde foi visto que o esquema proposto foi capaz de degradar completamente o contaminante em 120 min. Os dados experimentais se ajustaram melhor aos modelos de pseudo-segunda ordem e Chan e Chu para as cinéticas de adsorção e fotodegradação, respectivamente. Por último, foi realizado um estudo comparativo entre o processo proposto neste trabalho e três outros sistemas, sendo eles: fotólise por UV-C e foto-Fenton utilizando as fontes de radiação LED e UV-A. Neste estudo, foi verificado que o esquema proposto por este trabalho apresentou melhor eficiência de remoção. Sendo assim, pode-se concluir que o material desenvolvido neste trabalho apresentou um bom desempenho no processo de remoção e degradação do contaminante analisado, mostrando-se uma alternativa promissora aos métodos convencionais.

Palavras-chave: adsorção; compostos farmacêuticos ativos; fotocatalise heterogênea; óxido de grafeno; magnetita; propranolol.

ABSTRACT

The advancement of the pharmaceutical industry reflects environmental concerns, especially the contamination of water bodies by pharmaceutically active compounds (PhACs). Conventional effluent treatment methods are ineffective in removing organic compounds in low concentrations, highlighting adsorption as an easy-to-handle and cost-effective alternative. However, adsorption does not degrade PhACs and can generate secondary pollution, which has highlighted the study of Advanced Oxidative Processes (AOPs), such as the Fenton process and its variants. Recently, graphene oxide (GO) combined with iron nanomaterials has shown promise for the degradation of pollutants, due to its high catalytic efficiency and ease of separation by magnetic fields. In this context, this work analyzed the degradation of Propranolol using a GO nanocatalyst functionalized with magnetite (Fe_3O_4). Graphene oxide was synthesized using the modified Hummers method and its functionalization was carried out through the co-precipitation of Fe_3O_4 nanoparticles in the presence of GO. The characterization of the synthesized material was carried out through scanning electron microscopy (SEM), energy dispersive X-ray spectroscopy (EDS), X-ray excited photoelectron spectroscopy (XPS), Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), X-ray diffraction (XRD), point of zero charge (PZC) and hysteresis curves. Two factorial designs, 2^3 with a central point and 2^2 with a central point, were carried out to determine the best conditions for conducting the degradation studies. The data from both plans were processed in the STATISTICA 12 software, where it was initially seen that the three variables were significant and, subsequently, that the most relevant variable for the process was the material developed. The adsorption and photodegradation kinetics were evaluated, where it was seen that the proposed scheme was capable of completely degrading the contaminant in 120 min. The experimental data fit best to the pseudo-second order and Chan and Chu models for the adsorption and photodegradation kinetics, respectively. Finally, a comparative study was carried out between the process proposed in this work and three other systems, namely: UV-C photolysis and photo-Fenton using LED and UV-A as radiation sources. In this study, it was verified that the scheme proposed by this work presented better removal efficiency. Therefore, it can be concluded that the material developed in this work showed good effectiveness in removing the contaminant analyzed, proving to be relevant for more in-depth studies.

Keywords: adsorption; pharmaceutically active compounds; heterogeneous photocatalysis; graphene oxide; magnetite; propranolol.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 – Rotas de entrada de fármacos em ambientes aquáticos	17
Figura 2 - Estrutura molecular do propranolol	19
Figura 3 – Estrutura do Óxido de grafeno	23
Figura 4 – Estrutura cristalina da magnetita	24
Figura 5 – Representação do modelo de reator UV-C utilizado nos estudos cinéticos de fotodegradação.	31
Figura 6 – Imagens de MEV para a Fe_3O_4 (a) , o OG (b) e o OG- Fe_3O_4 (c) ampliadas 2000 vezes	33
Figura 7 – Padrão de energia dispersiva de raios X do OG- Fe_3O_4 (a) , (b-d) mapeamento elementar dos elementos O, Fe e C, respectivamente.	34
Figura 8 – Espectros de fotoelétrons de raios-X para o OG- Fe_3O_4	35
Figura 9 – Espectro de infravermelho (a) e difratogramas de raios-X (b) para a Fe_3O_4 e OG- Fe_3O_4	36
Figura 10 – pH_{PCZ} do OG- Fe_3O_4	37
Figura 11 – Curvas de histerese para a Fe_3O_4 (a) e OG- Fe_3O_4 (b)	38
Figura 12 – Gráfico de cubo gerado para análise de efeito do planejamento fatorial 2^3 com ponto central.	39
Figura 13 – Gráficos de superfície de resposta para a percentagem de degradação do Propranolol (% Rem) para $[\text{H}_2\text{O}_2]$ versus pH em planejamento fatorial 2^3 com ponto central (a) e mOG- Fe_3O_4 versus pH em planejamento fatorial otimizado 2^2 com ponto central (b)	41
Figura 14 – Gráfico da concentração final de propranolol e capacidade adsortiva <i>versus</i> tempo para processo de adsorção (a) e avaliação da fotodegradação do propranolol <i>versus</i> tempo para processo de fotodegradação (b)	41
Figura 15 – Remoção do propranolol por diferentes processos	43

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Valores de acordo com cada nível estudado das variáveis do planejamento fatorial 2^3 com ponto central	29
Tabela 2 – Valores de acordo com cada nível estudado das variáveis do planejamento fatorial 2^2 com ponto central	30
Tabela 3 – Estimativa dos efeitos principais e de interação do planejamento fatorial 2^3	38
Tabela 4 – Estimativa dos efeitos principais e de interação do planejamento fatorial 2^2 com ponto central.	40
Tabela 5 -Parâmetros cinéticos e estatísticos para o processo de adsorção do propranolol pelo OG- Fe_3O_4 .	42
Tabela 6 - Parâmetros cinéticos e estatísticos para o processo de fotodegradação do propranolol pelo OG- Fe_3O_4 .	42

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

CFA	Compostos farmacêuticos ativos
CE	Contaminantes emergentes
DRX	Difração de raios X
e ⁻	Elétrons
EDS	Espectroscopia de energia dispersiva por raios X
Fe ₃ O ₄	Magnetita
FTIR	Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier
h ⁺	Íons de hidrogênio
H ₂ O ₂	Peróxido de hidrogênio
MEV	Microscopia eletrônico de varredura
O ₃	Ozônio
OG-Fe ₃ O ₄	Óxido de grafeno funcionalizado com óxido de ferro
OG	Óxido de grafeno
•OH	Radicais hidroxila
pH	Potencial hidrogeniônico
pH _{PCZ}	pH de ponto de carga zero
pK _a	Constante de dissociação ácida
POA	Processos oxidativos avançados
PPO	Pseudo-primeira ordem
PRO	Propranolol
PSO	Pseudo-segunda ordem
TiO ₂	Dióxido de titânio
UV	Ultravioleta
Vis	Visível
XPS	Espectroscopia de fotoelétrons de raios X

LISTA DE SÍMBOLOS

A	Absorbância	adimensional
Å	Angstrom	
C	Concentração	mg.L ⁻¹
C ₀	Concentração inicial	mg.L ⁻¹
q _t	Capacidade adsortiva	m.g ⁻¹
q _e	Capacidade adsortiva no equilíbrio	m.g ⁻¹
k _{PO}	Constante de velocidade aparente de primeira ordem	min ⁻¹
k _{SO}	Constante de velocidade aparente de segunda ordem	L.mg ⁻¹ min ⁻¹
t	Tempo	min
V	Volume	L
1/σ	Capacidade oxidativa máxima do processo para o modelo cinético de Chan e Chu (2003)	adimensional
1/ρ	Taxa de remoção de fármacos para o modelo cinético de Chan e Chu (2003)	min ⁻¹
λ	Comprimento de onda	nm

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	14
2. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	17
2.1. COMPOSTOS FARMACÊUTICOS ATIVOS EM CORPOS HÍDRICOS	18
2.2. MÉTODOS DE REMOÇÃO E DEGRADAÇÃO DE CONTAMINANTES	19
2.2.1. Adsorção	19
2.2.2. Processos oxidativos avançados (POA)	20
2.3. NANOMATERIAIS	22
2.3.1. Grafeno, óxido de grafeno e magnetita	23
2.4. ESTUDO CINÉTICO	24
3. METODOLOGIA	27
3.1. SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DO ÓXIDO DE GRAFENO E OG-Fe ₃ O ₄	27
3.1.1. Síntese do óxido de grafeno	27
3.1.2. Funcionalização do Óxido de Grafeno com Fe₃O₄	27
3.1.3. Caracterização dos nanomateriais	28
3.2. ESTUDO DE DEGRADAÇÃO DO PROPRANOLOL USANDO OG-Fe ₃ O ₄	29
3.2.1. Planejamento fatorial 2³ e 2²	29
3.2.2. Estudo cinético de adsorção e fotodegradação	31
3.2.3. Estudo comparativo	32
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	33
4.1. CARACTERIZAÇÃO DO ÓXIDO DE GRAFENO FUNCIONALIZADO COM ÓXIDO DE FERRO	33
4.2. PLANEJAMENTO FATORIAL 2 ³ e 2 ²	38
4.3. CINÉTICA DE ADSORÇÃO E FOTODEGRADAÇÃO	41
4.4. ESTUDO COMPARATIVO DE PROCESSOS	42
5. CONCLUSÃO	44

1. INTRODUÇÃO

Atualmente a indústria farmacêutica se destaca como um agente crucial para a qualidade de vida humana, ocupando uma posição de destaque entre os maiores ramos industriais do planeta. Em paralelo, o crescimento dessa indústria traz como maior preocupação seu impacto ambiental e na saúde humana. A contaminação de corpos hídricos por compostos farmacêuticos ativos (CFAs) se apresenta como uma problemática, uma vez que processos convencionais de tratamento de efluentes domésticos não tem eficiência comprovada na remoção de compostos orgânicos de baixa concentração, fora dos limites convencionais (Sbardella *et al.*, 2020; Xie; Dai; Chen, 2020).

Dentre os métodos mais utilizados para a remoção de poluentes no meio aquático, a adsorção se apresenta como uma das principais alternativas, devido à sua eficiência para remoção de poluentes orgânicos, fácil manuseio e bom custo benefício (Sukmana *et al.*, 2021). No entanto, apesar de promissor, o tratamento somente por adsorção não revela total eficácia na remoção de CFAs por não possuir poder de degradação ativa dos compostos, sendo uma forma de tratamento que concentra os poluentes em uma fase diferente, exigindo posteriormente um processo de dessorção que gera poluição secundária (Lee *et al.*, 2024).

Frente a necessidade de desenvolvimento de novos métodos de tratamento para a degradação de poluentes de baixo teor orgânico, os processos oxidativos avançados (POA) passaram a ser estudados. Por ter características favoráveis a uma operação simples, como ocorrência em temperatura e pressão ambiente, e vantagens frente à adsorção, como taxa de reação de oxidação elevada, estudos com POA ganharam cada vez mais força nos últimos anos. O princípio da reação é dado pela geração *in situ* de agentes oxidantes, como $\bullet\text{OH}$, $\text{Cl}\bullet$, $\text{SO}_4^{\bullet-}$, em concentração suficiente para degradar os poluentes presentes nos efluentes (Ma *et al.*, 2021; Honarmandrad *et al.*, 2023).

Dentre os POAs mais utilizados, pode-se destacar a reação de Fenton, que envolve a oxidação do ferro pelo peróxido de hidrogênio (H_2O_2) com a produção simultânea de um radical hidroxila ($\text{HO}\bullet$). (Xu; Wu; Zhou, 2020). O processo Fenton é assertivo contra poluentes químicos devido aos seus dois principais constituintes: o ferro, um elemento abundante e não tóxico, e o H_2O_2 , que não é agressivo ambientalmente. Nos processos homogêneos de Fenton são ressaltadas algumas desvantagens, como a formação de lodo de ferro pela precipitação de hidróxido de ferro e a dificuldade de manutenção da faixa ideal de pH (Wang *et al.*, 2023). Para sanar alguns desses problemas, pode-se trabalhar com processos heterogêneos de Fenton na presença de radiação. O chamado processo foto-Fenton heterogêneo mitiga significativamente

os problemas, pois nele os íons de ferro se apresentam de forma suportada em matrizes sólidas, como óxido de grafeno. Dessa forma, a produção de $\bullet\text{OH}$ é catalisada na superfície do material-suporte, evitando coagulação e complexação devido a variação de pH. (Ma *et al.*, 2021; Ribeiro; Nunes, 2021)

Os nanomateriais de carbono são estruturas formadas a partir de um arranjo de moléculas carbonáceas que vêm sendo estudadas com afinco nos últimos anos. Em especial, os nanomateriais derivados do óxido de grafeno (OG) tem sido um forte alvo de investigação da comunidade científica devido às suas diversas propriedades desejáveis para um material a ser utilizado como suporte para um catalisador, como alta atividade química e afinidade com a água (Kornilov; Gubin, 2020). A intensificação do poder fotocatalítico do óxido de grafeno aliado a compostos baseados em óxidos metálicos vem apresentando excelentes resultados. Isso porque as cargas fotogeradas são transferidas dos semicondutores metálicos para a superfície do grafeno, facilitando a separação dos pares elétron-lacuna e gerando radicais $\bullet\text{OH}$. Ademais, há uma potencialização na degradação do contaminante devido à adsorção de suas moléculas na superfície do grafeno através da interação π - π , estabelecida entre a estrutura hexagonal carbonácea das nanofolhas de óxido de grafeno (OG) e a conjugação π dos poluentes orgânicos (da Silva *et al.*, 2020).

