

UNIVERSIDADE FEDERAL DO PAMPA

GABRIELE ZÜGE

**AVALIAÇÃO DA INTERAÇÃO DO COBRE COM O ÓXIDO DE GRAFENO
EMPREGANDO A TÉCNICA DE FLUORESCÊNCIA MOLECULAR E MODELOS
MATEMÁTICOS**

Caçapava do Sul

2021

GABRIELE ZÜGE

**AVALIAÇÃO DA INTERAÇÃO DO COBRE COM O ÓXIDO DE GRAFENO
EMPREGANDO A TÉCNICA DE FLUORESCÊNCIA MOLECULAR E MODELOS
MATEMÁTICOS**

Trabalho de Conclusão de Curso II apresentado ao Curso de Engenharia Ambiental e Sanitária da Universidade Federal do Pampa, como requisito parcial para obtenção do Título de Bacharel em Engenharia Ambiental e Sanitária.

Orientadora: Prof^a. Dr^a. Carolina Ferreira de Matos Jauris

**Caçapava do Sul
2021**



SERVIÇO PÚBLICO
FEDERAL MINISTÉRIO
DA EDUCAÇÃO
Universidade Federal do Pampa

GABRIELE ZÜGE

**AValiação DA INTERAÇÃO DO COBRE COM O ÓXIDO DE GRAFENO EMPREGANDO A
TÉCNICA DE FLUORESCÊNCIA MOLECULAR E MODELOS MATEMÁTICOS**

Trabalho de Conclusão de Curso II
apresentado ao Curso de Engenharia
Ambiental e Sanitária da Universidade Federal
do Pampa, como requisito parcial para
obtenção do Título de Bacharel em
Engenharia Ambiental e Sanitária.

Dissertação defendida e aprovada em: 07 de maio de 2021.

Banca examinadora:

Profa. Dra. Carolina Ferreira de Matos
Jauris Orientadora
UNIPAMPA

Profa. Dra. Zilda Baratto Vendrame
UNIPAMPA

Profa. Dra. Jaqueline Pinto Vargas
UNIPAMPA



Assinado eletronicamente por **JAQUELINE PINTO VARGAS, PROFESSOR DO
MAGISTERIO SUPERIOR**, em 07/05/2021, às 12:04, 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 07/05/2021, às 12:04, conforme horário oficial de Brasília, de acordo com as normativas legais aplicáveis.



Assinado eletronicamente por **ZILDA BARATTO VENDRAME, PROFESSOR DO MAGISTERIO SUPERIOR**, em 07/05/2021, às 12:05, 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, informando o código verificador **0519628** e o código CRC **6DF48F19**.

Dedico este trabalho aos meus queridos pais Jonas e Margarete, por serem minha base, meu incentivo, por sempre batalharem com muita força e garra para que eu pudesse realizar um dos meus maiores sonhos. Vocês são o que eu tenho de mais valioso em minha vida.

AGRADECIMENTO

Agradeço aos meus pais, por todo o apoio, incentivo e orientações ao longo de todos os anos e, principalmente nestes de universidade. Vocês me ajudaram a levantar e percorrer caminhos difíceis, que eu talvez não imaginasse que conseguiria ultrapassar, vocês moldaram características muito importantes em mim, essas, que me fazem seguir com imponência e garra, a minha trajetória, vocês são meus maiores exemplos e inspiração. Obrigada por serem minha luz e minha força diária!

Agradeço com muito carinho a minha orientadora, Dr^a. Carolina Ferreira de Matos Jauris, esta que sempre esteve presente (até mesmo nas madrugadas), que sempre me deu “puxões de orelha” quando necessário, que brincou, que me questionou, que me ajudou, que fez a diferença e somou em minha jornada na graduação e como pessoa. Eu levo você como uma inspiração de pessoa e profissional. Obrigada por ser uma fonte de apoio, compreensão, empenho e dedicação nestes meses de desenvolvimento do presente trabalho de conclusão de curso.

Agradeço aos meus amigos, principalmente aos que fiz durante os anos de graduação, com vocês esses anos foram mais leves, felizes, repletos de histórias e passaram voando. Vocês fizeram a diferença e somaram na minha vida. Agradeço o apoio, compreensão, pelas conversas que por muitas vezes me fizeram parar, refletir e mudar minha postura e atitudes, vocês são essenciais, muito obrigada por tudo!

Agradeço a todos os integrantes do Grupo de Química de Materiais (GQMate), que eu levo com muito carinho e apreço, vocês me mostraram a colaboração, o aprendizado, a troca de conhecimento e o poder de um grupo de pesquisa, muito obrigada pessoal.

Agradeço a todos os professores, em especial os que tive a oportunidade de ter mais contato devido às aulas ou o desenvolvimento de projetos e trabalhos, levo vocês com admiração e valorização, vocês me proporcionaram o conhecimento não apenas racional, mas com a efetividade da educação na formação profissional.

Por fim, eu agradeço a todas as pessoas que contribuíram com palavras, gestos ou ações que me ajudaram diretamente ou indiretamente a chegar exatamente até aqui, ao fim de um trabalho e o início de uma nova etapa em minha vida. Muito obrigada!

RESUMO

A contaminação das águas por metais pesados como o cobre tem sido alvo de muitos estudos nos últimos anos, devido ao aumento das concentrações desse metal no meio ambiente a partir da alta mobilização para a água doce por meio de solos, e resíduos provenientes de atividades humanas como a mineração, indústria e agricultura. Com isso, torna-se imprescindível o desenvolvimento de métodos, técnicas e materiais eficientes para aplicações em tratamentos, remediação, sensoriamento e detecção de poluentes. Os nanomateriais de carbono têm conquistado progressivamente o centro das atenções, em especial os materiais baseados em grafeno como o óxido de grafeno (GO), este que possui propriedades únicas e apresenta grupamentos funcionais interessantes para aplicações ambientais. Com base nisso, o presente estudo buscou avaliar a capacidade do óxido de grafeno se ligar através de complexação química ao metal cobre, com o intuito de identificar e compreender os mecanismos envolvidos nessas interações. Para isso, foi associada a técnica de fluorescência molecular com os modelos matemáticos de Ryan e Weber e o de Stern-Volmer. Como resultados, o GO apresentou fluorescência na região do visível, com intensidade máxima para o $\lambda_{em}=450$ nm e $\lambda_{exc}=520$ nm. A supressão do sinal de fluorescência foi monitorada titulando a solução de GO com concentrações crescentes de Cu^{2+} , e foi possível notar uma atenuação gradativa nos valores de intensidade de acordo com o aumento das concentrações de cobre, resultado da interação do cobre com estruturas conjugadas e aromáticas, bem como de grupos contendo oxigênio. A modelagem matemática que melhor se ajustou as intensidades foi a de Ryan e Weber, e isso se deve ao ajustamento não linear. Esse mesmo modelo, evidenciou uma interação muito boa do GO com o íon metálico, devido aos valores de $\text{Log } K = 3,19$ e CL de $5,93 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$, além de que, a partir do valor de 38,1 a fluorescência não diminuiu mais, comprovando a capacidade de complexação do cobre com os sítios de ligação disponíveis para interação do óxido de grafeno. Assim, o GO pode ter uma abordagem eficiente para interagir com metais e pode ser uma nova ferramenta para remediação de áreas contaminadas por íons de cobre.

Palavras-chave: Supressão de fluorescência. Óxido de grafeno. Metal. Cobre. Interações moleculares.

ABSTRACT

The contamination of water by heavy metals such as copper has been the subject of many studies in recent years, due to the increased concentrations of this metal in the environment due to the high mobilization to fresh water through soils, and residues from human activities, such as mining, industry and agriculture. Thus, it is essential to develop efficient methods, techniques and materials for applications in treatments, remediation, sensing and detection of pollutants. Carbon nanomaterials have gradually gained the center of attention, especially materials based on graphene such as graphene oxide (GO), which has unique properties and has interesting functional groups for environmental applications. Based on this, the present study sought to evaluate the capacity of graphene oxide to bind through chemical complexation to copper metal, in order to identify and understand the mechanisms involved in these interactions. For this, the molecular fluorescence technique was associated with the mathematical models of Ryan and Weber and that of Stern-Volmer. As a result, the GO showed fluorescence in the visible region, with maximum intensity for $\lambda_{em} = 450$ nm and $\lambda_{exc} = 520$ nm. The suppression of the fluorescence signal was monitored by titrating the GO solution with increasing concentrations of Cu^{2+} , and it was possible to notice a gradual attenuation in the intensity values according to the increase in copper concentrations, as a result of the interaction of copper with conjugated and aromatic structures, as well as oxygen-containing groups. The mathematical modeling that best fitted the intensities was that of Ryan and Weber, and this is due to the non-linear adjustment. This same model, showed a very good interaction of GO with the metal ion, due to the values of $\text{Log } K = 3,19$ and CL of $5,93 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$, besides that, from the value of 38,1 fluorescence has not decreased further, proving the complexing capacity of copper with the available binding sites for the interaction of graphene oxide. Thus, the GO can have an efficient approach to interact with metals and can be a new tool for remediation of areas contaminated by copper ions.

Keywords: Suppression of fluorescence. Graphene oxide. Metal. Copper. Molecular interactions.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Representação esquemática de alótropos de carbono.....	24
Figura 2 - Modelo estrutural de óxido de grafeno constituído a partir do óxido de grafite proposto por Lerf – Klinowski.....	25
Figura 3 - Etapas para obtenção de óxido de grafeno a partir da oxidação do grafite. Folhas de grafite (a), passando pela oxidação química, gerando óxido de grafite (b), sequencialmente esfoliadas para obtenção das folhas de óxido de grafeno (c), e por fim há um detalhamento de sua estrutura.....	27
Figura 4 - Estados de spin eletrônicos de moléculas fluorescentes onde, S_0 é o estado fundamental singleto, e S_1 é o primeiro estado excitado singleto.....	29
Figura 5 – Imagem topográfica por AFM do óxido de grafeno utilizado no trabalho.....	37
Figura 6 – Espectro de FTIR-ATR para o óxido de grafeno sintetizado.....	38
Figura 7 – Titulação potenciométrica e sua derivada para a obter o ponto de viragem, e posteriormente aplicar na fórmula e quantificar os grupamentos ácidos do GO.....	39
Figura 8 – Difratogramas de raios X do óxido de grafeno e o grafite nanométrico utilizado na síntese.....	40
Figura 9 – Comparação dos espectros de Raman para o grafite e óxido de grafeno sintetizado.....	42
Figura 10 - Espectro de absorção UV-Vis da dispersão de óxido de grafeno.....	43
Figura 11 - Espectros de excitação de fluorescência do óxido de grafeno sintetizado, em distintos comprimentos de onda de emissão.....	44
Figura 12 - Espectros de emissão de fluorescência do óxido de grafeno sintetizado, em distintos comprimentos de onda de excitação.....	45
Figura 13 - Espectro de emissão de fluorescência do óxido de grafeno sintetizado, destacando as transições eletrônicas no comprimento de onda de excitação de 520 nm.....	46
Figura 14 - Testes iniciais de concentração e ajustamento do melhor comprimento de onda de emissão em 450 nm (a) e 650 nm (b).....	47
Figura 15 – Espectros dose-resposta respectivos as adições crescentes de concentrações de cobre no óxido de grafeno, com leituras no comprimento de onda de emissão de 450nm.....	48
Figura 16 – Espectros dose-resposta respectivos as adições crescentes de concentrações de cobre no óxido de grafeno, com leituras no comprimento de onda de excitação de 520nm...	49

Figura 17 - Curva baseada no modelo de Stern-Volmer para a supressão de fluorescência para o GO com as adições de cobre, na modalidade emissão ($\lambda_{em} = 450nm$). A linha vermelha representa o ajuste da equação (1) sobre os dados de intensidade obtidos versus as concentrações adicionadas.....51

Figura 18 - Curva baseada no modelo de Ryan e Weber para a supressão de fluorescência para o GO com as adições de cobre, na modalidade emissão ($\lambda_{em} = 450nm$). A linha vermelha representa o ajuste da equação (3) sobre os dados de intensidade obtidos versus as concentrações adicionadas.....52

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO.....	13
2	OBJETIVOS.....	15
2.1	Objetivo Geral	15
2.2	Objetivos Específicos.....	15
3	JUSTIFICATIVA	15
4	REFERENCIAL TEÓRICO.....	17
4.1	Cobre e suas interações	17
4.1.1	Caracterização, importância e efeitos.....	17
4.1.2	Poluição que abrange o metal cobre	19
4.1.3	Purificação e remoção de cobre de águas e efluentes	20
4.2	Óxido de Grafeno.....	23
4.2.1	Estrutura	25
4.2.2	Síntese	26
4.3	Fluorescência Molecular	28
4.3.1	Supressão de fluorescência.....	31
5	METODOLOGIA.....	32
5.1	Síntese de óxido de grafeno.....	32
5.2	Técnicas de Caracterização do GO.....	33
5.2.1	Espectrofotometria de absorção molecular UV – Vis.....	33
5.2.2	Titulação Potenciométrica.....	33
5.2.3	Espectroscopia Raman (FT-Raman).....	34
5.2.4	Espectroscopia no infravermelho (FTIR - ATR).....	34
5.2.5	Microscopia por Força Atômica (AFM).....	34
5.2.6	Difratometria de raios X (DRX).....	34
5.3	Análises de Supressão de Fluorescência Molecular.....	35
5.4	Modelagem.....	36

6	RESULTADOS ESPERADOS.....	37
6.1	Caracterização do óxido de grafeno sintetizado.....	37
6.1.1	Microscopia por Força Atômica (AFM).....	37
6.1.2	Espectroscopia no Infravermelho (FTIR).....	38
6.1.3	Titulação Potenciométrica.....	39
6.1.4	Difratometria de Raios X.....	40
6.1.5	Espectroscopia Raman.....	41
6.1.6	Espectroscopia no UV-Visível.....	42
6.2	Espectroscopia de Fluorescência Molecular.....	43
6.2.1	Óxido de Grafeno.....	43
6.2.2	Análises de adição de cobre.....	46
6.3	Modelagem matemática.....	51
7	CONCLUSÃO.....	53
8	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	55

1 INTRODUÇÃO

As atividades antrópicas estão interligadas, e em todos os processos existem interações com seus respectivos ambientes, dessa forma, gerando algum tipo de impacto sejam eles sociais, econômicos, políticos, ambientais, entre outros. Sabendo disso, em certo momento as ações humanas são refletidas no meio ambiente, Derísio (2014) e Braga et al. (2005) mencionam que os indivíduos reagem com o seu ambiente produzindo especificadamente, resíduos, estes que podem influenciar na qualidade do ar, da água, e do solo.

Os problemas ambientais são continuamente intensificados pela expansão industrial e o crescimento populacional e estão fortemente atrelados ao padrão de produção e consumo, por conta da alta demanda de produtos e serviços. Como consequência, esses fatores geram um extrativismo desenfreado de recursos naturais, portanto acelerando processos de degradação e emissão de poluentes principalmente aos corpos hídricos, assim aumentando a tendência de redução de disponibilidade hídrica (TUCCI; HESPANHOL; NETTO, 2003).

A contaminação das águas por metais pesados tem sido alvo de muitos estudos nos últimos anos. Já se sabe que, essa contaminação pode ser tanto de forma natural, como de caráter antropogênico. Segundo Palaniappan et al. (2013), metais traço, como por exemplo o cobre, existe naturalmente na água de diferentes localidades. No entanto, atividades humanas como mineração, indústria e agricultura, vêm aumentando as concentrações desse metal e muitos outros no meio ambiente, a partir da alta mobilização para a água doce, por meio de solos e resíduos (CARR; NEARY, 2008).

No Brasil, anualmente inúmeras pessoas morrem ou são contaminadas, devido a problemas relacionados com a qualidade inapropriada da água para o consumo humano. Os registros do Sistema Único de Saúde (SUS) evidenciam que 80% das internações hospitalares no país são por doenças de veiculação hídrica (MERTEN; MINELLA, 2002). E ainda, existem estudos que comprovam, a bioacumulação nos tecidos do organismo de seres humanos, que são expostos sucessivamente a metais traços, sendo algo preocupante e com sérias consequências para a qualidade de vida (UNEP GEMS, 2007).

É extremamente importante o desenvolvimento de métodos, técnicas e materiais eficientes para aplicações em tratamentos, remediação, sensoriamento e detecção de poluentes, visto que, água de baixa qualidade se torna dispendiosa a sociedade, devido a degradação de serviços ecossistêmicos, gastos associados à saúde, impactos nas atividades econômicas como produção industrial, agricultura e turismo, aumento de despesas com o

tratamento da água e conseqüentemente, redução de valores imobiliários, além de expor o meio ambiente a possíveis danos irreversíveis (PALANIAPPAN et al., 2013).

A nanotecnologia tornou-se um vasto campo de exploração por permitir trabalhar com a matéria em nível atômico e molecular (SILVEIRA; FOLADORI, 2016), e ela está diretamente associada ao desenvolvimento de novos nanomateriais, estes que em ordem nanométrica, abaixo de um certo tamanho crítico possuem propriedades diferentes daquelas observadas para o mesmo material em escala macro (ZARBIN, 2007), assim sendo potencialmente aplicáveis em diversas áreas, entre elas a ambiental.

Os nanomateriais baseados em carbono têm conquistado progressivamente o centro das atenções, em especial os materiais baseados em grafeno como o óxido de grafeno (GO), devido a disponibilidade de locais altamente ativos, grande área superficial e por sua constituição ser definida por uma camada de grafeno funcionalizada com grupos epóxi, hidroxila, carboxílico e carbonila, que o torna ainda mais interessante para aplicações ambientais, como por exemplo na remoção de poluentes da água (WANG et al., 2013a; LUJANIENĖ et al., 2017; WANG et al., 2015b; ZHANG et al., 2014).

Os grupos contendo oxigênio na rede de grafeno faz com que as folhas de GO exibam muitas propriedades surpreendentes, como excelente dispersibilidade em água, modificação de superfície, compatibilidade biológica, além de ser um material barato, não tóxico, foto-estável, e ecologicamente correto (ZHU et al., 2010; DREYER et al., 2011; EDA; CHHOWALLA, 2010). Ainda, cabe ressaltar que o GO consiste em carbonos mistos sp^2 e sp^3 , isso está relacionado aos grupos funcionais ricos em oxigênio, estes, que abrem o gap óptico, fazendo com que o GO apresente fluorescência (MATHKAR et al., 2012), característica que pode ser aplicada para investigar a natureza estrutural e funcional do óxido de grafeno.

As fascinantes propriedades químicas e físicas desse nanomaterial inspira novos estudos e pesquisas visto que ainda existem lacunas a serem exploradas, como a compreensão de sua estrutura, tornando-se essencial investigar a respeito de algumas características químicas do GO, tal como, a sua interação com espécies metálicas. Com base nisso, o presente estudo buscará avaliar a capacidade do óxido de grafeno se ligar através de complexação química de metais pesados, como o cobre, com o intuito de identificar e compreender os mecanismos envolvidos nessas interações, para isso, será utilizada a combinação da técnica de fluorescência molecular atrelada a modelos matemáticos.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo Geral

Este trabalho tem como objetivo, elucidar os principais mecanismos envolvendo a interação do óxido de grafeno com o cobre, para isso utilizando a combinação de diferentes modelos matemáticos e a espectroscopia de fluorescência molecular.

2.2 Objetivos Específicos

A fim de alcançar o objetivo geral, foram estabelecidos os seguintes objetivos específicos:

- Sintetizar e caracterizar o óxido de grafeno;
- Verificar as propriedades físico-químicas da interação de óxido de grafeno e cobre por espectroscopia de fluorescência molecular;
- Avaliar a influência da concentração do metal nos sinais de fluorescência molecular do óxido de grafeno;
- Mensurar a capacidade de complexação do óxido de grafeno e a constante de estabilidade de ligação, a partir de modelos matemáticos.

3 JUSTIFICATIVA

O alto potencial poluidor por diversas das atividades industriais, de mineração e agrícolas por si só, justifica a realização de estudos, pesquisas e ações que venham a fornecer subsídios para o desenvolvimento de tecnologias capazes de garantir a manutenção de padrões adequados de qualidade ambiental e possibilitar o uso múltiplo dos recursos hídricos.

Na literatura não foram encontrados estudos da avaliação do óxido de grafeno a partir de sua complexação com o cobre utilizando a espectroscopia de fluorescência molecular e modelos matemáticos, tornando esse trabalho inédito. A modelagem do óxido de grafeno utilizando cálculos matemáticos, poderá trazer importantes informações a respeito da estrutura e reatividade do GO com a presença de substâncias químicas que normalmente estão presentes nas águas, tal como, o metal cobre em níveis traço.

Atualmente, existem vários trabalhos que evidenciam a eficiência de remoção de Cu (II) utilizando o óxido de grafeno (WHITE et al., 2018; WU et al., 2013; SITKO et al., 2013),

no entanto, esses trabalhos não mostram como é o mecanismo de adsorção, como as interações se comportam e ocorrem, além dos grupamentos funcionais necessários para que ocorra as interações, e isso, acaba sendo uma lacuna presente na literatura, logo, se faz necessário a busca para solucionar e compreender esses fatores ainda não explicados.

Esse trabalho se propõe em todas as instâncias de seu desenvolvimento estar alinhado a sustentabilidade, de maneira a compor algumas metas dos “17 Objetivos de Desenvolvimento Sustentável (ODS)”, presentes na Agenda 2030, lançada em 2015 pela Organização das Nações Unidas (ONU), que abrangem temas ligados às dimensões ambiental, social, econômica e institucional do desenvolvimento sustentável (PNUD, 2015).

A sustentabilidade está atrelada a fazer melhores escolhas, como a síntese de GO por uma rota química de alto rendimento que utiliza matéria-prima brasileira, no uso da técnica de espectroscopia de fluorescência molecular que possui simplicidade instrumental e baixo custo de manutenção e análise, quando comparada a outros métodos analíticos. Cabe destacar que, já existem metodologias baseadas na supressão da fluorescência descritas na literatura (DE CASTRO et al., 2001; BLATT; SAWYER, 1985; CABRINI; VERKMAN, 1986; CHALPIN et al., 1983; FATO et al., 1986; HAIGH et al., 1979; SIKARIS et al., 1982; VERMEIR; BOENS, 1992; BLATT et al., 1981), algumas empregadas na caracterização de nanopartículas, fator essencial para a elaboração do presente estudo. Além disso, propõe-se o uso do óxido de grafeno para a complexação de um metal essencial aos seres vivos, e também um íon metálico muito utilizado e encontrado na região de Caçapava do Sul - RS, local onde será desenvolvido esse trabalho.

O município possui expressiva atividade agrícola, conseqüentemente expondo o meio ambiente a insumos agrícolas baseados em cobre. No entanto, a escolha do metal deu-se principalmente ao fato do município de Caçapava do Sul historicamente possuir uma jazida de cobre explorada por mais de 100 anos, de 1865 a 1996, chamada Minas do Camaquã. Segundo Brunch et al. (2006) somente em 1981 uma barragem de rejeitos foi construída, antes disso, o estéril e o rejeito eram depositados em locais impróprios, como a área de várzea da Microbacia Hidrográfica do Arroio João Dias e também em depressões circunvizinhas à mina. As conseqüências dessas ações foram um enorme passivo ambiental que até hoje impacta a região (HANSEN; FENSTERSEIFER, 2000).