A magnetita é um dos óxidos mais abundantes na natureza e possui fórmula química Fe_3O_4 . Quando nanoestruturada, a magnetita pode passar a apresentar uma propriedade magnética denominada superparamagnetismo que confere a habilidade de reação a campos magnéticos externos, facilitando a separação e tornando-a instrumento de interesse para diversas aplicações, incluindo catálise e degradação de poluentes (Samrot *et al.*, 2021; Niculescu *et al.*, 2022). Óxidos de ferro já tem sua relevância consolidada por serem largamente utilizados para funcionalização de OG, pois apresentam outras vantagens, como baixa toxicidade e preço, biocompatibilidade e alta durabilidade (Yew *et al.*, 2020; Trifoi *et al.*, 2023).

Neste contexto, o presente trabalho tem como objetivo geral sintetizar um nanomaterial à base de óxido de grafeno funcionalizado com Fe_3O_4 e avaliar seu desempenho como fotocatalisador na degradação do fármaco propranolol via reação de foto-Fenton-like.

Tendo ainda como objetivos específicos:

- Sintetizar o óxido de grafite a partir do Método de Hummers modificado, realizando sua exfoliação para a obtenção do óxido de grafeno;
- Executar o processo de funcionalização do OG com as nanopartículas de Fe_3O_4 ;
- Realizar a caracterização do OG- Fe_3O_4 ;

- Estudar as condições de trabalho a partir de planejamento fatorial 2^3 ;
- Analisar a cinética de adsorção e fotodegradação do OG- Fe_3O_4 ;
- Conduzir estudo comparativo de outros processos de degradação do propranolol.

produzidos naturalmente e afetando toda a sua cadeia, desde a síntese até a excreção (Rodrigues *et al.*, 2019). Além disso, a ausência de uma legislação que determine os limites máximos de concentração destes compostos para lançamento em corpos hídricos e a ineficiência dos sistemas de tratamento de efluentes existentes fortalecem a urgência do assunto (Escher *et al.*, 2019).

Nesta seção será apresentado o fármaco de interesse para este trabalho, bem como será discutido o seu impacto no meio ambiente e estratégias de tratamento utilizadas atualmente. Em sequência, serão abordados os métodos de tratamento propostos, incluindo fundamentos e definições de processos oxidativos avançados (POA) e adsorção. Finalmente, será realizada uma discussão acerca do material desenvolvido e seu potencial na remoção dos compostos farmacêuticos ativos (CFAs).

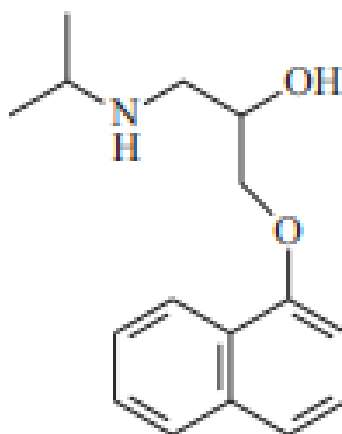
2.1. COMPOSTOS FARMACÊUTICOS ATIVOS EM CORPOS HÍDRICOS

Os bloqueadores dos receptores β -adrenérgicos (β -bloqueadores) são um tipo de fármaco cuja principal aplicação é no tratamento de doenças cardiovasculares, variando em tipo e quantidade em diferentes países. Na vida aquática, esse tipo de fármaco tem impacto principalmente no que diz respeito à reprodução dos organismos, podendo interromper os níveis de testosterona e diminuir a fecundidade (Yi *et al.*, 2020).

Zhang, Zhao e Fent (2020) demonstraram que no período compreendido entre 2009 e 2018, os estudos acerca da presença de CFAs no meio ambiente e sua ecotoxicidade praticamente triplicaram se comparado com os 10 anos anteriores, confirmando a crescente na conscientização e preocupação com as consequências da poluição ambiental. No estudo, foi visto que, dentre as produções analisadas, os compostos β -bloqueadores foram apontados com maior incidência de detecção em corpos d'água, sendo atenolol, metoprolol e propranolol os mais frequentemente analisados.

O propranolol (PRO) quimicamente denominado por RS-(1-(isopropilamino)-3-(naftalen-1-iloxi)propan-2-ol), é um β -bloqueador não seletivo simpatolítico, largamente aplicado no tratamento de doenças cardiovasculares. Este medicamento possui pKa igual a 9,42, solubilidade em água de 61,7 mg/L e um percentual de excreção em urina de 1-4%. (Yi *et al.*, 2020). A Figura 2 demonstra a estrutura química do Propranolol.

Figura 2 - Estrutura molecular do propranolol



Fonte: Romero *et al.* (2010)

2.2. MÉTODOS DE REMOÇÃO E DEGRADAÇÃO DE CONTAMINANTES

2.2.1. Adsorção

A adsorção consiste em um processo de transferência de massa no qual solutos gasosos ou líquidos (adsorvato) se acumulam na superfície de um sólido (adsorvente) (Rashid *et al.*, 2021). O processo tem recebido bastante atenção da comunidade acadêmica por apresentar vantagens como facilidade de operação, alta eficiência e ampla aplicabilidade no controle da poluição hídrica (Crini *et al.*, 2018).

No geral, o fenômeno da adsorção pode ocorrer de duas formas: fisissorção e quimissorção. No primeiro caso, a interação entre o adsorvato e o adsorvente se dá devido a forças de atração de Van der Waals, enquanto no segundo caso ocorre a troca de elétrons e estabelecimento de ligações químicas entre o adsorvato e o adsorvente. (Possebon; Vieira, 2021)

Segundo Sukmana *et al.* (2021), o processo de adsorção ocorre em quatro mecanismos principais: transferência do contaminante, difusão, transporte interno e adsorção. Na primeira etapa, a solução tem as moléculas contaminantes transferidas para a camada limite do adsorvente. Em seguida, há a difusão das moléculas da camada limite para a superfície externa do adsorvente. Posteriormente, há a movimentação das moléculas contaminantes da superfície externa para os sítios ativos dentro dos poros do adsorvente onde, finalmente, ocorre a adsorção do poluente na fase sólida.

O processo de adsorção tem seu desempenho medido a partir da eficiência de remoção do contaminante. A capacidade adsorptiva de um material está relacionada com as propriedades de sua própria superfície, como área superficial específica, sítios ativos disponíveis e afinidade com os contaminantes (Madima *et al.*, 2020). Para determinar matematicamente a capacidade de adsorção de um material, toma-se a diferença entre a concentração inicial e a final do sistema poluído, conforme demonstrado na Equação 1.

$$q_t = \frac{(C_0 - C_f) \cdot V}{m} \quad (1)$$

Em que: q ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$) é a quantidade de adsorvato adsorvida pelo adsorvente, C_0 ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$) é a concentração inicial da solução contendo o adsorvato, C ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$) é a concentração final da solução contendo o adsorvato, m (mg) é massa de adsorvente adicionada ao processo e V (L) o volume da solução.

2.2.2. Processos oxidativos avançados (POA)

Processos oxidativos avançados (POA) são métodos de oxidação em meio aquoso que passaram a ser investigados com mais afinco por volta da década de 1970. A partir de 1980 passaram a ser empregados no tratamento de água e efluentes, sendo hoje bem estabelecidos no ambiente de técnicas de tratamento avançadas para vários tipos de contaminantes (Macías-Quiroga *et al.*, 2021).

A ação dos POA se baseia na geração de radicais reativos, majoritariamente hidroxilas ($\bullet\text{OH}$), para a degradação de contaminantes orgânicos em uma solução aquosa. Convencionalmente, a geração dos radicais é iniciada a partir da adição de um composto denominado precursor, como H_2O_2 e ozônio (O_3) ao meio reacional. O processo é ativado através de diferentes rotas, que incluem processos Fenton, fotólise ultravioleta e oxidação eletroquímica (Capodaglio, 2020; Feijoo *et al.*, 2023).

A eficácia dos ($\bullet\text{OH}$) ocorre devido à sua rápida e não seletiva reação com uma ampla gama de compostos orgânicos ricos em elétrons. Tem potencial de oxidação de 2,80V, indicando uma taxa mais rápida de oxidação, se comparado com oxidações convencionais. A partir da geração dos radicais hidroxilas, a oxidação pode se dar através das vias: transferência de elétrons, abstração de hidrogênio e combinação radicalar (Mayyahi; Al-Asadi, 2018;

Capodaglio, 2020). O mecanismo para cada uma das vias citadas pode ser descrito a partir das Equações 2, 3 e 4.



Os POA podem ainda ser classificados como sendo heterogêneos ou homogêneos e de acordo com a forma de geração dos radicais: químicos, eletroquímicos ou fotoquímicos. Atualmente, técnicas de tratamento de efluentes avançadas são empregadas utilizando métodos diferentes de POA. A maioria desses métodos é baseado na união de três componentes principais: um agente oxidante forte, como O_3 , com um catalisador, como Fe_3O_4 ou TiO_2 , e uma fonte de radiação, como ultra-violeta (UV) (Mayyahi; Al-Asadi; 2018; Rayaroth *et al.*, 2021).

“Reação de Fenton” é o nome que é dado ao processo de formação de radicais de hidroxila a partir da combinação de íons ferrosos ($Fe(II)$) e H_2O_2 . Os processos de Fenton podem ser conduzidos de duas formas principais, sendo elas: através do uso de catalisadores homogêneos, nos quais os íons de ferro e o peróxido são utilizados para geração de radicais em única fase; e os heterogêneos, em que há a ação de um catalisador sólido, como Fe_2O_3 ou Fe_3O_4 (Xu; Wu; Zhou, 2020).

Nos processos de Fenton homogêneos, os íons de ferro têm uma ação como catalisador, tendo sua atividade catalítica ótima em pH baixo, com faixa indicada de 2,5 – 3,5. Essa estrita faixa se apresenta como uma dificuldade para a aplicação em processos *in situ*, que nem sempre contam com um bom controle deste parâmetro (Ribeiro; Nunes, 2021; Zhang, 2020). Frente aos homogêneos, os processos heterogêneos apresentam maiores vantagens devido à alta reatividade, maior faixa de trabalho de pH, custo relativamente acessível, boa estabilidade com pouca lixiviação de ferro e facilidade de separação. Em processos heterogêneos, há a decomposição do H_2O_2 na superfície, evitando a lixiviação e precipitação de hidróxidos de ferro. Pelo fato de o catalisador estar suportado em matriz sólida, o processo de recuperação e reutilização do material é favorecido (Zhang, 2020; Scaria; Gopinath; Nidheesh, 2021).

Em união aos processos de Fenton (ou outros processos oxidativos), os radicais hidroxila podem ser ativados nos sistemas através de fótons. Ao serem excitadas pela fonte de radiação ($h\nu$), as partículas de Fe_3O_4 provocam a presença de "buracos" positivos (h^+) na banda de valência, com capacidade oxidante, e elétrons na banda de condução com capacidade

redutora. Na superfície do catalisador, esses "buracos" e elétrons podem reagir com HO^- , H_2O e $\text{O}_2^{\bullet-}$, resultando na formação de radicais hidroxila ($\bullet\text{OH}$) (Xu; Wu; Zhou, 2020; Zhang, 2020).

Para quantificar a eficiência do processo de degradação utilizado, é válida a utilização da Equação 5.

$$\% \text{ remoção} = \frac{C_0 - C}{C_0} \times 100\% \quad (5)$$

Onde, C_0 (mg.L^{-1}) é a concentração inicial da solução contendo o contaminante e C (mg.L^{-1}) é a concentração final da solução após o tratamento.

Ainda assim, é viável modificar as reações de Fenton para obter uma melhor performance na degradação de componentes. O sistema foto-Fenton, adotado neste trabalho, utilizou a radiação UV aliada ao catalisador. Neste processo, há a redução de Fe^{3+} em Fe^{2+} , o que aumenta a concentração do íon ferroso disponível para a reação de Fenton e, consequentemente, a produção de radicais $\bullet\text{OH}$.

2.3. NANOMATERIAIS

Na escala métrica, o prefixo “nano” é atribuído a tudo que tem uma dimensão compreendida entre 1 nm e 100 nm (10^{-9} m). Nanotecnologia, portanto, é conjunto de atividades que engloba o processo de desenvolvimento, síntese e manipulação do tamanho e formato de materiais em escala nanométrica (Kolahalam *et al.*, 2019). A pequena dimensão das nanopartículas traz a elas, como vantagem, uma maior área superficial ao comparar com as mesmas partículas em maior tamanho. Como consequência, se tem maior reatividade e a possibilidade de atribuição de diversas novas propriedades desses materiais, além de manipulação das propriedades já existentes (Salem *et al.*, 2023). Assim, nanomateriais tem chamado bastante atenção da comunidade científica frente à gama de possibilidades de aplicação, como eletrônica, tintas, prevenção à corrosão, cosméticos, biomedicina e meio ambiente (Dutta *et al.*, 2022).

Na esfera ambiental, os nanomateriais de carbono têm sido cada vez mais estudados frente ao seu potencial de aplicação em tratamento de efluentes. Isso se dá devido a características vantajosas, como alta área superficial, desempenho químico funcional, e baixo consumo de energia. Além disso, seu potencial como adsorventes requerem morfologias bem definidas e controláveis, com tamanho e porosidade adequados (Nasrollahzadeh *et al.*, 2021).