Sabendo disso, o presente e o futuro dependem de ações que visem a preservação e recuperação socioambiental, uma vez que os impactos ao meio ambiente são cumulativos, e se não forem encontradas maneiras para solucionar ou mitigar os problemas, eles irão se intensificar e as conseqüências serão refletidas sobretudo no âmbito dos recursos hídricos.

Assim sendo crucial entender a complexação do cobre com o óxido de grafeno para possivelmente melhorar as aplicações do GO em tecnologias que visem garantir a qualidade da água.

4 REFERENCIAL TEÓRICO

4.1 Cobre e suas interações

4.1.1 Caracterização, importância e efeitos

O cobre é classificado como um metal de transição, possui símbolo químico Cu, número atômico 29, massa molar de $63,546 \text{ g mol}^{-1}$, ponto de fusão $1084,85 \text{ }^\circ\text{C}$ e sua abundância isotrópica natural é $69,15\% \text{ }^{63}\text{Cu}$ e $30,85\% \text{ }^{65}\text{Cu}$ (LINDER et al., 1996). Esse elemento de acordo com Rodrigues et al. (2012), está presente em uma grande diversidade de sais minerais e de compostos orgânicos, e também pode ser encontrado na natureza na sua forma metálica (Cu^0). Entretanto, o metal ainda exibe outros três estados de oxidação, sendo eles o íon cuproso (Cu^+), cúprico (Cu^{2+}) e íon cobre trivalente (Cu^{3+}).

Os estados de oxidação mais comuns são o $1+$ e $2+$, estes que são facilmente encontrados em solução aquosa, embora aconteça uma reação de desproporcionamento, que Linder et al. (1996) destacam que há uma tendência do íon cobre $1+$ passar para $2+$, por consequência do íon cuproso ser instável, dessa forma sendo facilmente oxidado a íon cúprico. Enquanto o estado de oxidação do íon cuproso é mais corriqueiro, o íon cobre trivalente acaba sendo raro, devido sua ocorrência se dar somente em poucos compostos, que geralmente são fortes agentes oxidantes (RODRIGUES et al., 2012).

Segundo Silva et al. (2019), o Cu (II) apresenta afinidade por bases de Lewis duras, como íons O^{2-} , OH^- e CO_3^{2-} e por bases de Lewis macias, como o íon S^{2-} , isso se deve ao seu caráter de ácido de Lewis de fronteira, e lembrando que, a dureza ou moleza referem-se em especial, à estabilidade das interações. Já o Cu (I) têm caráter de ácido de Lewis macio e evidencia maior atração por bases também macias. Conforme Davenport et al. (2002), são essas afinidades que explicam a ocorrência de cobre na natureza principalmente na forma de minérios sulfetados, em locais como depósitos subterrâneos, mas também, em camadas superiores aos depósitos minerais, onde o ambiente é mais oxidante, dessa maneira o cobre ocorre como óxidos, carbonatos, hidroxissilicatos e sulfatos, e a partir desses minerais que o cobre metálico geralmente é produzido para ser utilizado na indústria.

Os minerais como a calcocita, calcopirita, bornita e malaquita se destacam para a exploração por possuírem cobre em quantidades significativas. Mas, o cobre pode estar presente de maneira não tão abundante em outros minerais, como é o caso da turquesa, que é conhecida e estimada devido sua beleza (RODRIGUES et al., 2012).

O cobre desde sua descoberta até o presente momento é considerado um metal importante e extremamente útil, sendo o mais empregado na obtenção de ligas metálicas, utilizado em equipamentos e sistemas elétricos tais como geradores, transformadores, fios, cabos condutores, conectores de aterramento, entre outros (RODRIGUES et al., 2012). O amplo uso do cobre metálico está associado às suas propriedades como um ótimo condutor elétrico e térmico, sua flexibilidade, ser relativamente barato e possuir resistência à corrosão (DOEBRICH, 2009).

O cobre normalmente é conhecido pelo termo "metal pesado", mas isso não se deve ao caráter poluidor, mas por ser um elemento metálico com uma densidade superior a 5 g/cm^3 , capaz de formar sulfetos (ADRIANO, 1986). As principais propriedades desse tipo de elemento, são os elevados níveis de reatividade e bioacumulação, ou seja, além do cobre ser capaz de desencadear diversas reações químicas não metabolizáveis (organismos vivos não degradam), faz com que permaneçam em caráter cumulativo ao longo da cadeia alimentar (DUFFUS, 2002).

A química desse metal pesado, é profundamente alterada pelo estado eletrônico e de oxidação, especialmente nos sistemas biológicos. A facilidade com que ocorre essa alteração pode por exemplo afetar diversas moléculas através da oxidação, causando peroxidação de lipídios, dano do DNA por oxidação das bases nitrogenadas, entre outros. Por outro lado, a transição entre estes distintos estados de oxidação permite a participação do cobre em diversas atividades catalíticas próprias da transferência de elétrons (UAUY et al., 1998).

Diversas funções essenciais o cobre exerce no corpo humano, como o crescimento, mecanismos de defesa, mineralização óssea, maturação de eritrócitos e leucócitos, transporte de ferro, desenvolvimento cerebral, entre outros (LINDER et al., 1996). De acordo com Rodrigues et al. (2012) o íon cobre (II) é um elemento traço fundamental aos seres vivos, sendo um dos mais abundantes em humanos, com ingestão diária de 2 a 5 mg de cobre por dia.

É imprescindível mencionar que esse elemento químico, como citado anteriormente, é um micronutriente essencial para plantas, animais e humanos, que está envolvido na função de várias enzimas e outras proteínas necessárias em uma ampla gama de processos metabólicos. Mas ao mesmo tempo que ele pode ser útil, ele em altos níveis, pode ser

deletério, então deve se ter um equilíbrio entre essencialidade e toxicidade (GEORGOPOULOS et al., 2001).

Por fim, destaca-se que esse metal possui uma propensão intrínseca para reagir no ambiente de maneiras que influenciam sua biodisponibilidade e toxicidade. Nos recursos hídricos por exemplo, a absorção e toxicidade do Cu^{2+} são influenciadas por reações de complexação, bem como pela ligação competitiva no local de absorção (MACRAE et al., 1999; MARR et al., 1999; SANTORE et al., 2001). Em águas naturais, os íons de cobre formam complexos estáveis com os grupos $-\text{NH}_2$, $-\text{SH}$ e $-\text{OH}$ de matéria orgânica dissolvida. Por exemplo, em águas naturais típicas, mais de 98% do cobre dissolvido pode ser complexado com matéria orgânica natural dissolvida (TIPPING, 1994; BRYAN et al., 2002).

4.1.2 Poluição que abrange o metal cobre

O modo de produção e consumo da sociedade moderna é um dos pontos negativos mais marcantes atrelados a poluição do solo, água e ar. Entretanto, existe a possibilidade de ocorrência de poluição acidental por eventos não previstos, como derramamentos, vazamentos e emissões não controladas, mas existe a contaminação ambiental por lançamentos industriais de gases, material particulado, resíduos sólidos e efluentes líquidos, fatores que são críticos em locais onde combinam indústria e baixa prevenção (JURAS, 2015).

Segundo Andrezza et al. (2013) as principais atividades que se destacam pelo alto potencial poluidor onde o cobre está presente, são as áreas de mineração desse metal, áreas de rejeito de mineração, lodo de esgoto, resíduos, efluentes industriais, insumos agrícolas, dejetos de suínos e a vitivinicultura.

No Brasil, há vários casos de contaminações por metais pesados, que incluem o cobre, tal como, a contaminação da cidade de Paulínia – SP pelos resíduos oriundos de uma indústria química. Foram submetidos a exames 166 moradores dessa cidade, 53% apresentaram contaminação crônica e 56% das crianças revelaram índices elevados de cobre, zinco, alumínio, cádmio, arsênico e manganês. Além de ter sido observado a incidência de tumores hepáticos e de tireoide, dermatoses, alterações neurológicas, entre outras disfunções (GUAIME, 2001).

Os casos mais recentes e marcantes relacionados às contaminações por metais tóxicos no país, estão associados ao rompimento de barragens de rejeitos. Sobretudo, a do Fundão de propriedade da empresa Samarco Mineração S.A. em Mariana - MG, em 2015, e a do Córrego do Feijão, administrada pela Vale S.A., em Brumadinho - MG, em 2019. Rompimentos que

de acordo com Freitas et al. (2019), provocaram os mais graves desastres em barragens de mineração no mundo desde 1960, visto que foram lançados aproximadamente 13 milhões de m³ de lama com rejeitos de mineração, ocasionando enormes impactos ambientais, principalmente ao rio Paraopeba, e um número muito grande de óbitos humanos.

Os autores Da Silva, Ferreira e Scotti (2015), por meio de visitas à área afetada em Mariana e análise técnica de diferentes relatórios, como o de Monitoramento da Qualidade das Águas Superficiais do Rio Doce no Estado de Minas Gerais, fornecido pelo Instituto Mineiro de Gestão das Águas (IGAM), destacaram que houve contaminação da água pelos metais: arsênio, ferro, manganês, cobre, chumbo, magnésio e alumínio em valores superiores aos estabelecidos na legislação (CONAMA 357/2005).

O município de Caçapava do Sul pode ser considerado outro exemplo de danos sociais, econômicos e principalmente ambientais, relacionados a mineração de cobre. De acordo com Laybauer (1998) durante o processo de exploração do minério de cobre, boa parte dos efluentes e rejeitos foram lançados diretamente no Arroio São João Dias situado no município. Esse mesmo autor, após vários estudos comprovou que a mineração causou incrementos significativos nas concentrações de Cu, Fe, Al nas águas do arroio, bem como o pH, a condutividade e os sólidos em suspensão também aumentaram seus valores de forma significativa, refletindo nitidamente a entrada dos efluentes provenientes da atividade mineira.

Além desses exemplos, existem diversas outras contaminações por empresas que utilizam como incremento o cobre, dessa forma, sendo fundamental a intervenção por fiscalizações, investimentos por parte das empresas em tecnologias para o tratamento de seus resíduos, efluentes e rejeitos, uma sociedade que participa dos acontecimentos de sua cidade, como ter uma opinião crítica em relações as decisões de instalações dessas empresas, além de um olhar cuidadoso com o ambiente por parte de todos os indivíduos, a fim de propiciar uma melhor qualidade de vida para os seres em geral (SENAI, 2003).

4.1.3 Purificação e remoção de cobre de águas e efluentes

O desenvolvimento de novas tecnologias e metodologias específicas para a descontaminação de águas e de esgotos industriais e urbanos, contaminados por elementos metálicos pesados, têm se tornado impreterível. De acordo com Scarazzato et al. (2017), os fatores que vem contribuindo para essa mudança eficiente estão associados com o aumento de leis ambientais rigorosas, questões econômicas relacionadas a minimizar o desperdício de

matérias-primas, além da necessidade de reaproveitamento da água, em razão de constantes ameaças globais de escassez de água potável.

O tratamento da água emprega distintos processos unitários e operações para adequar a água de diferentes mananciais aos padrões de qualidade definidos pelos órgãos de saúde e agências reguladoras (CEBALLOS; DANIEL; BASTOS, 2009). A Portaria MS nº 2.914, de 12 de dezembro de 2011 dispõe sobre os procedimentos de controle e de vigilância da qualidade da água para consumo humano e seu padrão de potabilidade, e evidencia valores limites para diferentes substâncias químicas que apresentam riscos à saúde humana, tal como os metais. Ainda, na Resolução CONAMA n.º 430, de 13 de maio de 2011 estão dispostos as condições e os padrões de lançamento de efluentes contendo substâncias químicas como o cobre.

As tecnologias mais utilizadas para a remoção de metais pesados de soluções englobam vários processos tais como osmose reversa, precipitação química, ultrafiltração, eletro-diálise, troca iônica e a adsorção (ORTIZ, 2000; SOUSA, 2007; GURGEL et al., 2008). No entanto, métodos mais baratos e mais eficientes para melhorar a qualidade dos efluentes, a fim de se adequar a legislação vigente estão se destacando, a maioria deles segundo Burakov et al. (2018) e Wang et al. (2017) se baseiam no uso de processos de adsorção, visto que é uma técnica simples, fácil de operar, de baixo custo, não produz lodo tóxico, e pode ser uma técnica ainda mais interessante quando utiliza nanomateriais baseados em carbono como adsorvente.

O uso de nanomateriais nos processos de tratamento e purificação de água já demonstram um grande potencial para melhorar a eficiência dos mesmos, dessa forma aumentando o abastecimento de água com qualidade e por meio de fontes seguras e não convencionais para a população (BOTTERO; ROSE; WIESNER, 2006; QU; ALVAREZ; LI, 2013; SAVAGE; DIALLO, 2005). A nanotecnologia pode promover soluções para o tratamento de águas e esgotos com alto desempenho e melhor custo-benefício, quando comparada com as infraestruturas tradicionais construídas pelos humanos (QU; BRAME; ALVAREZ, 2013).

A definição de nanomateriais de maneira simplificada de acordo com Zarbin (2007) baseia-se no fato de que abaixo de um determinado tamanho crítico, sempre na ordem de alguns nanômetros, as propriedades de um determinado material tornam-se diferenciadas daquelas notadas para o mesmo material em escala macroscópica, assim, com novas propriedades, existe novas possibilidades de utilização, e ainda podem ser preparados através do controle do tamanho e da forma das partículas de materiais já conhecidos.

A adaptação dos nanomateriais geram novas oportunidades para o desenvolvimento de tecnologias aplicadas aos tratamentos de águas e efluentes. Os nanomateriais de carbono em específico, podem ser aplicados na remoção de poluentes em águas por conta de suas propriedades peculiares que estão relacionadas à sua grande área superficial (KHAJEH; LAURENT; DASTAFKAN, 2013), promovendo uma adsorção mais rápida de poluentes orgânicos e inorgânicos como metais pesados e micropoluentes em águas quando comparado com outros adsorventes (NCIBI; GASPARD; SILLANPÄÄ, 2015).

Dentre os nanomateriais de carbono, o óxido de grafeno, que é um derivado de grafeno, pode ser considerado promissor na área de descontaminação dos recursos hídricos, visto que seus grupos funcionais podem ligar-se a íons metálicos (MADADRANG et al., 2012) e compostos orgânicos (NCIBI; GASPARD; SILLANPAA, 2015), através de interações eletrostáticas (BELE; SAMANIDOU; DELIYANNI, 2016) fazendo com que os poluentes sejam removidos.

Nos últimos anos, o GO tornou-se um dos nanomateriais mais estudados, exibindo grande potencial no campo da química ambiental, em especial, na purificação de água. Diversos artigos têm relatado seu potencial na eficiência como adsorvente na remoção de metais pesados e poluentes orgânicos (MANNA; SRIVASTAVA; MITTAL, 2016; SANTOS et al., 2007; DREYER; JIA; BIELAWSKI, 2010). Outro aspecto relevante, é que o GO utilizado nesse estudo é sintetizado a partir de nanografite brasileiro, de modo a usar uma matéria prima baseada na natureza e incentivar o comércio nacional. De acordo com Connor et al. (2018) soluções embasadas na natureza oferecem meios fundamentais para ir além das abordagens tradicionais para aumentar os ganhos em eficiência social, econômica e hidrológica, no que diz respeito à gestão da água, além de estarem alinhadas com a Agenda 2030 para o Desenvolvimento Sustentável.

A Organização das Nações Unidas para a Educação, a Ciência e a Cultura (Unesco), publicou um relatório em 2018 onde incentiva a busca por soluções baseadas na natureza (SbN) para o aperfeiçoamento da gestão da água Connor et al. (2018). Nesse sentido, as substâncias húmicas (SH) estão se destacando e sendo empregadas na redução dos impactos ambientais por metais tóxicos, como em efluentes e águas contaminadas contendo cobre, essa diminuição de impacto está atrelada a formação de complexos desses metais com as SH, consequentemente diminuindo a toxicidade (ZHOU et al., 2005).

O potencial de interação com metais está relacionado a presença de grupos funcionais tais como carboxilas, hidroxilas fenólicas e carbonilas (CHIEN; HUANG; WANG, 2003), assim as SH assumem um comportamento polieletrólítico e atuam como agentes

complexantes de vários íons metálicos, além de adsorverem vários poluentes orgânicos, reduzindo as concentrações desses elementos no ambiente (ROCHA; ROSA, 2003).

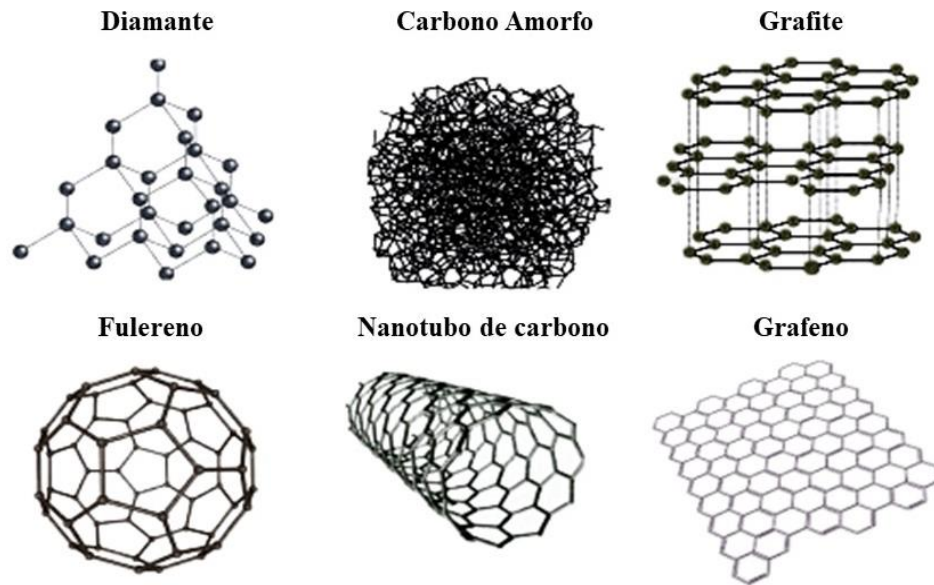
De acordo com Tombácz et al. (2019), o GO e as substâncias húmicas (principalmente os ácidos húmicos) são bastante semelhantes em sua composição química, contendo muitos grupamentos funcionais parecidos, mas atingem esse estado em processos diferentes. A natureza essencialmente aniônica dos ácidos húmicos e óxidos de grafeno, em pHs neutros e básicos, torna ambos apropriados para a ligação de poluentes catiônicos inorgânicos e orgânicos em águas naturais ou residuais (CHOWDHURY; BALASUBRAMANIAN, 2014; KERNDORFF; SCHNITZER, 1980; AMIROV et al., 2017).

4.2 Óxido de Grafeno

De acordo com Santos (2012), o carbono é um dos elementos de maior abundância na natureza e de importância vital para os seres vivos. A alotropia confere ao elemento diversidade de estados, em outras palavras, consiste em formar materiais do mesmo elemento com configurações estruturais distintas, em razão à hibridização dos orbitais moleculares (sp , sp^2 , sp^3).

Devido à capacidade do carbono formar diferentes ligações, ele pode ser encontrado em distintas formas alotrópicas estáveis apresentadas na Figura 1, que variam desde estruturas naturais como o diamante, carbono amorfo e grafite, até as sintetizadas artificialmente como nanotubos de carbono, fulereno e o grafeno (BURCHELL, 1999). Dentre esses novos materiais, o grafeno merece destaque, por possuir propriedades interessantes para a eletroquímica, eletrônica, e outras áreas, como alta condutividade elétrica e térmica, impermeabilidade a gases, transparência óptica e alta área superficial (DE CAMARGO, 2015).

Figura 1 – Representação esquemática de alótropos de carbono



Fonte: Adaptada de Matos, Galembeck e Zarbin (2016)

O grafeno segundo Geim e Novoselov (2007), consiste em uma monocamada atômica de carbono sp^2 , disposta em uma rede bidimensional cristalina hexagonal, semelhante a um favo de mel. Ainda, os autores relatam que o grafeno pode ser considerado precursor de todas as formas de carbono, e um dos mais promissores em inovadoras aplicações e tecnologias.

O termo grafeno foi empregado pela primeira vez em 1986 pelo pesquisador Boehm e seus colaboradores ao se referirem a folhas isoladas de grafite (BOEHM; SETTON; STUMPP, 1986). Contudo, somente em 2004, o grupo de Andre Geim e Konstantin Novoselov da Universidade de Manchester, num processo de “peeling” do grafite isolou e caracterizou pela primeira vez monocamadas de grafeno (NOVOSELOV et al., 2004), processo que hoje em dia é conhecido como “clivagem micromecânica” (ALVES, 2013). Contudo, esse método por mais que produza grafeno de alta qualidade, não é escalonável, dado que para esfoliar uma única folha, a atração de van der Waals entre duas camadas deve ser superada sem prejudicar nenhuma das folhas subsequentes, e isso pode ser extremamente difícil (ALLEN; TUNG; KANNER, 2010).

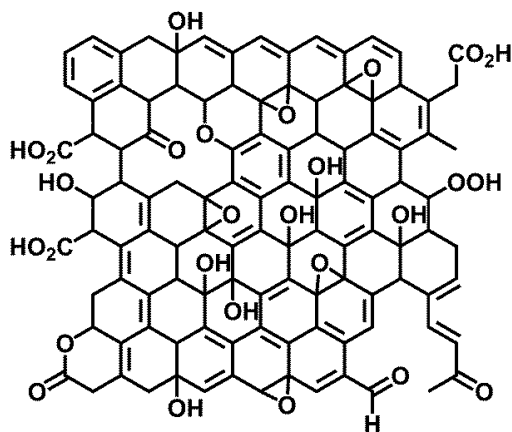
Conforme Mehl et al. (2014), um outro modo de isolar o grafeno do grafite pode ser através de processos de oxidação do grafite (aumenta a separação entre as folhas por meio de acréscimo de grupos funcionais oxigenados), seguido da esfoliação do óxido de grafite em água, originando o óxido de grafeno, este que é reduzido quimicamente na tentativa de reestabelecer a estrutura do grafeno. Esse processo é o mais empregado quando comparado com outros para obtenção de grafeno e permite uma produção em grandes quantidades, além

de gerar como subproduto o GO, material bidimensional excepcionalmente interessante, e ainda mais atrativo que o grafeno por conta de seus grupamentos funcionais.

4.2.1 Estrutura

O óxido de grafeno consiste basicamente em uma folha de grafeno funcionalizada com grupamentos carboxílicos nas bordas e grupos hidroxílicos, fenólicos e epóxidos no plano basal (MATOS, 2015). O modelo estrutural do GO mais reconhecido pela comunidade científica é o de Lerf-Klinowski (CHUA; SOFER; PUMERA, 2012). Nesse modelo (Figura 2), cada lamela de óxido de grafeno no óxido de grafite apresenta duas partes distintas distribuídas de forma aleatória: regiões aromáticas planas com anéis benzênicos não oxidados e regiões estruturalmente “enrugadas”, constituídas por anéis de seis membros alifáticos com grupamentos C=C, C-OH e O-C-O nos planos basais e grupos C=O e COOH nas extremidades (LERF et al., 1998; HE et al., 1998).