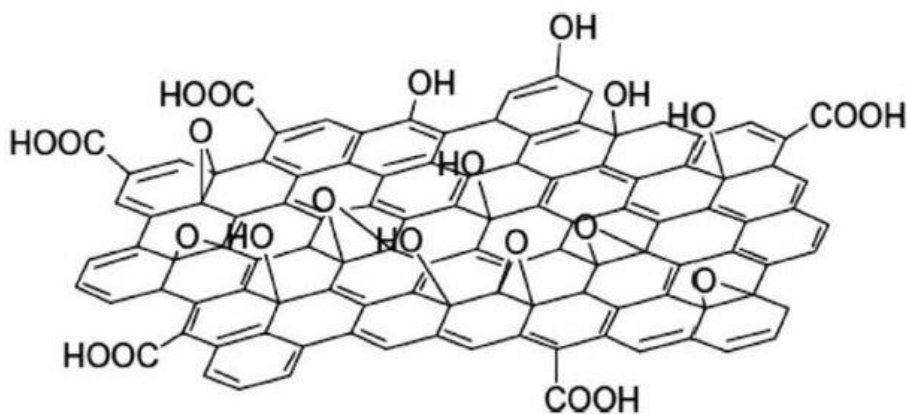
Atualmente, os nanomateriais à base de carbono têm o fulereno, grafeno e nanotubos de carbono como os principais grupos explorados. Quanto à classificação, os materiais de carbono nanoestruturados podem ser agrupados de acordo com seu tamanho, formato e dimensionalidade. Quanto à dimensionalidade, por exemplo, tem-se 0D (zero dimensional), como fulereno 0D, 1D (unidimensional), como nanotubos de carbono e nanofibras de carbono (CNF) e 2D (bidimensional), como grafeno e seus derivados de grafeno (Mohapatra *et al.*, 2023).

2.3.1. Grafeno, óxido de grafeno e magnetita

No âmbito da nanotecnologia à base de carbono, o grafeno se destaca como principal nanomaterial empregado em tratamento de efluentes. Sua estrutura consiste em uma monocamada compostas por uma estrutura hexagonal de átomos de carbono, cada um ligado covalentemente a três outros. O grafeno possui alta resistência e alta condutividade. No controle da poluição ambiental, apresenta vantagens devido à sua finura, leveza, fotoatividade, alta área superficial e estabilidade química (Liu *et al.*, 2022).

Um importante derivado do grafeno é o OG, que consiste em uma folha de grafeno ligada a um grupo funcional contendo oxigênio, como carboxilas e hidroxilas, conforme ilustrado na Figura 3. Se comparado ao grafeno em si, OG tem uma condutividade elétrica relativamente baixa. Para contornar isso, o OG é convertido em óxido de grafeno reduzido, apresentando assim melhores resultados de condutividade. Durante esse processo, ocorre a diminuição dos grupos oxigenados presentes no OG, deixando o nanomaterial resultante mais próximo da configuração original do grafeno (Fraga *et al.*, 2020).

Figura 3 – Estrutura do óxido de grafeno

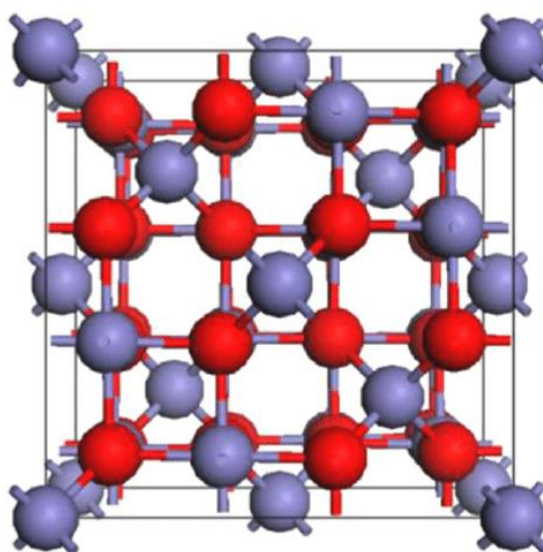


Fonte: Carmagos; Semer e Silva (2017)

Com objetivo de conferir ao OG propriedades desejáveis para uma determinada aplicação, pode-se realizar o processo de funcionalização. Esse processo consiste na inserção de compostos, geralmente metais de transição, na estrutura do óxido de grafeno. O grafeno funcionalizado já vem sendo estudado como suporte para catalisadores devido às suas propriedades, tais como alta condutividade elétrica ($\sim 200.000 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$); grande área superficial teórica ($\sim 2630 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) e alta estabilidade e durabilidade (da Silva *et al.*, 2020).

Dentre os materiais metálicos mais utilizados para funcionalização de OG para tratamento de efluentes, a magnetita se destaca. Composta pela fórmula química Fe_3O_4 , a magnetita apresenta como vantagens baixa toxicidade, preço acessível, biocompatibilidade, condutividade eletrônica e abundância natural. Além disso, a magnetita possui habilidade de interagir com campos magnéticos, o que pode favorecer o processo de recuperação do material ao final do processo (Niculescu *et al.*, 2022; Nguyen *et al.*, 2021). A estrutura cristalina da magnetita pode ser visualizada na Figura 4.

Figura 4 – Estrutura cristalina da magnetita



Fonte: NOH *et al.* (2014).

2.4. ESTUDO CINÉTICO

Os aspectos cinéticos de um processo que envolve reações químicas se fazem fundamentais para o entendimento de suas possíveis aplicações fora da academia (Benjelloun *et al.*, 2021). Assim, como ocorre em qualquer meio reacional, os processos adsortivos e oxidativos

avancados investigados neste trabalho são regidos por uma cinética controladora passível de modelagem.

Alguns dos principais modelos cinéticos empregados para análise de processos adsorptivos são o de pseudo-primeira ordem (PPO) e pseudo-segunda ordem (PSO). O modelo de PPO pode ser descrito inicialmente por uma expressão diferencial ordinária de primeira ordem proposta originalmente por Lagergren (1898), conforme Equação 6. Fazendo a integração da expressão, utilizando os limites de integral $q_t = 0$ para $t = 0$ e $q_t = q_t$ para $t = t$, obtém-se a Equação 7. Usualmente, o modelo cinético de PPO é utilizado na forma da Equação 8, de modo a determinar o melhor ajuste aos dados experimentais a partir do coeficiente de regressão linear.

$$\frac{dq}{dt} = -k_{PO}(q_e - q_t) \quad (6)$$

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_{PO}t \quad (7)$$

$$q_t = q_e(1 - e^{-k_{PO}t}) \quad (8)$$

Onde q_t (mg.g^{-1}) é a capacidade adsorptiva; q_e (mg.g^{-1}) é a capacidade de adsorção no equilíbrio; k_{PO} (min^{-1}) é a constante de velocidade aparente de primeira ordem e t (min) é o tempo.

O modelo de PSO (Ho; Mckay, 1999) pode ser expresso pela Equação 9. De forma análoga ao que foi feito para as equações de PPO, a expressão diferencial da Equação 9 pode ser integrada, obtendo a Equação 10. Neste trabalho, o modelo foi utilizado na forma descrita na Equação 11.

$$\frac{dq_t}{dt} = -k_{SO}(q_e - q_t)^2 \quad (9)$$

$$\frac{1}{(q_e - q_t)} = \frac{1}{q_e^2} + k_{SO}t \quad (10)$$

$$q_t = \frac{k_{SO}q_e^2t}{(1 + k_{SO}q_e t)} \quad (11)$$

Em que q_t (mg.g^{-1}) é a capacidade adsortiva; q_e (mg.g^{-1}) é a capacidade de adsorção no equilíbrio; k_{so} ($\text{L mg}^{-1} \text{min}^{-1}$) é a constante de velocidade de segunda ordem aparente e t (min) é o tempo.

Para os processos de degradação através de POA, comumente são empregados os modelos de PPO, PSO e o proposto por Chan e Chu (2003). Nestes modelos, são levados em conta a variação da concentração do contaminante com o tempo de contato com o catalisador. O modelo de PPO utilizado neste trabalho e proposto por Habibi e Jahanbakhshi (2011), bem como o modelo de PSO, são descritos de acordo com as Equações 12 e 13, respectivamente. O modelo de PPO apresentado por Chan e Chu (2003) é descrito pela Equação 14. Este modelo leva em conta dois parâmetros adicionais, $\frac{1}{\rho}$ e $\frac{1}{\sigma}$, que representam a capacidade oxidativa e a constante de remoção inicial do material do sistema, respectivamente. O valor destes parâmetros é obtido a partir da linearização da Equação 15.

$$\frac{C_t}{C_0} = e^{-k_{PO}t} \quad (12)$$

$$\frac{C_t}{C_0} = \frac{1}{k_{SO}C_0t + 1} \quad (13)$$

$$\frac{C_t}{C_0} = 1 - \frac{t}{(\rho + \sigma t)} \quad (14)$$

$$\frac{t}{1 - (C/C_0)} = \rho + \sigma t \quad (15)$$

Em que: C_0 (mg.L^{-1}) é a concentração inicial da solução de propranolol; C_t (mg.L^{-1}) é a concentração da solução de propranolol no tempo t ; k_{PO} (min^{-1}) é a constante de velocidade aparente de primeira ordem; k_{SO} ($\text{L.mg}^{-1}.\text{min}^{-1}$) é a constante de velocidade de segunda ordem aparente; t (min) é o tempo; $\frac{1}{k_{SO}C_0t + 1} \text{ min}^{-1}$ é a taxa de remoção inicial do propranolol e $1 - \frac{t}{(\rho + \sigma t)}$ (adimensional) é a capacidade oxidativa máxima no processo.

3. METODOLOGIA

Nessa seção serão abordadas as metodologias para os preparos dos adsorventes, assim como de suas caracterizações e dos ensaios de adsorção e POA, incluindo os detalhamentos experimentais e as quantificações do fármaco.

3.1. SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DO ÓXIDO DE GRAFENO E OG-Fe₃O₄

Esta seção será dedicada ao tratamento da metodologia experimental de síntese e caracterização do OG-Fe₃O₄ e sua aplicação como fotocatalisador na reação de foto-Fenton para a degradação do propranolol.

3.1.1. Síntese do óxido de grafeno

O OG foi sintetizado utilizando o Método de Hummers modificado (Fraga *et al.*, 2019). Inicialmente, 1g de pó de grafite (99% P.A.) foi misturado com 25mL de ácido sulfúrico (H₂SO₄, 97% P.A., Dinâmica) em um béquer até obter uma mistura homogênea, o que levou aproximadamente 10 min. A mistura foi mantida resfriada a cerca de 12°C usando um banho de gelo. Em seguida, 3g de permanganato de potássio (KMnO₄, 99% P.A., Dinâmica Química Ltda.) foram adicionados ao sistema resfriado gradualmente, a fim de evitar um brusco aumento de temperatura. Após a adição completa do KMnO₄, o banho de gelo foi removido, fazendo com que a temperatura da mistura subisse para aproximadamente 32°C. A mistura foi mantida sob agitação a 200 rpm por 6 h. Após esse período, foram adicionados 35mL de peróxido de hidrogênio (H₂O₂, 35% p/p, NEON) para finalizar a oxidação do grafite. O óxido de grafite resultante foi lavado repetidas vezes, sendo a primeira lavagem realizada com ácido clorídrico (HCl 5% P.A., Dinâmica) e as restantes com água destilada. Finalmente, o material foi submetido a ultrassom (Elma, modelo EM30H) por 4 h para realizar a esfoliação e obter o OG.

3.1.2. Funcionalização do Óxido de Grafeno com Fe₃O₄

A funcionalização do óxido de grafeno foi realizada através da co-precipitação de nanopartículas de Fe₃O₄ na presença do OG. Inicialmente, preparou-se uma solução aquosa de 100 mL de FeCl₃·6H₂O e FeSO₄·7H₂O em uma razão molar de 3:1. Em seguida, a solução contendo OG e ferro (m/m 3:1) foi mantida sob agitação a 250 rpm em temperatura ambiente

(25 ± 5.0 °C). Posteriormente, a temperatura foi aumentada para 60-70°C e o pH ajustado para 11 com hidróxido de amônio (NH_4OH , 26% P.A., Dinâmica Química Ltda). O sistema foi então isolado e mantido sob constante agitação por 6 horas. Para estabilizar o pH, foi realizada uma lavagem com etanol, seguida de sucessivas lavagens com água destilada (da Silva *et al.*, 2021; Chai *et al.*, 2017).

3.1.3. Caracterização dos nanomateriais

Para analisar a superfície do Fe_3O_4 , do OG e do OG- Fe_3O_4 , utilizou-se um microscópio eletrônico de varredura (MEV) com um microscópio confocal Tescan modelo Vega 3, com fontes de filamento de tungstênio. Com o intuito de analisar a composição elementar, a espectroscopia de raios X por energia dispersiva (EDS) foi realizada utilizando um espectrômetro EDS modelo AztecLive (Oxford). Antes das análises, todas as amostras foram metalizadas com finas camadas de ouro, através de metalizador modelo Desk V da Denton Vacuum.