Figura 2 - Modelo estrutural de óxido de grafeno constituído a partir do óxido de grafite proposto por Lerf – Klinowski



Fonte: Adaptada de Dreyer, Todd e Bielawski (2014)

Segundo Zhu et al. (2010), esse material é fácil de ser dispersado em vários solventes, particularmente em água, isso está associado à sua borda ionizável que possui grupos -COOH. Outra característica interessante que Matos (2015) relata sobre o GO, é que ele pode ser considerado como uma molécula anfifílica, devido a maioria do plano basal ser hidrofóbico formado majoritariamente por ilhas de anéis aromáticos de benzeno não oxidados e poucos

grupos funcionais (epoxilas, e hidroxilas), e por conta de suas bordas hidrofílicas compostas principalmente por grupos funcionais carboxilados.

O óxido de grafeno como visto no modelo Lerf – Klinowski, possui muitos grupos oxigênio em sua estrutura, tornando-o extremamente reativo, portanto, interage com vários elementos e estruturas químicas. Mas de acordo com Khan et al. (2017) e Yin et al. (2019) vai muito mais além, o GO pode absorver efetivamente íons metálicos, corantes e micropoluentes orgânicos por meio de atração eletrostática, ligações de hidrogênio, interação π e outras forças de interação.

A presença de domínios sp^2 e a grande quantidade de grupos contendo oxigênio permitem que esses materiais interajam com um covalente, um não covalente e a combinação de ambas as interações com outras moléculas (AMIEVA et al., 2016). Dessa forma, produz híbridos ou materiais compostos com um conjunto específico de propriedades e aplicações potenciais (LOH et al., 2010), como dispersibilidade, purificação de águas, processabilidade, fabricação de dispositivos, entre outros (HIRSCH, 2010). Além disso, as interrupções da rede de ligação sp^2 pelos grupos funcionais tornam o GO eletricamente isolante (CHOWDHURY; BALASUBRAMANIAN, 2014).

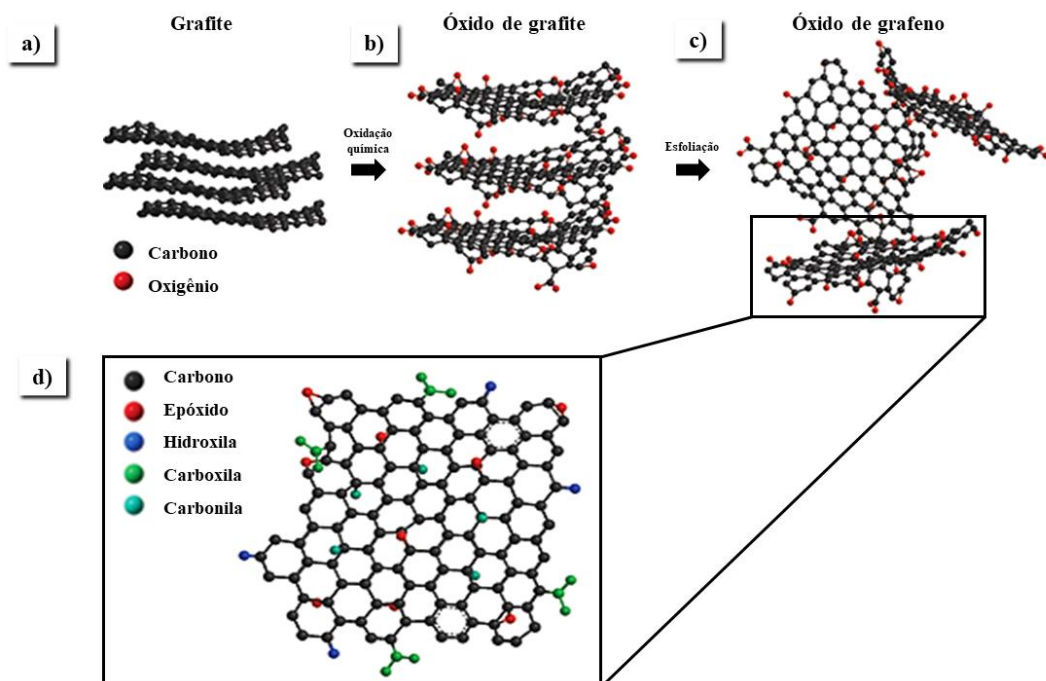
4.2.2 Síntese

Originalmente o procedimento para oxidar o grafite, envolvido na síntese do óxido de grafeno, foi desenvolvido em 1859 por Brodie, ele utilizava ácido nítrico fumegante (HNO_3) com clorato de potássio ($KClO_3$), mas com o tempo evoluiu para o método de Staudenmaier onde a oxidação do grafite era realizada adicionando ácido sulfúrico (H_2SO_4) e $KClO_3$ em diferentes partes da reação de oxidação (INAGAKI, 2013). Por fim, Hummers e Offeman desenvolveram o método derivado do trabalho de Staudenmaier, onde GO é extensivamente produzido a partir da etapa de oxidação do grafite (Figura 3a), a reação ocorre quando uma mistura de permanganato de potássio ($KMnO_4$) como agente oxidante forte é combinada com um H_2SO_4 concentrado, e o processo para obtenção de óxido de grafeno é completado por uma esfoliação subsequente de óxido de grafite geralmente feita por banho de ultrassom ou aquecimento rápido (WHITENER; SHEEHAN, 2014).

Portanto, a oxidação do grafite é realizada por meio de métodos químicos e/ou térmicos, a fim de obter óxido de grafite (Gr-O) visto na Figura 3b, onde átomos de carbono sp^2 são oxidados a sp^3 , e diversos grupamentos funcionais oxigenados (carbonilas, carboxilas, hidroxilas e epoxilas) são adicionados à estrutura do material (DOMINGUES, 2013),

consecutivamente o Gr-O é esfoliado para separação das suas folhas bidimensionais, produzindo dispersões de óxido de grafeno (GO) que mantém os grupos funcionais, isso pode ser observado respectivamente nas Figura 3c e Figura 3d.

Figura 3 - Etapas para obtenção de óxido de grafeno a partir da oxidação do grafite. Folhas de grafite (a), passando pela oxidação química, gerando óxido de grafite (b), sequencialmente esfoliadas para obtenção das folhas de óxido de grafeno (c), e por fim há um detalhamento de sua estrutura.



Fonte: Adaptado de Amieva et al. (2016)

Uma peculiaridade apontada por Khvostikova et al. (2011) em relação a este derivado de grafeno, está associada ao tipo de grafite utilizado na síntese influenciar diretamente nas propriedades finais e aplicações, uma vez que impacta na porosidade, área específica, densidade e rendimento. Além disso, os níveis de oxidação variam com base no método de preparação, e as condições de reação, tais como o tempo oxidação, temperatura e os agentes oxidantes também podem influenciar no óxido de grafeno sintetizado (BOTAS, 2012; SHAMAILA, 2016).

A inserção de grupos funcionais ocasiona um aumento do espaçamento interlamelar e mudança da hibridação dos átomos de carbono oxidados, de sp^2 (planar) para sp^3 (tetraédrica), com isso há uma intercalação desses grupos e ocorre a quebra das ligações de van der Waals.

O efeito mais notável da oxidação é a mudança de cor de cinza para marrom (CISZEWSKI, 2014; GAO, 2015; MCALLISTER, 2007; SHAH, 2015).

4.3 Fluorescência Molecular

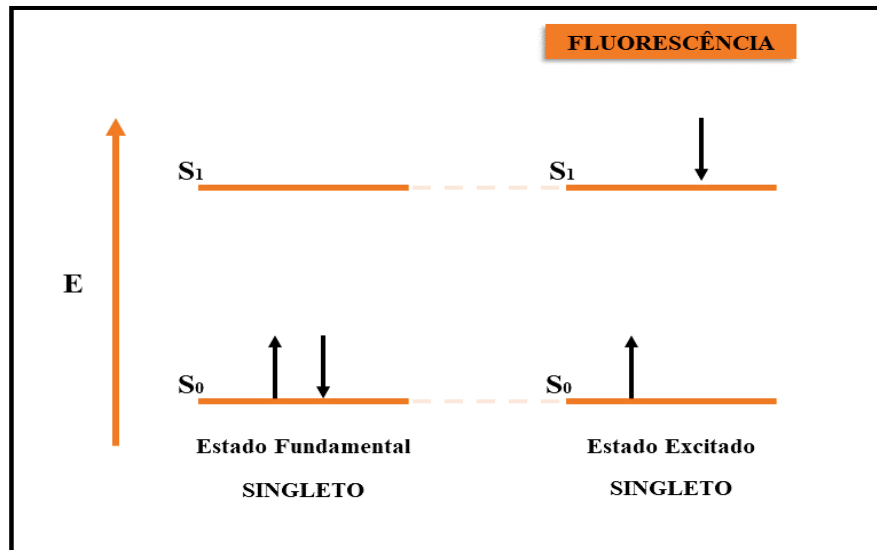
Os métodos analíticos são essenciais para a compreensão de interações moleculares, partindo disso, nesse tópico a espectroscopia de fluorescência molecular foi explorada a fim de embasar esse trabalho, visto que essa técnica é a principal empregada no desenvolvimento desse estudo.

A fluorescência molecular, é definida pela emissão de radiação eletromagnética a partir de moléculas que foram excitadas e que estão retornando ao seu estado fundamental. A partir da excitação por fótons de luz, os elétrons de valência de um orbital menos energético passam para um orbital de maior energia, quando retornam ao seu estado fundamental de menor energia emitem a fotoluminescência (COELHO, 2004).

A luminescência molecular é formalmente dividida em fluorescência e fosforescência, e o que distingue os fenômenos segundo Lakowicz (1999), diz respeito à diferença da multiplicidade de spin dos estados de energia envolvidos na transição eletrônica, quando a molécula é excitada por radiação eletromagnética. O autor esclarece que na fluorescência, os estados contêm multiplicidade de spin singleto, e na fosforescência, possuem multiplicidade tripleto.

Conforme Skoog, Holler e Crouch (2007), quando um elétron no estado excitado de energia preserva a orientação de spin que apresentava no estado fundamental ocorre a emissão fluorescente, dessa maneira mantendo sua multiplicidade de spin como singleto (Figura 4), e todo esse processo ocorre rapidamente (10^{-7} a 10^{-9} s).

Figura 4 - Estados de spin eletrônicos de moléculas fluorescentes onde, S_0 é o estado fundamental singlete, e S_1 é o primeiro estado excitado singlete.



Fonte: A autora (2020)

A espectroscopia de fluorescência molecular pode ser bastante útil na caracterização e análise de interações entre complexos, isso está relacionado a essa técnica ser muito seletiva e detectar grupos da fração cromófora em baixas concentrações (ARGUELHO et al., 2017; NARIMOTO, 2006; SANTOS, 2014). Vale destacar que, a parte da molécula orgânica responsável pela produção de coloração nos compostos é denominada de cromóforos (SANTOS, 2014).

Os pesquisadores Canellas e Santos (2005) destacam que a fluorescência molecular está relacionada a composição de uma molécula e com o tipo de ligação química. Eles descrevem que, moléculas com ligações simples (ligações σ) para excitar os elétrons precisam de muita energia, visto que estão contidos entre os núcleos atômicos da ligação. Com isso, o espectro obtido para essas moléculas será em comprimentos de ondas entre 200 e 300 nm, sendo comprimentos mais curtos.

Em contrapartida, as moléculas com estruturas mais complexas que possuem sistemas conjugados ou anéis aromáticos (formados por ligações π), para excitar seus elétrons π necessitam de pouca energia, isso se deve aos elétrons não estarem direcionados totalmente aos núcleos das ligações químicas, logo há uma maior liberdade para eles, dessa maneira seus espectros de emissão serão em comprimentos de onda longos, entre 500 e 700 nm (CANELLAS; SANTOS, 2005). Esse aumento na intensidade da fluorescência ocorre por conta da maior possibilidade de transições do tipo $\pi \rightarrow \pi^*$ de baixa energia. Para a maioria dos

compostos fluorescentes, a radiação emitida pode ser produzida tanto por transições $n \rightarrow \pi^*$ quanto por $\pi \rightarrow \pi^*$ (VALEUR, 2001).