Buscando determinar os grupos funcionais presentes no FeO_4 e OG- Fe_3O_4 , foi realizada espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier, a partir do uso de um espectrômetro modelo IR Prestige-21 (Shimadzu). Todas as amostras foram submetidas à emissão infravermelha através de cristal de refletância total atenuada (ATR), onde foi avaliada a faixa de $4000 - 500 \text{ cm}^{-1}$. As estruturas cristalográficas dos nanocompósitos foram examinadas por difração de raios X (DRX) utilizando um difratômetro D8 AADVANCE (Bruker) equipado com uma fonte de radiação de cobre ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$).

Para investigar a composição atômica e o estado químico dos átomos da superfície do OG- Fe_3O_4 , foi realizada espectroscopia de fotoelétrons por raios-X (XPS), através de um espectrômetro ThermoScientific modelo Alpha ($h\nu = 1486,6 \text{ eV}$).

O pH do ponto de carga zero (pH_{PCZ}) foi determinado pelo método de adição de sal. Para sua execução, 40 mL de NaNO_3 foram misturados com 0,1 g de OG- Fe_3O_4 por 24 horas. O pH da suspensão foi ajustado previamente para valores iniciais de pH 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11 e 12, usando soluções de ácido clorídrico (HCl) e hidróxido de sódio (NaOH) de $1,0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ e um pHmetro Quimis modelo Q400as (Mahmood *et al.*, 2011).

Para investigar as propriedades magnéticas do OG e OG- Fe_3O_4 , foram utilizadas curvas de histerese, obtidas a partir da utilização de magnetômetro de amostra vibratória (VSM), modelo Av 7 (Microsense).

3.2. ESTUDO DE DEGRADAÇÃO DO PROPRANOLOL USANDO OG-Fe₃O₄

Neste tópico, está descrita a metodologia utilizada nos estudos para a degradação do propranolol por OG-Fe₃O₄. Aqui, vale ressaltar que estudos realizados antes do início deste trabalho mostraram que o fármaco escolhido era persistente para fotólise sob radiação UV-C, UV-A e LED, justificando, portanto, este estudo. Primeiramente, foi realizado um planejamento fatorial 2³ com ponto central para identificar quais variáveis, entre a concentração do catalisador, o pH e a concentração de peróxido de hidrogênio (H₂O₂), influenciam na fotodegradação do fármaco. As condições de trabalho desse planejamento foram escolhidas com base em estudos preliminares realizados pelo grupo de pesquisa. Em seguida, com base na melhor condição de trabalho identificada no planejamento fatorial 2³, foi realizado um planejamento fatorial 2² com ponto central onde a área de estudo foi tomada a partir das melhores condições encontradas no planejamento 2³ com ponto central.

Com base nos resultados encontrados nos planejamentos, foram realizadas cinéticas de adsorção e fotodegradação para determinar o percentual de remoção do contaminante por cada processo proposto. Por último, foi realizado um estudo comparativo com outras fontes de possível degradação dos compostos, visando detectar o melhor método de degradação do propranolol nas condições estabelecidas no planejamento fatorial.

3.2.1. Planejamento fatorial 2³ e 2²

Foi realizado um planejamento fatorial 2³ para determinar as condições iniciais ideais para os experimentos. Este planejamento incluiu um ponto central em triplicata. Três parâmetros foram analisados: a massa do OG-Fe₃O₄, o pH inicial da solução e a concentração de peróxido de hidrogênio. Para os experimentos, foram utilizados 100 mL de uma solução de cloridrato de propranolol, com concentração inicial de 10,0 mg·L⁻¹. Os valores dos parâmetros utilizados estão dispostos na Tabela 1.

Tabela 1 – Valores de acordo com cada nível estudado das variáveis do planejamento fatorial 2³ com ponto central

Parâmetro	-	0	+
Massa de OG-Fe ₃ O ₄	1 mg	5,5 mg	10 mg
[H ₂ O ₂]	15 mg.L ⁻¹	33 mg.L ⁻¹	51 mg.L ⁻¹
pH	3	6	9

Fonte: a Autora (2024)

As escolhas dos valores dos parâmetros foram dadas com base em estudos anteriores realizados pelo grupo de pesquisa. A combinação de cada parâmetro foi realizada e os experimentos foram conduzidos aleatoriamente para evitar desvios associados a determinadas combinações de parâmetros. O sistema foi colocado em um reator UV-C, a ser detalhado a seguir, por 10 minutos. As concentrações das amostras foram medidas por espectroscopia no UV-Visível usando o modelo Thermo Fisher Scientific MODEL Genesys 10-S. A análise estatística foi realizada utilizando o software STATISTICA 12, empregando o modelo "erro puro".

Em seguida, foi realizado um planejamento fatorial 2^2 para melhorar as condições encontradas no realizado anteriormente. Este planejamento incluiu um ponto central em triplicata. Dois parâmetros foram analisados: a massa do OG-Fe₃O₄ e a concentração de peróxido de hidrogênio. Para os experimentos, o volume utilizado de solução do fármaco e sua concentração foram os mesmos empregados no primeiro planejamento: 100 mL de uma solução de cloridrato de propranolol, com concentração inicial de 10,0 mg·L⁻¹. Os valores dos parâmetros utilizados estão dispostos na Tabela 2.

Tabela 2 – Valores de acordo com cada nível estudado das variáveis do planejamento fatorial 2^2 com ponto central

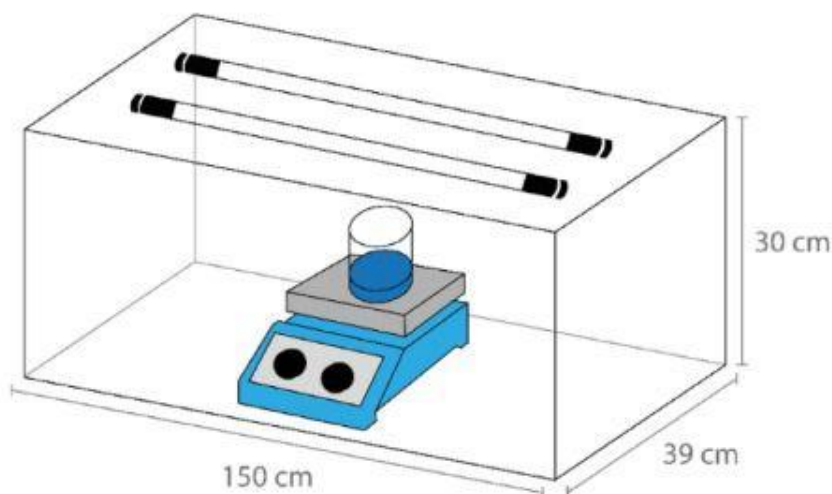
Parâmetro	-	0	+
Massa de OG-Fe ₃ O ₄	5 mg	10 mg	15 mg
[H ₂ O ₂]	35 mg/L	51 mg/L	67 mg/L

Fonte: a Autora (2024)

As escolhas dos valores dos parâmetros foram dadas a partir dos resultados obtidos no planejamento fatorial 2^3 feito inicialmente. A combinação de cada parâmetro foi realizada e os experimentos foram conduzidos aleatoriamente para evitar desvios associados a determinadas combinações de parâmetros. Os experimentos foram realizados em condições idênticas às do planejamento fatorial 2^3 .

Para a condução dos experimentos do planejamento fatorial e da cinética de fotodegradação, foi utilizado um reator de bancada equipado com duas lâmpadas UV-C (Philips, modelo TUV, 30W 1SL/25). Em seu interior, foi posicionado um agitador magnético, sobre o qual foram dispostas as placas de Petri contendo 100 mL do objeto de estudo. O modelo de reator utilizado pode ser visualizado na Figura 5.

Figura 5 – Representação do modelo de reator UV-C utilizado no planejamento fatorial e estudos cinéticos de fotodegradação.



Fonte: Da Silva *et al.* (2024).

3.2.2. Estudo cinético de adsorção e fotodegradação

O potencial de adsorção do OG-Fe₃O₄ foi analisado para determinar a porcentagem de remoção do contaminante por adsorção e fotodegradação ao final do processo. Para isso, realizou-se uma cinética de adsorção utilizando 100,0 mL de uma solução de propranolol com concentração de 10,0 mg·L⁻¹. O experimento foi conduzido sem fonte de radiação e sem H₂O₂. Inicialmente, 0,015 g de OG-Fe₃O₄ foi adicionado ao sistema com a solução de propranolol. A concentração final foi medida nos seguintes tempos: 1, 5, 7, 10, 15, 20, 30, 40 e 60 minutos. As concentrações finais foram determinadas por espectroscopia no UV-Visível (UV-Vis) e a capacidade de adsorção foi calculada utilizando a Equação 1. Os dados foram ajustados aos modelos de PPO (Equação 8) e PSO (Equação 1).

Após a cinética de adsorção e a determinação do tempo de equilíbrio, o fotocatalisador foi colocado em contato com 100,0 mL de uma solução de Propranolol (10,0 mg·L⁻¹) sem radiação pelo tempo correspondente ao tempo de equilíbrio do teste adsorativo. A concentração foi então medida e considerada como a concentração inicial para a cinética de fotodegradação. Posteriormente, foi adicionado H₂O₂ ao sistema, na concentração de 35,0 mg·L⁻¹, e o reator UV-C foi ligado. A cinética de fotodegradação foi analisada nos tempos de: 1, 5, 7, 10, 15, 20, 30, 40, 60, 90, 120 e 180 minutos, e a concentração final foi medida utilizando um espectrofotômetro. Os dados foram ajustados aos modelos de PPO conforme proposto por

Habibi e Jahanbakhshi (2011) (Equação 12), PSO (Equação 13), e ao modelo de Chan e Chu (Equação 14). Todos os experimentos foram realizados em duplicata.

3.2.3. Estudo comparativo

Para analisar a eficiência de reação de foto-Fenton frente a outros processos, foram conduzidos experimentos utilizando outras fontes de radiação, como UV-A (Taschibra TF40T-811y, 120,0 cm, 40 W, $1,72 \text{ W} \cdot \text{m}^{-2}$) e LED (Black-Decker BDT8-0900, 87,0 cm, 10,0 W, $15,60 \text{ W} \cdot \text{m}^{-2}$ em 550 nm). Os testes foram realizados por 120 min, mantendo-se as condições experimentais dos testes de cinética.

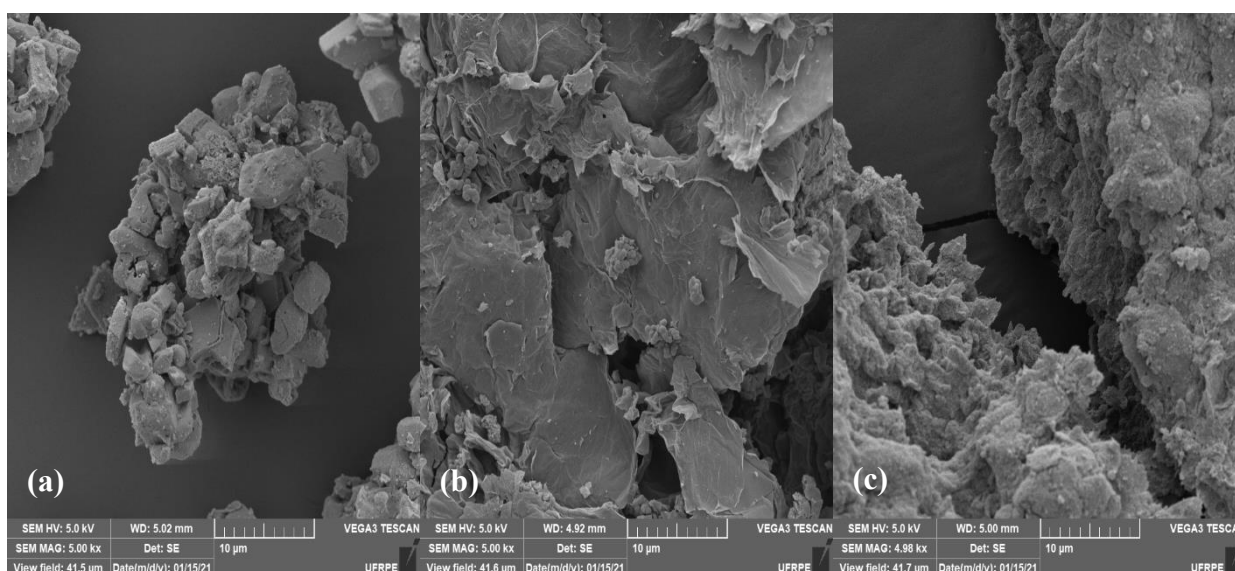
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Esta seção discorre sobre os resultados e discussões acerca dos estudos de preparação dos nanomateriais e suas aplicações, bem como o estudo de degradação do propranolol por foto-Fenton, utilizando o OG-Fe₃O₄ como catalisador.

4.1. CARACTERIZAÇÃO DO ÓXIDO DE GRAFENO FUNCIONALIZADO COM ÓXIDO DE FERRO

A partir da Figura 6, pode-se observar a superfície do fotocatalisador produzido, bem como de seus precursores, obtidas através de MEV.