Recentemente Galande et al. (2011) propuseram que a fluorescência do GO é de fluoróforos quase moleculares formados por grupos COOH e átomos de carbono sp^2 próximos, conforme estudos em estado estacionário de fluorescência dependente do pH. Além disso, SHANG et al. (2012) descobriram que todos os três tipos de grupos funcionalizados CO, C = O e O = C-OH estão relacionados à emissão, logo, estão envolvidos na fluorescência do GO.

Embora a fluorescência do GO seja reconhecida, até o presente momento, não foram encontrados muitos estudos que expliquem as interações de complexação, principalmente quando se utiliza a espectroscopia de fluorescência molecular aplicada ao GO e o íon metálico cobre. No entanto, existem vários estudos que demonstram a partir dessa técnica analítica, a complexação de ácidos húmicos com vários íons metálicos, dentre eles o cobre. Assim, como já foi mencionado anteriormente, o GO e as substâncias húmicas (principalmente os ácidos húmicos) possuem semelhanças estruturais, principalmente no que diz respeito aos grupamentos funcionais (TOMBÁ CZ et al., 2019). Sabendo disso, serão utilizados alguns resultados de estudos relacionados as substâncias húmicas, a fim de tornar esse estudo mais completo e detalhado.

As substâncias húmicas (SH) são compostas por anéis aromáticos e grupos funcionais reativos que são responsáveis pela alta capacidade de complexação com metais, com destaque para as espécies de cobre e alumínio (STEVENSON, 1994; PAUL, 2016). Inúmeros autores têm demonstrado que a complexação do cobre pela matéria orgânica em águas naturais é influenciada pela concentração e pelos tipos de grupos funcionais presentes na matéria orgânica (POWELL; FENTON, 1996; MASINI et al., 1998; LU; ALLEN, 2002), bem como, pelo tamanho das moléculas que compõe o material (LIN et al., 1995; SARGENTINI JR et al., 2001).

A técnica fotométrica mais utilizada para investigar as interações entre substâncias húmicas e íons metálicos é a espectroscopia de fluorescência molecular (ROCHA; ROSA, 2003; CAO et al., 2004) e essa técnica, ainda pode fornecer várias informações qualitativas e quantitativas relativas à estrutura molecular de substâncias presentes na matéria orgânica (CHEN et al., 2002). Diante deste fato, Peuravouri et al. (2002) mencionam que a presença de grupos receptores de elétrons promove diminuição da emissão de fluorescência, enquanto grupos doadores de elétrons provocam aumento da intensidade emitida, isso em sistemas aromáticos. O que pode ocorrer também, é um deslocamento da fluorescência para

comprimentos de onda maiores, provocado por grupos carbonilas, assim como grupos hidroxílicos e aminos.

Em síntese, a análise de substâncias húmicas está baseada na diminuição (supressão) da intensidade de fluorescência de uma amostra, geralmente provocada por interações moleculares (MANCIULEA et al., 2009) que podem ser pelo estado excitado, rearranjos moleculares, formação de complexos no estado fundamental e transferência de energia de colisão (ESTEVES DA SILVA et al., 1998a; ESTEVES DA SILVA et al., 1998b; MOUNIER et al., 2011). Ainda, alguns estudos (GRIMM et al., 1991; RYAN, WEBER, 1982 a; RYAN, WEBER, 1982 b) relataram a caracterização de metais pesados por meio de extinção da intensidade de fluorescência, tendo como exemplo a capacidade de íons metálicos como o Cu^{2+} se complexarem com a matéria orgânica. Com isso percebe-se que até o momento, os autores possuem uma tendência a trabalhar preferencialmente, com a matéria orgânica quando se trata de complexação com diferentes espécies químicas. Esse fato, demonstra que ainda existe um olhar desatento com outras estruturas constituídas principalmente de carbono, tal como o óxido de grafeno, então sendo extremamente essencial ampliar os estudos com diferentes materiais.

4.3.1 Supressão de fluorescência

A fluorescência de supressão ou análise de *quenching* segundo Manciualea et al. (2009), é um processo que reduz a intensidade de fluorescência de uma amostra, decorrendo no decaimento do sinal de fluorescência devido às interações moleculares que ocorrem no meio. O *quenching* em uma amostra pode ser acarretado por dois mecanismos que podem ocorrer de maneira independente ou simultânea. O primeiro consiste na complexação do metal com sítios fluorescentes da molécula, este que é conhecido por supressão estático. O segundo, consiste na supressão dinâmica, que ocorre devido a colisão de moléculas fluorescentes com íons metálicos, dessa forma envolvendo um processo de transferência de energia (SENESI, 1990; MANCIULEA et al., 2009; WU et al., 2013).

De acordo com Bozkurt et al. (2012), o mecanismo que descreve simplifcadamente essa extinção de fluorescência é descrito pela equação (1) de Stern -Volmer:

$$\frac{I_0}{I} = 1 + K_{SV} \cdot (Q) \quad (1)$$

Onde I_0 é a intensidade de fluorescência na ausência de inibidor, I é a intensidade de fluorescência na presença de inibidor, Q é a concentração do inibidor e K_{SV} é a constante de extinção de Stern -Volmer.

O óxido de grafeno apresenta uma alta eficiência em supressão de emissão da fluorescência relatada para os fluoróforos orgânicos tradicionais, que é atribuída principalmente pelo forte efeito de empilhamento $\pi - \pi$ e a interação eletrostática entre o fluoróforo e as moléculas de GO (ZHU, et al., 2016).

Por fim, vale destacar que os metais pesados podem acelerar a velocidade das transferências intersistemas das transições eletrônicas, mecanismo este que entra em competição com o processo de fluorescência (SEITZ, 1981).

5 METODOLOGIA

A metodologia está dividida em três principais seções, a síntese e caracterizações do óxido de grafeno, a análise da supressão de fluorescência e a modelagem. A primeira seção busca apresentar como foi feito o processo de obtenção do GO e sua caracterização, que mais tarde nesse trabalho, serve como base para entender as interações com o íon metálico adicionado. A segunda seção é a mais importante, nela estão contidos os procedimentos experimentais realizados para que houvesse a supressão de fluorescência. Por fim, a terceira seção apresenta os modelos matemáticos empregados para encontrar a principal constante, a capacidade de complexação. A primeira etapa foi realizada antes da pandemia acontecer, a segunda foi realizada em alguns dias do mês de abril de 2021, onde foi acessado os laboratórios, para realizar os procedimentos experimentais, e a terceira também foi feita no mês de abril a partir dos dados obtidos em laboratório.

5.1 Síntese de óxido de grafeno

A partir do método de Hummers e Offeman modificado (HUMMERS; OFFEMAN, 1958) foi realizada a preparação do óxido de grafite (Gr-O), este que posteriormente utiliza-se para a síntese de óxido de grafeno.

Nesse método, foram adicionados 60 mL de H_2SO_4 em um balão redondo de 500 mL contendo 1,0 g de nanografite (Sigma-Aldrich, $< 20 \mu m$). Em banho de gelo, essa mistura foi mantida em agitação magnética por 15 minutos. Passado este tempo, adicionou-se 3,5 g de $KMnO_4$, removeu-se o banho de gelo, e agitou-se magneticamente por mais duas horas.

Sequencialmente, a mistura retornou ao banho de gelo e foram adicionados em quarenta minutos, 200 mL de água destilada, mantendo em agitação magnética, e posteriormente agitando mais 10 minutos. Após, foi acrescentado aproximadamente 3 mL de H₂O₂ (30%). Por fim, obteve-se um sólido decantado, este já sendo o grafite oxidado (Gr-O), este que foi lavado em sequência com 500 mL de água destilada, 250 mL de uma solução de HCl (10%), 250 mL de etanol, 250 mL de acetona e mais duas vezes com aproximadamente 1 litro água destilada, sempre deixando que ocorresse a decantação para descartar o sobrenadante e fazer as posteriores lavagens.

Para a obtenção do óxido de grafeno (GO), o Gr-O previamente sintetizado, é levado à esfoliação, em banho de ultrassom durante 30 minutos. Ainda vale destacar que, não foi preciso a centrifugação para a obtenção do óxido de grafeno, em virtude do tamanho nanométrico do grafite usado na síntese do óxido de grafite.

5.2 Técnicas de Caracterização do GO

5.2.1 Espectrofotometria de absorção molecular UV – Vis

Essa técnica foi empregada para a determinação da concentração do óxido de grafeno. No estudo foi utilizado o espectrofotômetro BEL SP 2000 UV, este que se encontra no Laboratório de Química Analítica, na Universidade Federal do Pampa, campus Caçapava do Sul.

Para as leituras de absorbância da dispersão de óxido de grafeno, tomou-se como base o comprimento de onda de 228 nm e a equação (2), descrita por Matos (2015), que produz dispersões aquosas de óxido de grafeno pela mesma rota desse estudo.

$$C = \frac{Abs_{228nm} + 0,02}{54,3} \quad (2)$$

5.2.2 Titulação Potenciométrica

A concentração de grupamentos ácidos na amostra de óxido de grafeno foi determinada a partir de titulação potenciométrica. Nesse procedimento, adicionou-se NaNO₃ até completar a concentração de 0,01 mol L⁻¹, esse composto químico atuou como eletrólito de suporte. Além disso, foi extremamente importante realizar a sonicação do óxido de

grafeno, e também manter o processo sob agitação magnética a fim de eliminar a influência do CO₂ atmosférico. O titulante utilizado foi uma solução aquosa de NaOH 0,025 mol L⁻¹, previamente padronizada com biftalato de potássio.

5. 2. 3 Espectroscopia Raman (FT-Raman)

A obtenção dos espectros de Raman foi realizada por meio de um equipamento Renishaw Raman Imaging Microscope System 3000 acoplado a um microscópio ótico, este que foca a radiação incidente em uma área da amostra em torno de 1 μm². A linha de excitação utilizada é a do laser de Ar (514,5 nm). Estas caracterizações foram realizadas no Laboratório do Grupo de Química de Materiais da Universidade Federal do Paraná (GQM – UFPR).

5. 2. 4 Espectroscopia no infravermelho (FTIR - ATR)

Os espectros de infravermelho foram obtidos em um espectrofotômetro FTIR – ATR (Bruker modelo Alpha-P) no modo de refletância total atenuada (ATR). As varreduras foram realizadas na região de 450 a 4000 cm⁻¹. E as caracterizações realizadas no Laboratório do Grupo de Química de Materiais da Universidade Federal do Paraná (GQM – UFPR).

5. 2. 5 Microscopia por Força Atômica (AFM)

As imagens topográficas foram obtidas no Laboratório do Grupo de Química de Materiais da Universidade Federal do Paraná (GQM – UFPR), no modo de não-contato, utilizando-se um microscópio SPM modelo 9700 da Shimadzu, em atmosfera de Ar e temperatura ambiente. A ponteira de Si (Nanoworld) utilizada tem constante de mola de 45 N.m⁻¹ e frequência de ressonância nominal de 333 kHz. Assim, foram realizadas varreduras em diferentes áreas a uma velocidade de 1 Hz e digitalizadas em 512×512 pixels.

5. 2. 6 Difractometria de raios X (DRX)

A obtenção dos difratogramas de raios X foi por meio do equipamento Shimadzu XRD – 6000, com uma radiação Cu- Kα (λ = 0,15418 nm), voltagem de 40 kV e corrente de

40 mA, no Laboratório do Grupo de Química de Materiais da Universidade Federal do Paraná (GQM – UFPR).