Figura 6 – Imagens de MEV ampliadas 2000 vezes para: (a) Fe₃O₄, (b) OG (c) OG-Fe₃O₄



Fonte: adaptado de da Silva *et al.* (2024)

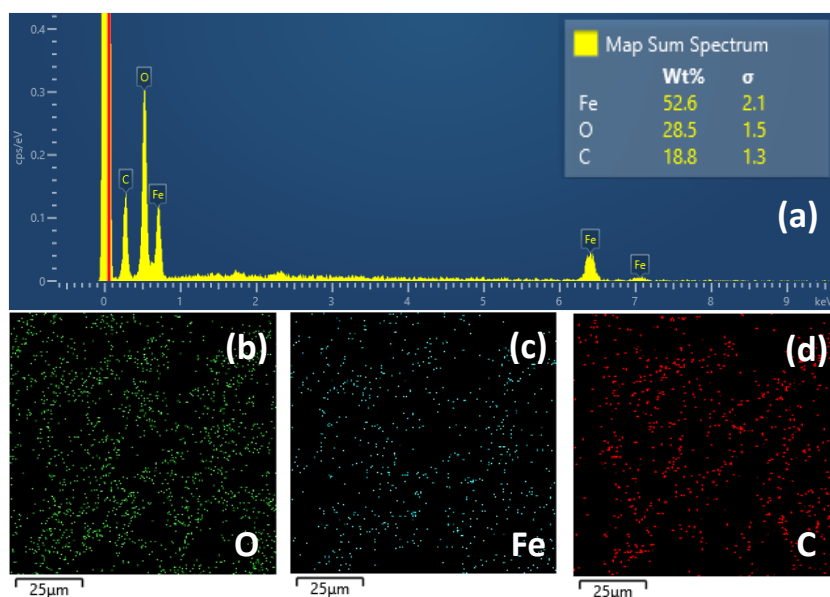
A Figura 6a ilustra o formato octaédrico heterogêneo das nanopartículas de Fe₃O₄, além de mostrar a aglomeração desses nanomateriais, consequência de sua natureza magnética. De acordo com Norfolk *et al.* (2021), fontes de amina desempenham um papel importante no controle da morfologia da magnetita. No presente estudo, o uso de hidróxido de amônio (NH₄OH) para controle do pH do meio pode ter resultado na obtenção de nanopartículas com morfologia octaédrica. De forma semelhante, Lara-Pérez *et al.* (2020) investigaram a influência da concentração de NH₄OH na morfologia e nas propriedades magnéticas de nanopartículas de magnetita. Eles observaram que partículas octaédricas foram formadas quando nitrato de sódio

(NaNO_3) foi utilizado no meio reacional juntamente com NH_4OH $1,0 \text{ mol.L}^{-1}$ durante a co-precipitação. Os autores concluíram que a concentração de NH_4OH na síntese afeta a morfologia, composição e propriedades magnéticas das nanopartículas.

A Figura 6b mostra as folhas de OG com uma superfície lisa, diferente do observado na Figura 6.c, onde se percebe que o $\text{OG-Fe}_3\text{O}_4$ apresenta uma superfície rugosa devido à deposição das nanopartículas de óxido de Fe na superfície do OG. Resultados semelhantes foram encontrados por Hong *et al.* (2016), que identificaram uma superfície rugosa ao estudar um material formado por óxido de grafeno reduzido funcionalizado com magnetita ($\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{RGO}$), não observada na superfície do precursor de carbono puro.

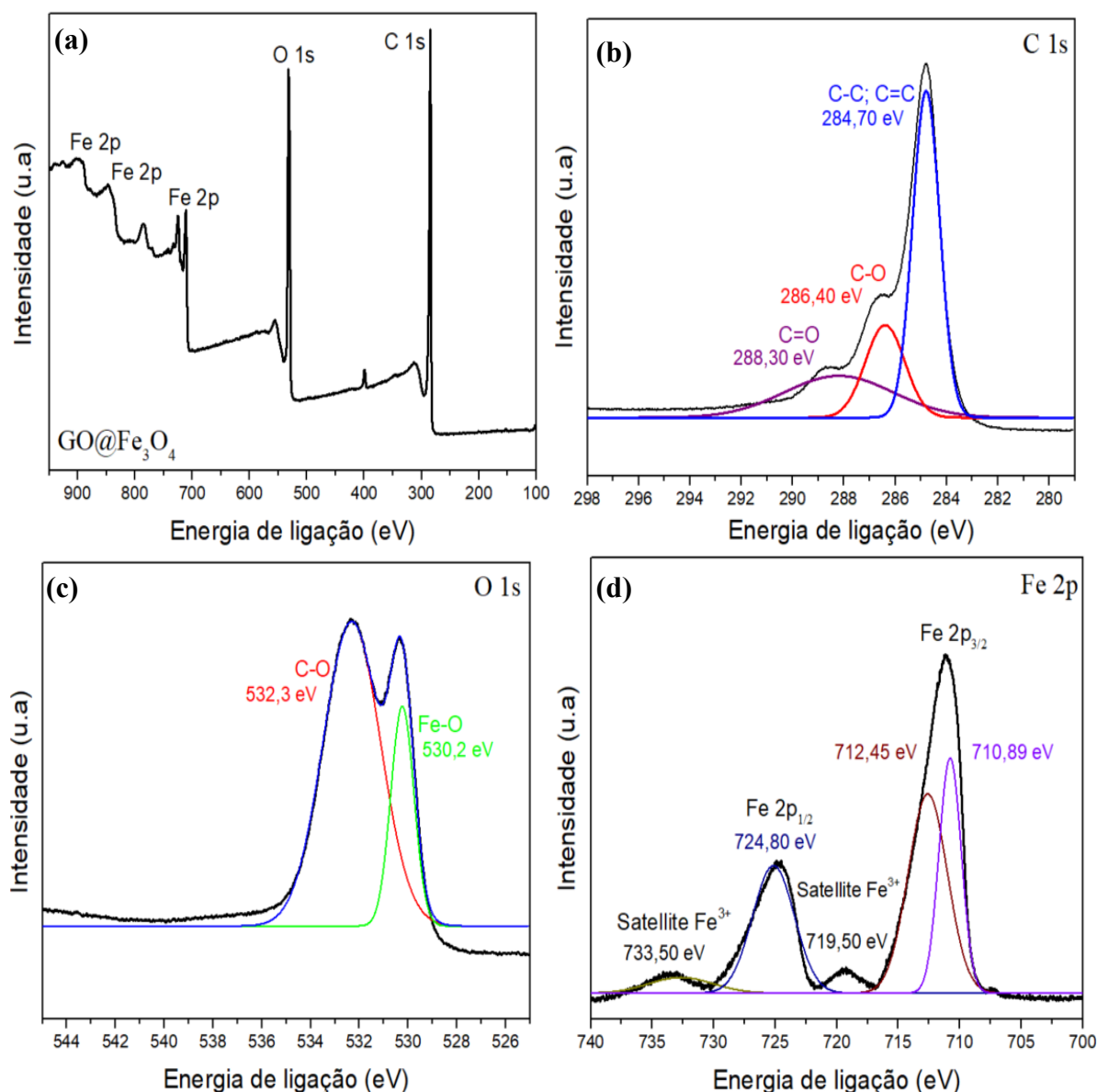
Os resultados da análise elementar de EDS são apresentados na Figura 7 e mostraram que a composição elementar do $\text{OG-Fe}_3\text{O}_4$ é dada por Fe (53% em peso), O (29% em peso) e C (19% em peso). A partir desse resultado, pode-se afirmar que o material obtido tem os elementos C, Fe e O bem distribuídos (Figura 7.c).

Figura 7 – Padrão de energia dispersiva de raios X do $\text{OG-Fe}_3\text{O}_4$ (a), (b-d) mapeamento elementar dos elementos O, Fe e C, respectivamente.



Fonte: da Silva *et al.* (2024)

. A Figura 8 demonstra os resultados da análise de XPS.

Figura 8 – Espectros de fotoelétrons de raios-X para o OG-Fe₃O₄

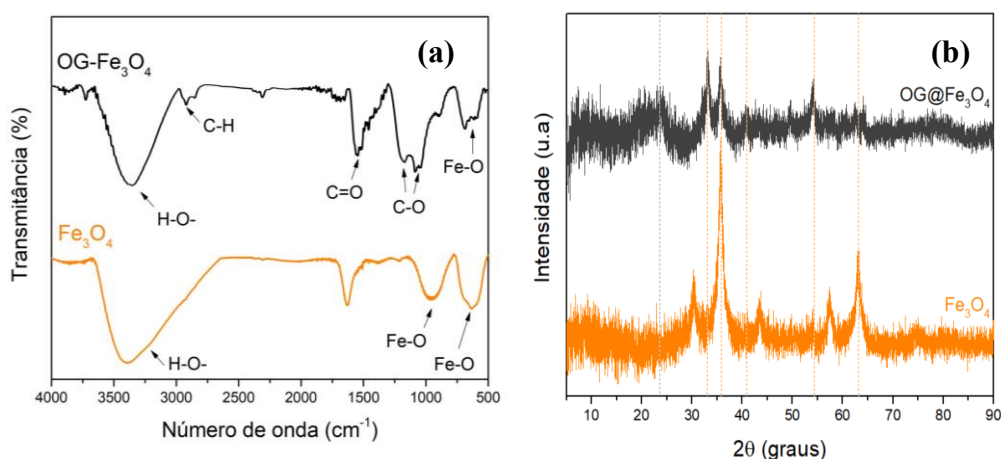
Fonte: da Silva *et al.* (2024)

O espectro geral do OG-Fe₃O₄ (Figura 8a) exhibe picos na faixa de 250-300 eV e 520-540 eV, atribuídos à presença de átomos de carbono e oxigênio. Os picos entre 710-730 eV, 845 eV e 900 eV são atribuídos ao ferro. Este resultado confirma os dados obtidos na análise elementar por EDS, onde apenas átomos de C, O e Fe foram identificados na amostra. Na deconvolução do sinal do C 1s (Figura 8.b), é possível visualizar picos em 284,70, 286,40 e 288,30 eV, que podem ser atribuídos a ligações entre átomos de carbono como C-C e C=C, grupos epóxi (C-O) e carbonil (C=O), respectivamente. O espectro de alta resolução do O 1s apresentado na Figura 8.c mostra picos em 530,20 eV, correspondente à ligação entre átomos de Fe e O, e um pico em 532,30 eV, atribuído a grupos epóxi. Por fim, o espectro do Fe 2p

mostrado na Figura 8.d apresenta picos em 710,89 eV e 724,80 eV, atribuídos à presença de Fe^{2+} e Fe^{3+} em sítios octaédricos. Além disso, o pico encontrado em 712,45 eV é atribuído a Fe^{3+} em sítios tetraédricos. Esses resultados indicam a presença de Fe_3O_4 na superfície do OG (Shibu *et al.*, 2022; Freire *et al.*, 2023; Wang *et al.*, 2021).

A Figura 9 apresenta os resultados do FTIR e DRX para os materiais desenvolvidos.

Figura 9 – Espectro de infravermelho (a) e difratogramas de raios-X (b) para a Fe_3O_4 e OG- Fe_3O_4



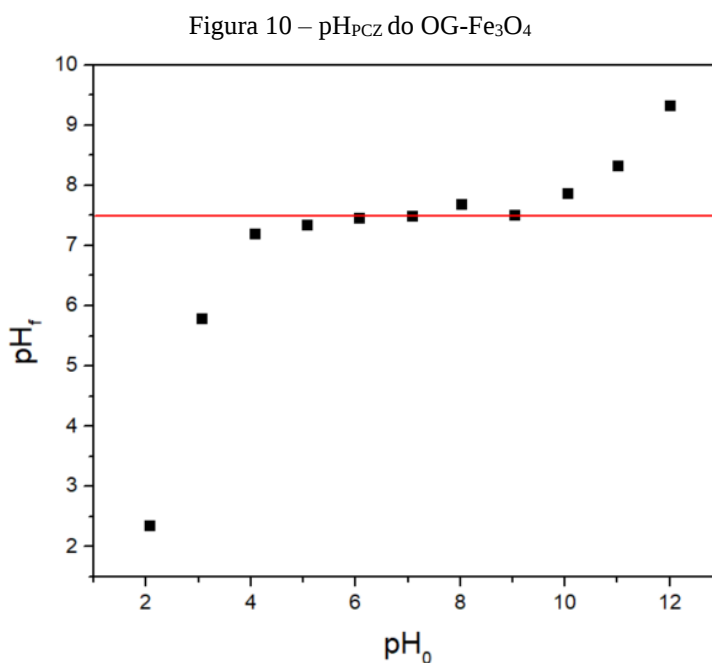
Fonte: da Silva *et. al* (2024)

A Figura 9a apresenta os resultados da espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier para o Fe_3O_4 e OG- Fe_3O_4 . Os picos em 634,76 e 959,56 cm^{-1} no espectro do Fe_3O_4 e em 590,85 cm^{-1} no espectro do OG- Fe_3O_4 referem-se à vibração de alongamento da ligação Fe-O (Hong *et al.*, 2016; Vieira *et al.*, 2020). A banda em 1547,80 cm^{-1} presente no espectro do OG- Fe_3O_4 é atribuída à presença de grupos carbonila ($-\text{C}=\text{O}$), enquanto os picos em 1187,43 e 1069,33 cm^{-1} são atribuídos a vibrações de estiramento da ligação C-O, referentes à presença de grupos alcóxi e epóxi (C-O-C), respectivamente. O pico em 1629,86 cm^{-1} no espectro do Fe_3O_4 está relacionado à vibração de flexão da água absorvida. A banda larga em 3392,81 cm^{-1} presente nos espectros dos dois nanomateriais refere-se ao estiramento das ligações H-O de moléculas de água adsorvidas na superfície dos materiais (Moztahida *et al.*, 2019; Hosseini *et al.*, 2022). Os resultados desta análise estão de acordo com os observados na análise de espectroscopia de fotoelétrons por raios X.