5.3 Análises de Supressão de Fluorescência Molecular

Todo o procedimento foi otimizado através de ensaios referentes ao ajuste de parâmetros experimentais, dessa forma, o GO foi lido em toda faixa espectral em comprimentos de onda de emissão e excitação, a fim de fixar os comprimentos com maior intensidade, para posterior análises com as adições de cobre. Também foram feitos testes para determinar as concentrações a serem utilizadas, os cálculos para as concentrações ideais foram baseados em trabalhos na literatura que evidenciam concentrações máximas de adsorção de cobre.

Inicialmente foram realizadas leituras do óxido de grafeno em uma ampla faixa de comprimentos de emissão e de excitação. Os picos mais intensos, foram encontrados nos comprimentos de onda de 450 nm para a emissão (λ_{em}) e 520 nm para a excitação (λ_{exc}), esses comprimentos foram fixados e as leituras com as adições de cobre foram feitas nesses comprimentos, em duplicatas.

Sequencialmente, foi elaborada uma solução padrão de cobre com concentração de 2,55mg. mL⁻¹, onde 1,0 g de sulfato de cobre II pentahidratado (CuSO₄.5H₂O) da Sigma Aldrich foi pesado e transferido para um balão de 100 mL, completando-o com água deionizada. Foi realizado alguns testes de adições com a solução inicial preparada, mas percebeu-se que tanto a concentração da solução mãe, quanto das concentrações adicionadas gradualmente deveriam ser menores. Dessa maneira, a solução mãe anteriormente preparada foi diluída a uma concentração de 0,64 mg/mL. A partir disso, foram preparados os béqueres, dispondo de 2 mL de GO, mais 18 mL de água deionizada, sequencialmente fazendo as adições crescentes das concentrações de cobre que variaram de 0 mol.L⁻¹ a 7,18x10⁻³ mol.L⁻¹ para o $\lambda_{em} = 450$ nm, e 0 mol.L⁻¹ a 6,33x10⁻³ mol.L⁻¹ para $\lambda_{exc} = 520$ nm. O tempo de contato estabelecido, para a complexação do metal pelo GO foi de 5 minutos, em pH 5 e a solução foi mantida sob agitação constante em um agitador magnético.

As medidas de fluorescência, bem como o efeito de supressão da fluorescência foi monitorado durante a adição de quantidades crescentes de cobre ao GO, que foram lidos no espectrofluorímetro marca Shimadzu, modelo RF-5301PC, este situado no Laboratório de Instrumentos, no Prédio de Laboratórios de Química da Universidade Federal do Pampa, campus Caçapava do Sul. A supressão da fluorescência foi avaliada nas modalidades de

emissão e excitação e as amostras foram analisadas em cubetas de quartzo com os 4 lados polidos e volume de 3,5 mL.

5.4 Modelagem

Conforme Lakowicz (1999), ao se considerar um perfil de supressão de fluorescência devido ao aumento gradual da concentração de um metal, com capacidade de formar complexos estáveis, a interpretação deste perfil pode ser realizada por meio da equação de Stern-Volmer demonstrada na equação (1), onde o K_{sv} pode ser obtido a partir do coeficiente angular gerado pela inclinação de I_0/I em função da concentração de cobre (Q), que seguem a equação da reta $y = mx + c$. No entanto, essa técnica permite apenas descobrir a constante de estabilidade de Stern-Volmer, e não é possível descobrir a concentração do metal livre. Dessa forma, buscou-se outro modelo para complementar a interpretação do perfil de fluorescência e para possíveis comparações com o de Stern-Volmer, e encontrou-se o método proposto por Ryan e Weber (1982), este que tem sido muito utilizado e mencionado na literatura (RYAN; WEBER, 1982; SANTOS et al., 2020; CABANISS; SHUMAN, 1988; MOUNIER et al., 1999; PATEL-SORRENTINO, 2000).

Ryan e Weber (1982) destacam que o método, consiste na titulação de adições-padrão de solução de Cu^{2+} a um volume fixado de amostra sob agitação constante, utilizando o modelo de complexação 1:1 entre o ligante e o metal ($M + L \rightarrow ML$), onde são feitas as leituras de fluorescência e sequencialmente é plotado um gráfico de intensidade versus concentração do metal adicionado e os dados são adicionados a uma equação para o gráfico, em termos da constante de estabilidade condicional (K) e da concentração do ligante (C_L), sugerida pelos autores para modelar matematicamente os dados obtidos experimentalmente (Equação 3).

$$I = \frac{(I_{ML}-100)}{2 K C_L} \cdot \left[(K C_L + K C_M + 1) - \sqrt{(K C_L + K C_M + 1)^2 - 4 \cdot K^2 \cdot C_L C_M} \right] + 100 \quad (3)$$

Onde I_{ML} é o valor limite no qual a fluorescência não diminui com a adição do metal, o I é a fluorescência emitida, e os dados são obtidos por ajuste não-linear da fluorescência emitida em função da concentração de metal adicionado (C_M).

6 RESULTADOS E DISCUSSÃO

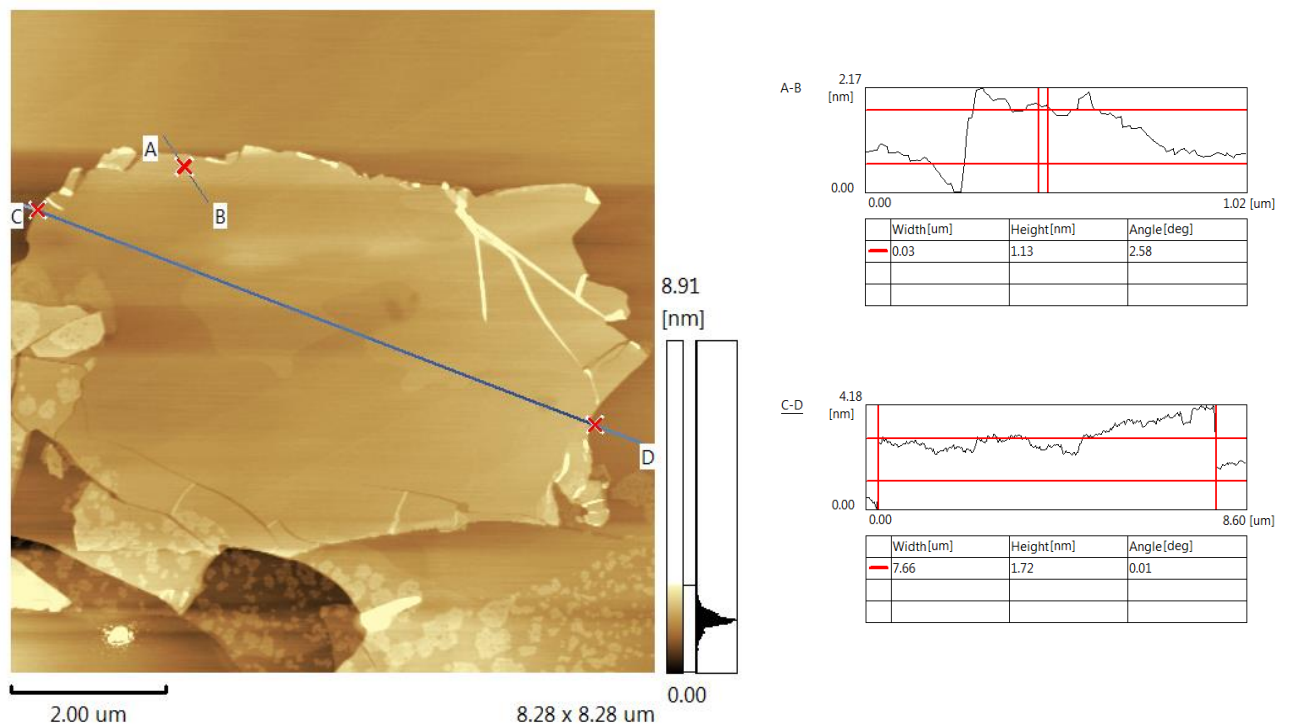
Na sequência são apresentados os resultados das caracterizações do óxido de grafeno, das análises de fluorescência molecular para o óxido de grafeno com adições de cobre, e as constantes para a compreensão das interações que são propostas nesse trabalho, encontradas pelos modelos matemáticos empregados.

6.1 Caracterização do óxido de grafeno sintetizado

6.1.1 Microscopia por Força Atômica (AFM)

A imagem topográfica de microscopia de força atômica (AFM) do óxido de grafeno sintetizado é apresentada na Figura 5. Foram obtidos 2 perfis topográficos da imagem: A – B, C – D. Quanto ao número de folhas do GO sintetizado, foram observadas poucas camadas de grafeno empilhado. E em relação ao tamanho lateral das folhas, pode se dizer que é de até 2 micrômetros quadrados de área.

Figura 5 – Imagem topográfica por AFM do óxido de grafeno utilizado no trabalho



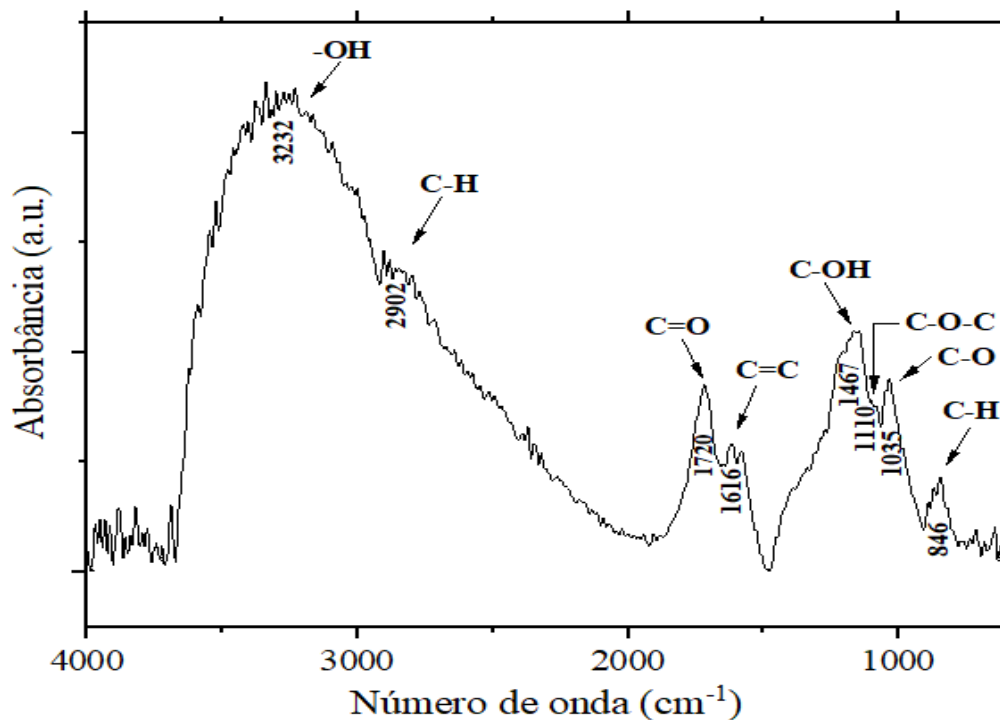
Fonte: A autora (2020)

6.1.2 Espectroscopia no Infravermelho (FTIR)

Na Figura 6 é apresentado o espectro de FTIR do óxido de grafeno. Para identificar as bandas respectivas de cada grupamento funcional, foi realizado uma análise e comparação de trabalhos que contivessem materiais baseados em carbonos, com características semelhantes ao óxido de grafeno sintetizado nesse estudo, dentre os trabalhos, os escolhidos foram de Tucureanu, Matei e Avram (2016), Matos (2015), Khalili (2016) e Robert, Francis e David (2005).