A Figura 9.b apresenta os difratogramas da Fe_3O_4 e do OG- Fe_3O_4 , onde é possível observar que o material sintetizado exibe picos característicos da Fe_3O_4 . O amplo pico em 2θ igual a 23° presente no espectro do OG- Fe_3O_4 é atribuído à redução parcial do OG causada pela reação de co-precipitação do Fe em condições alcalinas (Veisi *et al.*, 2020; Kakavandi *et al.*,

2016). Os picos em 2θ igual a 30° (220), 35° (311), 40° (400), 54° (422), 57° (511) e 63° (440) presentes em ambos os difratogramas são característicos das nanopartículas de Fe_3O_4 . Além disso, é possível observar uma diminuição dos picos referentes à Fe_3O_4 no difratograma do OG- Fe_3O_4 , atribuída à presença do OG neste nanocompósito (Hosseini *et al.*, 2022; Veisi *et al.*, 2020; Harres *et al.*, 2023; Mallesh; Jang; Kim, 2021).

A Figura 10 apresenta o pH do ponto de carga zero do OG- Fe_3O_4 , onde é possível observar que o OG- Fe_3O_4 apresenta um pH_{PCZ} de 7,5. Isso significa que, quando o pH do meio é menor que o pH_{PCZ} , a superfície do nanomaterial está carregada positivamente; por outro lado, quando o pH do meio é maior que o pH_{PCZ} , a superfície do OG- Fe_3O_4 está carregada negativamente (Mahmood *et al.*, 2011; Nascimento *et al.*, 2022). Este teste é importante para possibilitar um completo entendimento dos processos de adsorção e fotodegradação, influenciados pelas cargas do material e pelo estado químico do poluente.

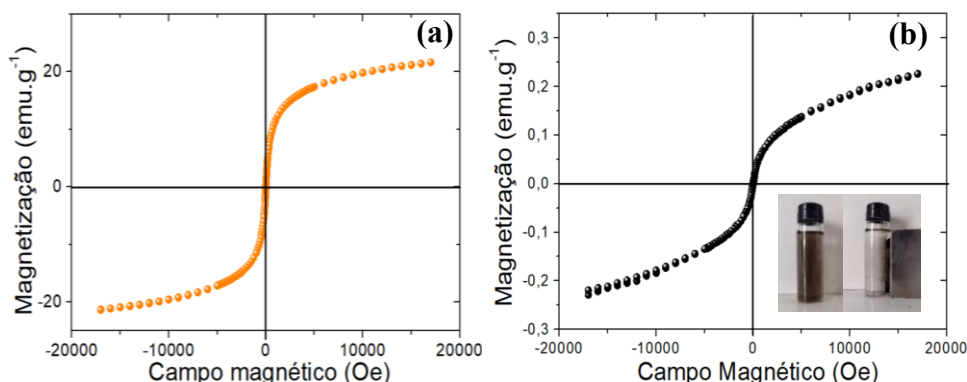


Fonte: da Silva *et. al* (2024)

A Figura 11 apresenta as curvas de histerese para a Fe_3O_4 e para o OG- Fe_3O_4 analisadas em temperatura ambiente ($25 \pm 5,0^\circ\text{C}$). Nelas é possível observar que o nanomaterial sintetizado possui propriedades superparamagnéticas, concluídas pela ausência de histerese nas curvas. Além disso, a magnetização de saturação para a Fe_3O_4 (Figura 11.a) e o OG- Fe_3O_4 (Figura 11.b) são 21 emu.g^{-1} e $0,22 \text{ emu.g}^{-1}$, respectivamente. A diferença entre estes resultados é atribuída à presença do OG, um material não magnético. Apesar do baixo valor de magnetização de

saturação se comparado ao valor da magnetita em seu estado puro, a Figura 11.b mostra que o OG-Fe₃O₄ responde quando exposto a um campo magnético externo, permitindo a recuperação do nanomaterial (Harres *et al.*, 2023; Pryadko *et al.*, 2023).

Figura 11 – Curvas de histerese para a Fe₃O₄ (a) e OG-Fe₃O₄ (b)



Fonte: da Silva *et al* (2024)

4.2. PLANEJAMENTO FATORIAL 2³ e 2²

Foi realizado um planejamento fatorial 2³ com ponto central em triplicata a fim de entender a influência da dosagem de catalisador, concentração de H₂O₂ e pH do meio no processo de fotodegradação do propranolol. Na Tabela 3 estão apresentados os resultados dos efeitos principais e da interação de cada fator em análise.

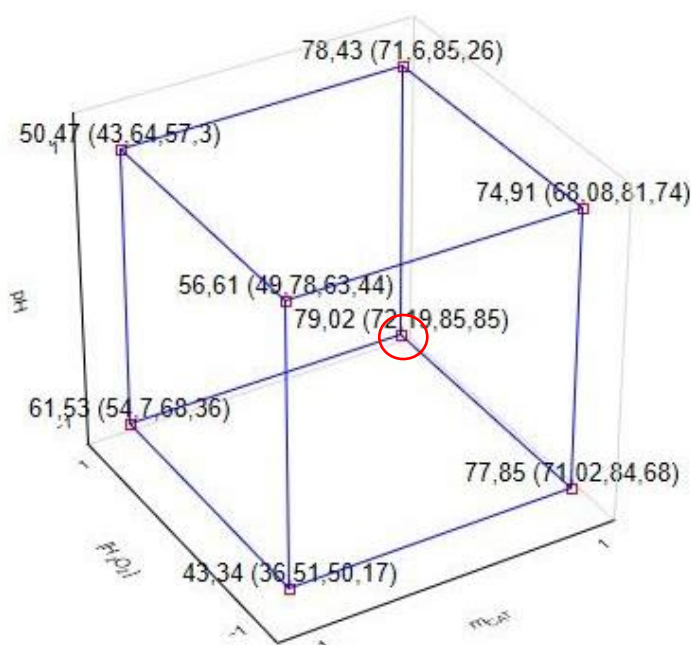
Tabela 3 – Estimativa dos efeitos principais e de interação do planejamento fatorial 2³

Fator	Efeito	Erro Padrão	t (2)	p	-95%	+95%
Média Global	65,27	0,56	116,2874	0,000074	62,8550	67,6850
Efeitos principais						
mOG-Fe ₃ O ₄	24,6	1,1	21,8829	0,002082	19,7350	29,3950
[H ₂ O ₂]	4,2	1,1	3,7281	0,065012	-0,6450	9,0150
pH	-8,65	1,1	-0,2940	0,796482	-5,1600	4,5000
Interação de dois fatores						
mOG-Fe ₃ O ₄ x [H ₂ O ₂]	-1,8	1,1	-1,6391	0,242862	-6,6700	2,9900
mOG-Fe ₃ O ₄ x pH	-1,4	1,1	-1,2783	0,329434	-6,2650	3,3950
[H ₂ O ₂] x pH	-5,5	1,1	-4,8950	0,039291	-10,3250	-0,6650
Interação de três fatores						
mOG-Fe ₃ O ₄ x [H ₂ O ₂] x pH	6,7	1,1	5,9418	0,027176	1,8400	11,5000

Fonte: a Autora (2024)

Analisando esses resultados, foi possível concluir que três fatores foram significativos para o processo, sendo eles: a massa do catalisador, a interação do pH com o H_2O_2 e a interação dos três parâmetros, todos apresentando valor $p < 5,0\%$ para intervalo de confiança de 95%. A partir desse contexto, as condições mais favoráveis para o processo foram analisadas através do gráfico de cubo visualizado na Figura 12. Nela, pode ser visto que o vértice de maior valor aponta para as condições de maior massa de catalisador e peróxido de hidrogênio, e menor valor de pH.

Figura 12 – Gráfico de cubo gerado para análise de efeito do planejamento fatorial 2^3 com ponto central.



Fonte: a Autora (2024)

Diante dos resultados obtidos, foi realizado um novo planejamento fatorial, focado na melhora das condições estabelecidas no primeiro. Os valores a serem testados foram determinados deslocando o intervalo a favor do que foi apontado no primeiro planejamento. Os valores e parâmetros avaliados no segundo planejamento fatorial estão detalhados no tópico 3.2.1 deste trabalho.

Na Tabela 4 estão exibidos os resultados dos efeitos principais e da interação de cada fator em nova análise.

Tabela 4 – Estimativa dos efeitos principais e de interação do planejamento fatorial 2² com ponto central.

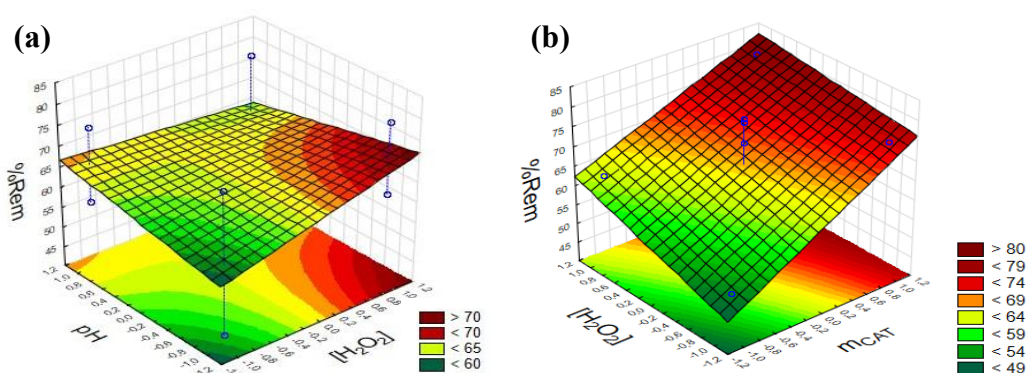
Fator	Efeito	Erro Padrão	t (2)	p	-95%	+95%
Média Global	67,29	3,25	41,40197	0,000583	60,29250	74,27752
Efeitos principais						
mOG-Fe₃O₄	19,91	3,25	6,12554	0,025631	5,92500	33,89503
[H₂O₂]	8,30	3,25	2,55359	0,125197	-5,68500	22,28503
Interação de dois fatores						
mOG-Fe ₃ O ₄ x [H ₂ O ₂]	-2,64	3,25	-0,81223	0,501965	-16,62500	11,34503

Fonte: a Autora (2024)

Diante desses resultados, pode-se afirmar que a massa de catalisador foi o único parâmetro significativo para o processo, apresentando o valor $p < 5,0\%$ e intervalo de confiança de 95%. Ademais, o resultado obtido indica um efeito positivo, indicando melhor performance para o maior valor de mOG-Fe₃O₄ e atestando a relevância do material desenvolvido para o processo de degradação.

Os resultados apresentados são confirmados a partir da superfície de resposta exposta na Figura 13. A Figura 13a exibe a superfície de resposta associada a interação dos parâmetros pH e [H₂O₂] no primeiro planejamento fatorial, onde pode ser observada pouca variação nas zonas de maior e menor percentual de degradação, indicando pouca relevância de um parâmetro sobre o outro. Na Figura 13.b, observa-se com clareza que a zona com maior percentual de degradação é associada ao maior valor de mOG-Fe₃O₄. Ademais, observa-se que para um valor fixo de mOG-Fe₃O₄, o percentual de degradação não apresenta aumentos significativos quando o outro parâmetro associado passa do nível -1 para +1, indicando a prevalência do catalisador frente aos demais parâmetros.

Figura 13 – Gráficos de superfície de resposta para a percentagem de degradação do propranolol (% Rem) para [H₂O₂] versus pH em planejamento fatorial 2³ com ponto central **(a)** e mOG-Fe₃O₄ versus pH em planejamento fatorial otimizado 2² com ponto central **(b)**



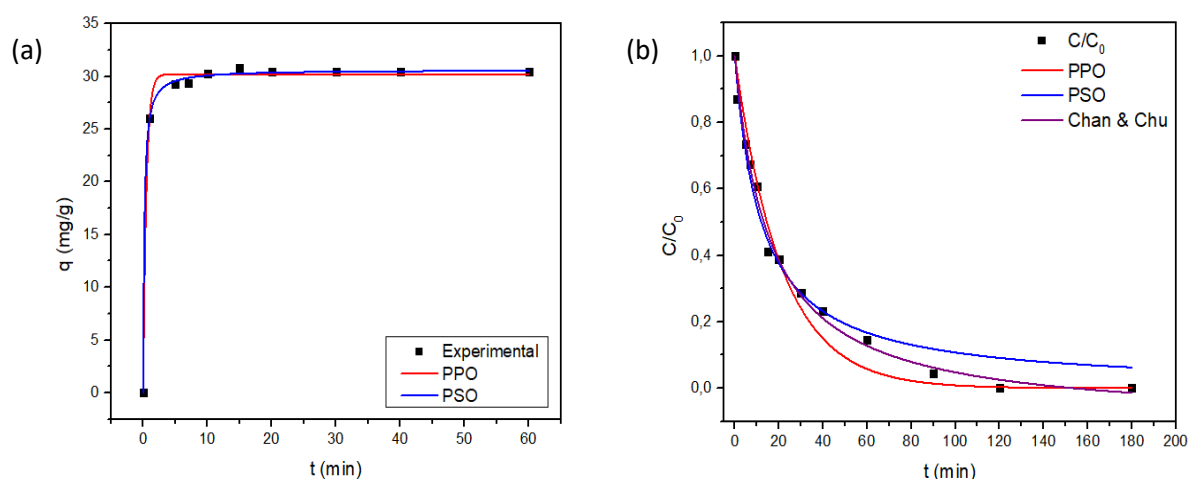
Fonte: a Autora (2024)

Devido aos resultados encontrados e discutidos acima, as condições escolhidas para prosseguir com os próximos experimentos foram: 15,0 mg de OG-Fe₃O₄; 35,0 mg.L⁻¹ de [H₂O₂] com uma solução de propranolol em pH igual a 3.

4.3. CINÉTICA DE ADSORÇÃO E FOTODEGRADAÇÃO

Visando analisar a capacidade adsortiva e fotocatalítica do material em estudo para a degradação do propranolol, foram realizadas cinéticas de adsorção e fotodegradação, conforme pode ser visualizado na Figura 14.

Figura 14 – Gráfico da concentração final de propranolol e capacidade adsortiva *versus* tempo para processo de adsorção (a) e avaliação da fotodegradação do propranolol *versus* tempo para processo de fotodegradação (b)



Fonte: a Autora (2024)

A partir do evidenciado no gráfico da Figura 14.a, é possível notar uma rápida adsorção do propranolol pelo OG-Fe₃O₄. É possível observar que nos primeiros 5 min de contato do fármaco com o material adsorvente, a capacidade adsortiva já passa a apresentar estabilidade em seus valores, atingindo seu valor experimental máximo no tempo de 15 min, correspondente a 47,83% de remoção do fármaco da solução analisada. A Tabela 4 dispõe os parâmetros cinéticos encontrados ao modelar os resultados do teste de adsorção.

Tabela 5 – Parâmetros cinéticos e estatísticos para o processo de adsorção do propranolol pelo OG-Fe₃O₄.

Modelo	Parâmetros cinéticos		Parâmetros estatísticos	
PPO	q_e (mg.g ⁻¹)	k_{FO} (min ⁻¹)	R ²	χ^2
	30,18±0,18	1,98±0,13	0,997	0,26
PSO	q_e (mg.g ⁻¹)	k_{SO} (L mg ⁻¹ min ⁻¹)	R ²	χ^2
	30,62±0,12	0,18±0,01	0,999	0,08

Fonte: a Autora (2024)

A partir da Figura 14.a e analisando a Tabela 5, pode-se notar que o modelo que melhor se ajustou aos dados experimentais foi o de PSO apresentando uma capacidade adsorptiva no equilíbrio q_e de 30,62 mg.g⁻¹ e constante cinética de pseudo-segunda ordem de 0,18 L.mg⁻¹.min⁻¹.

Na Figura 14.b estão apresentados os resultados da cinética de fotodegradação do propranolol sob radiação UV-C catalisada pelo OG-Fe₃O₄. Nela é possível visualizar que a completa degradação do poluente se dá apenas após 120 min de reação, sendo o propranolol um fármaco persistente.

Os resultados dos testes de fotodegradação foram modelados e os seus parâmetros cinéticos estão apresentados na Tabela 6.

Tabela 6 - Parâmetros cinéticos e estatísticos para o processo de fotodegradação do propranolol pelo OG-Fe₃O₄.

Modelo	Parâmetros cinéticos		Parâmetros estatísticos	
PPO	k_1 (min ⁻¹)		R ²	χ^2
	0,05±0,003		0,97	0,003
PSO	k_2 (L.mg ⁻¹ .min ⁻¹)		R ²	χ^2
	0,083±0,006		0,98	0,002
Chan & Chu	$1/\rho$ (min ⁻¹)	s	R ²	χ^2
	0,041	0,906	0,99	0,001

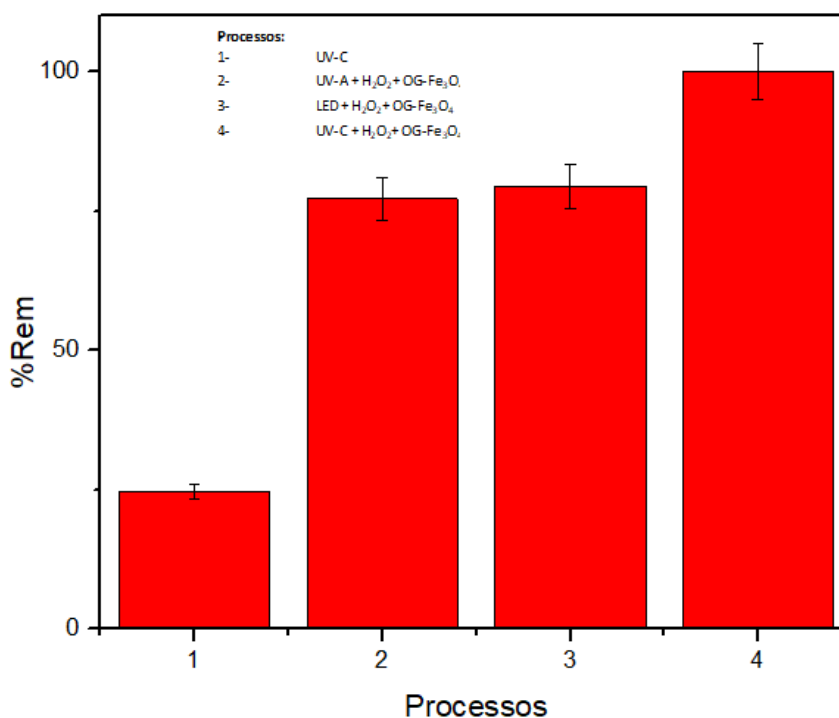
Fonte: a Autora (2024)

Diante do apresentado na Tabela 6, pode-se determinar que o modelo com melhor ajuste aos dados experimentais foi o de Chan e Chu, apresentando constante cinética de 0,041 min⁻¹.

4.4. ESTUDO COMPARATIVO DE PROCESSOS

Buscando analisar a eficiência de outros processos na fotodegradação do fármaco analisado, foi conduzido um estudo comparativo nas condições determinadas pelo planejamento fatorial. A Figura 15 exhibe os resultados desse estudo.

Figura 15 – Degradação do propranolol por diferentes processos



Fonte: a Autora (2024)

Pelos resultados apresentados na Figura 15, é possível afirmar que o processo 4, explorado originalmente neste estudo foi o processo de melhor eficiência de degradação do propranolol, com 100% de degradação do fármaco. Os processos 2 e 3, que envolvem a combinação de foto-peroxidação por diferentes fontes de radiação com o catalisador desenvolvido neste trabalho, apresentaram resultados satisfatórios, com 77,18% e 79,50% de eficiência de remoção. Os melhores valores alcançados pelo sistema proposto neste trabalho (OG-Fe₃O₄ x [H₂O₂] x UV-C) podem ser explicados pela maior afinidade do material à radiação UV-C, comprovada também pela espectroscopia de reflectância no UV-Visível (Zhao *et al.*, 2016).

O processo de fotólise por UV-C (processo 1) foi o que teve resultado menos satisfatório, apresentando 24,65% de eficiência de degradação. Esse resultado indica que, apesar do contaminante ser resistente à fotólise, a molécula ainda é capaz de absorver radiação e se decompor (Lin *et al.*, 2017; Zhao *et al.*, 2016).

5. CONCLUSÃO

O material desenvolvido neste trabalho apresentou performance satisfatória na degradação do fármaco analisado. Os estudos de caracterização demonstraram sucesso no desenvolvimento do fotocatalisador magnético. A síntese do óxido de grafeno a partir do método de Hummers modificado, bem como sua funcionalização com partículas de Fe_3O_4 , foram bem-sucedidas, o que foi confirmado a partir das técnicas MEV, DRX, XPS e FTIR. Por meio da análise de pH de ponto de carga zero do material desenvolvido ($\text{pH}_{\text{PCZ}} = 7,5$), notou-se que, nos testes de cinética de fotodegradação que foram conduzidos, a superfície do nanomaterial estava carregada positivamente. Foi observada a característica superparamagnética do material desenvolvido a partir da análise de curvas de histerese.

O planejamento fatorial 2^3 indicou, inicialmente, que a massa do catalisador, a interação do pH com o H_2O_2 e a interação dos três parâmetros foram efeitos significativos para o processo de degradação. O planejamento foi melhorado, mostrando desta vez que o único parâmetro significativo foi a massa do catalisador utilizada.

O estudo de adsorção mostrou que o OG- Fe_3O_4 tem ação adsortiva no contaminante, sendo o modelo de melhor ajuste o de PSO, com capacidade adsortiva no equilíbrio q_e de 30,62 mg.g^{-1} e constante cinética de 0,18 $\text{L.mg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$. Para a cinética de fotodegradação, foi visto que a degradação completa do fármaco se deu com 120 minutos de reação, e o modelo que melhor se ajustou aos dados experimentais foi o Chan e Chu, apresentando constante cinética de 0,041 min^{-1} .

O estudo comparativo entre processos demonstrou que o processo proposto neste trabalho obteve melhor eficiência de remoção do propranolol quando comparado a outros processos. Os demais processos onde foram utilizados processos de foto-Fenton tiveram eficiência entre 77,18% e 79,50%. O processo de fotólise por UV-C apresentou menor eficiência, com 24,65% de remoção. A afinidade do material com a radiação UV-C foi confirmada por espectroscopia.

Finalmente, foi possível concluir que o método proposto neste estudo se mostrou eficaz na degradação do fármaco. Os resultados das cinéticas de fotodegradação apresentaram eficiência de degradação máxima, indicando que o nanocatalisador sintetizado possui potencial para o tratamento de compostos farmacêuticos ativos em ambientes aquáticos. Estes resultados destacam a relevância do material como uma alternativa aos métodos convencionais de tratamento de efluentes, abrindo espaço para estudos mais aprofundados, que busquem atestar sua viabilidade e aplicabilidade em larga escala.

REFERÊNCIAS

- AL MAYYAH, A.; ALI ABED AL-ASADI, H. Advanced Oxidation Processes (AOPs) for Wastewater Treatment and Reuse: A Brief Review. *Asian Journal of Applied Science and Technology (AJAST)* (Open Access Quarterly International Journal). Disponível em: <www.ajast.net>.
- BENJELLOUN, M. et al. Recent advances in adsorption kinetic models: their application to dye types. *Arabian Journal of Chemistry*, v. 14, n. 4, p. 103031, 1 abr 2021.
- CAPODAGLIO, A. G. Critical perspective on advanced treatment processes for water and wastewater: AOPs, ARPs, and AORPs. *Applied Sciences (Switzerland)*, MDPI AG, 1 jul. 2020.
- CHAI, P. V. et al. Preparation of novel polysulfone-Fe₃O₄/GO mixed-matrix membrane for humic acid rejection. *Journal of Water Process Engineering*, v. 15, p. 83–88, 2017.
- CHAN, K. H.; CHU, W. Modeling the reaction kinetics of Fenton's process on the removal of atrazine. *Chemosphere*, v. 51, p. 305-311, 2003.
- CRINI, G. et al. Conventional and non-conventional adsorbents for wastewater treatment. *Environmental Chemistry Letters*. Springer Verlag, 1 mar. 2019.
- DA SILVA, M. P. et al. Adsorptive and photocatalytic activity of Fe₃O₄-functionalized multilayer graphene oxide in the treatment of industrial textile wastewater. *Environmental Science and Pollution Research*, 2020.
- DA SILVA, M. P. et al. Photodegradation of Reactive Black 5 and raw textile wastewater by heterogeneous photo-Fenton reaction using amino-Fe₃O₄-functionalized graphene oxide as nanocatalyst. *Environmental Advances*, v. 4, n. April, p. 100064, 2021.
- DA SILVA, M. P. et al. Synthesis of superparamagnetic Fe₃O₄-graphene oxide-based material for the photodegradation of clonazepam. *Scientific Reports*, v. 14, n. 1, p. 18916, 2024.
- DE GISI, S. et al. Characteristics and adsorption capacities of low-cost sorbents for wastewater treatment: A review. *Sustainable Materials and Technologies*. Elsevier B.V., 1 set. 2016.
- DENG, Y.; ZHAO, R. Advanced Oxidation Processes (AOPs) in Wastewater Treatment. *Current Pollution Reports*, v. 1, n. 3, p. 167-176, 1 set. 2015.
- DUTTA, V. et al. Photocatalytic nanomaterials: Applications for remediation of toxic polycyclic aromatic hydrocarbons and green management. *Chemical Engineering Journal Advances*, v. 11, p. 100353, 15 ago 2022. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.cej.2022.100353>.
- ESCHER, M. A. DA S. et al. A problemática ambiental da contaminação dos recursos hídricos por fármacos. *Revista Brasileira de Ciências Ambientais (Online)*, n. 51, p. 141–148, 4 ago. 2019.
- FEIJOO, S. et al. Generation of oxidative radicals by advanced oxidation processes (AOPs) in wastewater treatment: a mechanistic, environmental and economic review. *Reviews in Environmental Science and Bio/technology*, v. 22, p. 205–248, 22 fev. 2023. <https://doi.org/10.1007/s11157-023-09645-4>

FONSECA CAMARGOS, J.; SEMMER, A.; DA SILVA, S. Características e aplicações do grafeno e do óxido de grafeno e as principais rotas para síntese. *The Journal of Engineering and Exact Sciences*, v. 3, n. 8, p. 1118-1130, 28 nov. 2017.

FRAGA, T. J. M. et al. Functionalized graphene-based materials as innovative adsorbents of organic pollutants: A concise overview. *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, v. 36, n. 1, p. 1–31, 2019.

FRAGA, T. J. M. et al. One step forward: How can functionalization enhance the adsorptive properties of graphene towards metallic ions and dyes? *Environmental Research*, v. 184, n. 109362, 8 mar. 2020.

FREIRE, J. M. A. et al. Functionalized magnetic graphene oxide composites for selective toxic metal adsorption. *Environmental Nanotechnology, Monitoring and Management*, v. 20, 1 dez. 2023.

HO, Y; MCKAY, G. Pseudo-second order model for sorption processes. *Process biochemistry*, v. 34, n. 5, p. 451-465, 1999.

HABIBI, B.; JAHANBAKHSHI, M. Silver nanoparticles / multi walled carbon nanotubes nanocomposite modified electrode: Voltammetric determination of . *Electrochimica Acta*, v. 118, p. 10–17, 2014.

HARRES, A. et al. Magnetic properties of graphene oxide decorated with magnetite nanoparticles. *Diamond and Related Materials*, v. 138, 1 out. 2023.

HONARMANDRAD, Z. et al. Activated persulfate and peroxymonosulfate based advanced oxidation processes (AOPs) for antibiotics degradation - A review. *Water Resources and Industry*. Elsevier B.V., 1 jun. 2023.

HONG, C. H. et al. Fabrication of smart magnetite/reduced graphene oxide composite nanoparticles and their magnetic stimuli-response. *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 481, p. 194–200, 2016.

HOSSEINI, S. M. et al. Modified nanofiber containing chitosan and graphene oxide-magnetite nanoparticles as effective materials for smart wound dressing. *Composites Part B: Engineering*, v. 231, 15 fev. 2022.

HUMMERS, W. S.; OFFERMAN, R. E. Preparation of Graphitic Oxide. *J. Am. Chem. Soc.*, v. 80, p. 1339, 1958.

KAKAVANDI, B.; BABAEI, A. A. Heterogeneous Fenton-like oxidation of petrochemical wastewater using a magnetically separable catalyst (MNPs@C): Process optimization, reaction kinetics and degradation mechanisms. *RSC Advances*, v. 6, n. 88, p. 84999–85011, 2016.

KOLAHAM, L. et al. Review on nanomaterials: Synthesis and applications. *Materials Today: Proceedings*, v. 18, p. 2182-2190, 2019. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2019.07.371>.

KORNILOV, D. Y; GUBIN, S. P. Graphene oxide: structure, properties, synthesis, and reduction (a review). *Russian Journal of Inorganic Chemistry*, v. 65, n. 13, p. 1965-1976, 30 dez. 2020.

KUMAR GUPTA, V. et al. Application of response surface methodology to optimize the adsorption performance of a magnetic graphene oxide nanocomposite adsorbent for removal of methadone from the environment. *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 497, p. 193–200, 1 jul. 2017.

LAGERGREN, S. About the theory of so-called adsorption of soluble substances. *Kungliga Svenska Vetenskapsakademiens Handlingar*, v. 24, n. 4, p. 1-39, 1898.

LARA-PÉREZ, C. et al. Photocatalytic degradation of diclofenac sodium salt: adsorption and reaction kinetic studies. *Environmental Earth Sciences*, v. 79, n. 11, 1 jun. 2020.

LEE, J. et al. Coupled adsorption-photocatalysis process for the removal of diclofenac using magnetite/reduced graphene oxide nanocomposite. *Chemosphere*, v. 349, 1 fev. 2024.

LIN, L. et al. Comparison study on photocatalytic oxidation of pharmaceuticals by TiO₂-Fe and TiO₂- reduced graphene oxide nanocomposites immobilized on optical fibers. *Journal of Hazardous Materials*, v. 333, p. 162–168, 2017.

LIU, Z. et al. Synthesis of carbon-based nanomaterials and their application in pollution management. *Nanoscale Advances*, v. 4, n. 5, p. 1246-1262, 7 mar. 2022.

MA, D. et al. Critical review of advanced oxidation processes in organic wastewater treatment. *Chemosphere*, 1 jul. 2021.

MACÍAS-QUIROGA, I. F. et al. Bibliometric analysis of advanced oxidation processes (AOPs) in wastewater treatment: global and Ibero-American research trends. *Environmental Science and Pollution Research*, v. 28, p. 23791–23811, 1 mai. 2021. DOI: <https://doi.org/10.1007/s11356-020-11333-7>.

MADIMA, N. et al. Carbon-based nanomaterials for remediation of organic and inorganic pollutants from wastewater. A review. *Environmental Chemistry Letters*, 1 jul. 2020.

MALLES, S.; JANG, W.; KIM, K. H. Facile synthesis of cube-like Fe₃O₄-graphene oxide nanocomposites with excellent microwave absorption performance. *Physics Letters, Section A: General, Atomic and Solid State Physics*, v. 389, 15 fev. 2021

MAHMOOD, T.; SADDIQUE, M. T.; NAEEM, A.; WESTERHOFF, P.; MUSTAFA, S.; ALUM, A. Comparison of different methods for the point of zero charge determination of NiO. *Ind. Eng. Chem. Res.*, v. 50, p. 10017–10023, 2011.

MIKLOS, D. B. et al. Evaluation of advanced oxidation processes for water and wastewater treatment – A critical review. *Water Research*. Elsevier Ltd, 1 ago. 2018.

MOHAPATRA, L.; CHEON, D.; YOO, S. H. Carbon-Based Nanomaterials for Catalytic Wastewater Treatment: A Review. *Molecules*, v. 28, n. 4, 14 fev. 2023. DOI: <https://doi.org/10.3390/molecules28041805>.

MOZTAHIDA, M. et al. Effect of rGO loading on Fe₃O₄: A visible light assisted catalyst material for carbamazepine degradation. *Science of the Total Environment*, v. 667, p. 741–750, 1 jun. 2019.

NASCIMENTO, B. F. et al. Synthesis and application of ferromagnetic graphene oxide nanocomposite as an effective adsorbent for Clonazepam: Batch experiments, modeling, regeneration, and phytotoxicity. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, v. 10, n. 5, 1 out. 2022

NASROLLAHZADEH, M. et al. Carbon-based sustainable nanomaterials for water treatment: State-of-art and future perspectives. *Chemosphere*, v. 263, 1 jan. 2021.

NGUYEN, M. D. et al. Fe₃O₄ Nanoparticles: Structures, Synthesis, Magnetic Properties, Surface Functionalization, and Emerging Applications. *Applied Sciences*, v. 11, n. 23, 29 nov. 2021. <https://doi.org/10.3390/app112311301>

NICULESCU, A.; CHIRCOV, C.; GRUMEZESCU, A. Magnetite nanoparticles: Synthesis methods – A comparative review. *Methods*, v. 199, p. 16-27, 1 jan. 2022.

NOH, J. et al. A density functional theory investigation of the electronic structure and spin moments of magnetite. *Science and technology of advanced materials*, v. 15, n. 4, p. 044202, 5 ago 2014.

NORFOLK, L. et al. Ethylenediamine series as additives to control the morphology of magnetite nanoparticles. *Green Chemistry*, v. 23, n. 15, p. 5724–5735, 7 ago. 2021.

POSSEBON, E.; VIEIRA, M. F. Isotermas de adsorção de ivermectina em carvão ativado funcionalizado com grafeno. *Engineering Sciences*, v. 9, n. 2, p. 101-109, 2 fev. 2021.

PRADO, M. R. S. Avaliação dos efeitos deletérios de fármacos psicotrópicos sobre o desenvolvimento dos estágios embriolares de zebrafish. USP, Ribeirão Preto, 2018.

PRYADKO, A. et al. A comprehensive study on in situ synthesis of a magnetic nanocomposite of magnetite and reduced graphene oxide and its effectiveness at removing arsenic from water. *NanoStructures and Nano-Objects*, v. 36, 1 out. 2023.

RASHID, R. et al. A state-of-the-art review on wastewater treatment techniques: the effectiveness of adsorption method. *Environmental Science and Pollution Research*, v. 28, p. 9050–9066, 23 jan. 2021. DOI: <https://doi.org/10.1007/s11356-021-12395-x>.

RIBEIRO, J. P.; NUNES, M. I. Recent trends and developments in Fenton processes for industrial wastewater treatment – A critical review. *Environmental Research*. Academic Press Inc., 1 jun. 2021.

ROMERO, V. et al. Photocatalytic treatment of metoprolol and propranolol. *Catalysis Today*, v. 161, n. 1, p. 115–120, 17 mar. 2011.

SALEM, S. A Comprehensive Review of Nanomaterials: Types, Synthesis, Characterization, and Applications. *Biointerface Research in Applied Chemistry*, v. 13, n. 1, 2023. DOI: <https://doi.org/10.33263/BRIAC131.041>.

SAMROT, A. V. et al. A review on synthesis, characterization and potential biological applications of superparamagnetic iron oxide nanoparticles. *Current Research in Green and Sustainable Chemistry*, v. 4, p. 100042, 28 dez. 2020.

SANTIAGO RODRIGUES, J. et al. Presença de fármacos e hormônios na água: uma análise cienciométrica. *Research, Society and Development*, v. 7, n. 6, p. 1–22, 29 dez. 2018.

SBARDELLA, L. et al. Integrated assessment of sulfate-based AOPs for pharmaceutical active compound removal from wastewater. *Journal of Cleaner Production*, v. 260, 1 jul. 2020.

SCARIA, J.; GOPINATH, A.; NIDHEESH, P. V. A versatile strategy to eliminate emerging contaminants from the aqueous environment: Heterogeneous Fenton process. *Journal of Cleaner Production*, v. 278, p. 124014, 1 jan 2021.

SHIBU, M. C. et al. White LED active α -Fe₂O₃/rGO photocatalytic nanocomposite for an effective degradation of tetracycline and ibuprofen molecules. *Environmental Research*, v. 212, 1 set. 2022.

SUKMANA, H. et al. Adsorption and coagulation in wastewater treatment - Review. *Progress in Agricultural Engineering Sciences*. Akademai Kiado ZRt., 2021.

TRIFOI, A. et al. Coprecipitation nanoarchitectonics for the synthesis of magnetite: a review of mechanism and characterization. *Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis*, v. 136, p. 2835–2874, 9 out. 2023.

VEISI, H. et al. Palladium nanoparticles anchored polydopamine-coated graphene oxide/Fe₃O₄ nanoparticles (GO/Fe₃O₄@PDA/Pd) as a novel recyclable heterogeneous catalyst in the facile cyanation of haloarenes using K₄[Fe(CN)₆] as cyanide source. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, v. 90, p. 379–388, 2020.

VIEIRA, Y. et al. New insights into the mechanism of heterogeneous activation of nano-magnetite by microwave irradiation for use as Fenton catalyst. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, v. 8, n. 3, 1 jun. 2020.

WANG, Y. et al. Facile one-pot synthesis of ultrathin carbon layer encapsulated magnetite nanoparticle and graphene oxide nanocomposite for efficient removal of metal ions. *Separation and Purification Technology*, v. 266, 1 jul. 2021.

WANG, D. et al. Effect of rGO content on enhanced Photo-Fenton degradation of Venlafaxine using rGO encapsulated magnetic hexagonal FeTiO₃ nanosheets. *Chemical Engineering Journal*, v. 478, 15 dez. 2023.

WILKINSON, J. et al. Pharmaceutical pollution of the world's rivers. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, v. 119, n. 8, 22 fev. 2022. DOI: <https://doi.org/10.1073/pnas.2113947119>

XIE, Yiruiwen; DAI, Ji; CHEN, Guanghao. Feasibility study on applying the iron-activated persulfate system as a pre-treatment process for clofibric acid selective degradation in municipal wastewater. *Science of The Total Environment*, v. 739, p. 140020, 15 out 2020.

XU, M; WU, C; ZHOU, Y. Advancements in the Fenton process for wastewater treatment. *Advanced Oxidation Processes– Applications, trends and prospects*, v. 61, n. 61.10, p. 5772, 10 jun 2020.

YEW, Y. et al. Green biosynthesis of superparamagnetic magnetite Fe₃O₄ nanoparticles and biomedical applications in targeted anticancer drug delivery system: A review. *Arabian Journal of Chemistry*, v. 13, p. 2287–2308, 1 jan. 2020.

YI, M. et al. β -blockers in the environment: Distribution, transformation, and ecotoxicity. *Environmental Pollution*. Elsevier Ltd, 1 nov. 2020.

ZHAO, D. et al. Facile preparation of amino functionalized graphene oxide decorated with Fe₃O₄ nanoparticles for the adsorption of Cr(VI). *Applied Surface Science*, v. 384, p. 1–9, 30 out. 2016.

ZHANG, T. Heterogeneous Catalytic Process for Wastewater Treatment. *Advanced Oxidation Processes – Applications, trends and prospects*, v. 61, n. 61.10, p. 5772, 10 jun 2020.

ZHANG, K.; ZHAO, Y.; FENT, K. Cardiovascular drugs and lipid regulating agents in surface waters at global scale: Occurrence, ecotoxicity and risk assessment. *Science of the Total Environment*, 10 ago. 2020.