No espectro, a banda larga na forma de ombro entre 3500 e 3000 cm^{-1} , ocorre dessa forma devido as ligações de hidrogênio, e está relacionada aos modos de estiramento da ligação -OH , que também é ocasionado pela presença de água em grande quantidade, que é adsorvida na superfície do GO. A banda em $\sim 2902\text{ cm}^{-1}$ corresponde aos grupos C-H alifáticos (carbonos primários e terciários) e a banda em $\sim 1720\text{ cm}^{-1}$ foi atribuída a grupos C=O . Ainda, as bandas observadas em $1581 - 1620\text{ cm}^{-1}$ referem-se à presença de C=C e a banda em $\sim 1467\text{ cm}^{-1}$ é atribuída ao grupo C-OH . O modo vibracional decorrente de deformação de alongamento C-O-C pode ser observado na banda em $\sim 1110\text{ cm}^{-1}$ e o modo vibracional do grupo C-O é identificado na banda em $\sim 1035\text{ cm}^{-1}$. Por fim, há um estiramento C-H presente na banda em $\sim 846\text{ cm}^{-1}$ que está associado a deformação.

Figura 6 – Espectro de FTIR-ATR para o óxido de grafeno sintetizado



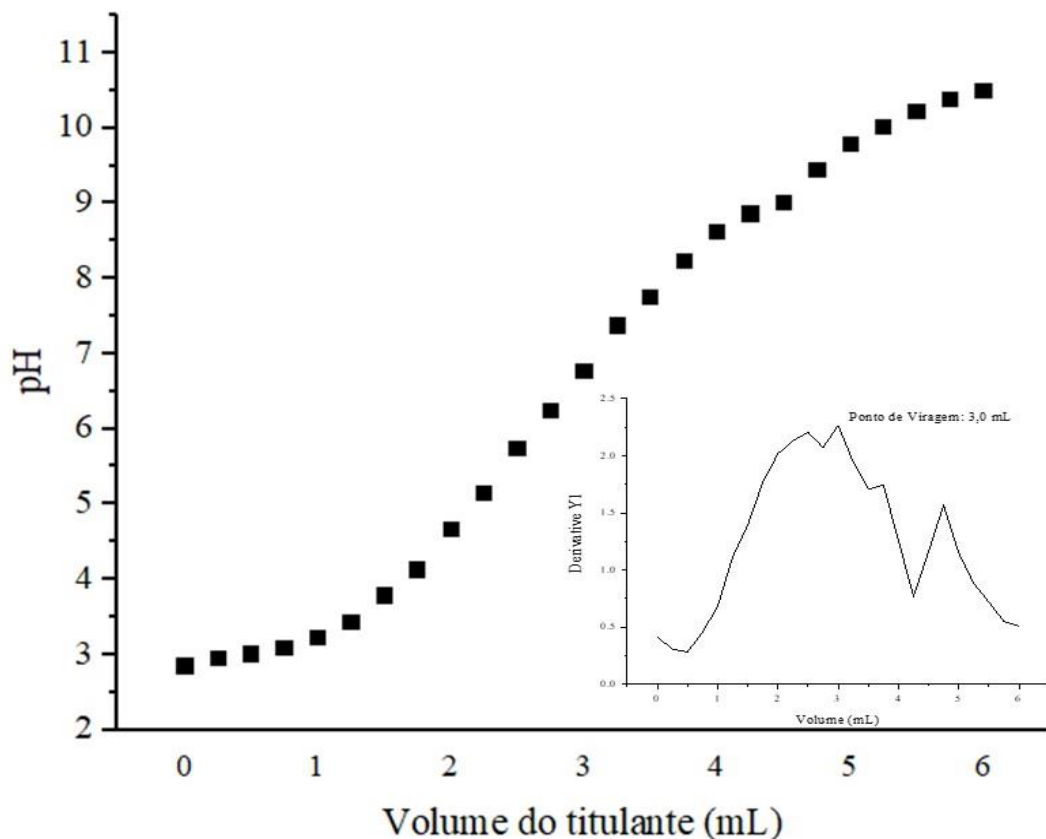
Fonte: A autora (2020)

Analisando os resultados obtido por essa técnica, é notório a sua importância, uma vez que a partir dela foi possível comprovar que a síntese de óxido de grafeno foi realizada com êxito, onde o grafite realmente foi oxidado, visto que na Figura 6 estão presentes as quatro bandas principais do GO que correspondem aos grupos das hidroxilas, carbonilas, carboxilas e epóxi (ZHAO et al., 2015).

6.1.3 Titulação Potenciométrica

O grau de funcionalização do óxido de grafeno foi verificado por meio de titulação potenciométrica (Figura 7), metodologia utilizada na quantificação dos grupos funcionais ácidos (- COOH). A concentração de grupamentos carboxílicos encontrados foi de 1,83 mmol de COOH por grama de GO, valor bastante similar aos encontrados na literatura (MEHL et al., 2014).

Figura 7 – Titulação potenciométrica e sua derivada para a obter o ponto de viragem, e posteriormente aplicar na fórmula e quantificar os grupamentos ácidos do GO

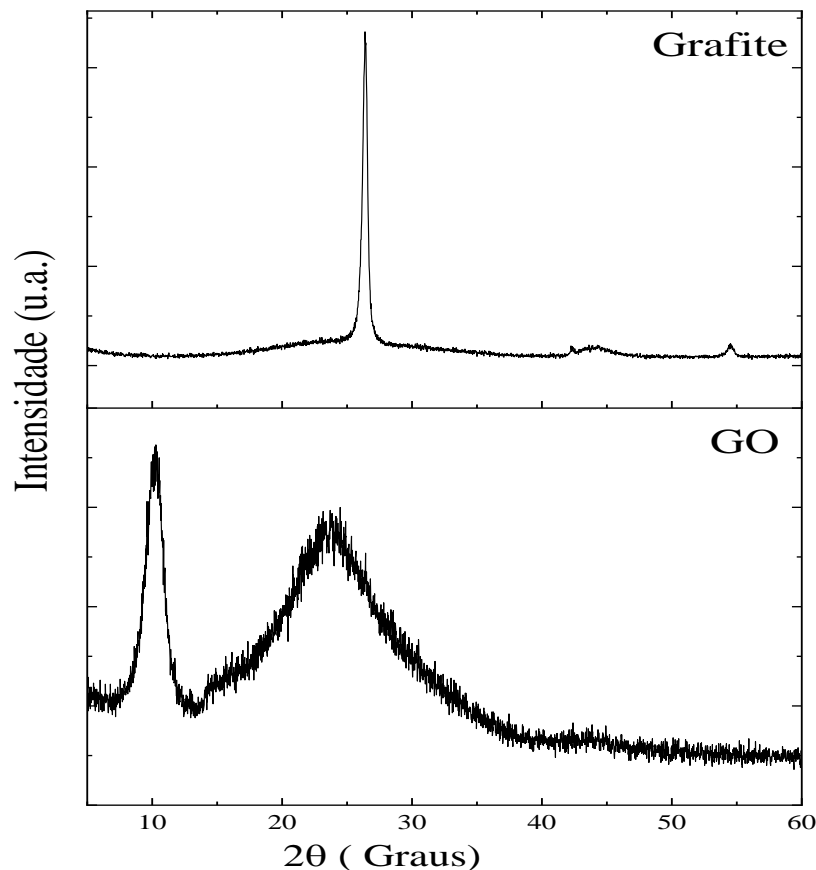


Fonte: A autora (2020)

6.1.4 Difratometria de Raios X

Os difratogramas de raios X do grafite e óxido de grafeno são apresentados na Figura 8. Conforme Matos (2015), com essa técnica é possível identificar as distâncias interplanares nas espécies gráficas e ainda, o grau de esfoliação. O grafite utilizado nesse estudo exibe um pico de reflexão característico (d002) e agudo em $2\theta = 26,38^\circ$, e apresenta uma distância de 0,34 nm entre as folhas de grafeno na estrutura. Para o GO, nota-se o aparecimento de um pico em $2\theta = 10^\circ$, com uma distância interplanar de 0,84 nm, indicando que houve um aumento na distância das folhas após o processo de oxidação. Entretanto, há um pico em $2\theta = 24,3^\circ$ (com folhas de grafeno afastadas) que demonstra que o processo de oxidação não foi completo. As diferenças entre os valores do espaço intercamadas de grafite e GO podem estar relacionadas à introdução de grupos funcionais oxigenados nas folhas de grafeno (LI et al., 2013).

Figura 8 – Difratomogramas de raios X do grafite e óxido de grafeno nanométrico utilizado na síntese



Fonte: A autora (2020)

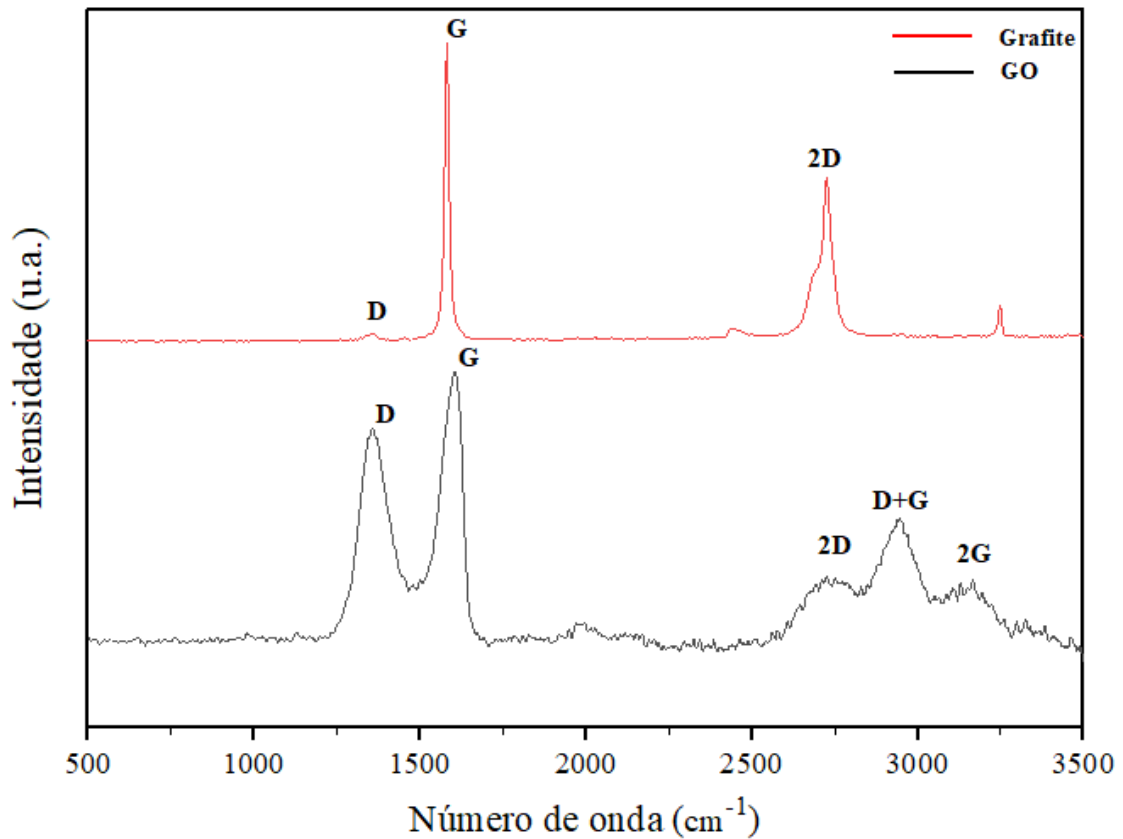
6.1.5 Espectroscopia Raman

Os resultados preliminares obtidos na espectroscopia Raman para o grafite e óxido de grafeno são mostrados na Figura 9. Essa técnica é muito empregada na caracterização de materiais carbonáceos, visto que identifica os tipos de ligações e fornece informações sobre o grau de desordem da rede cristalina (CAMARGOS; SEMMER; SILVA, 2017). De acordo com Malard et al. (2009), nessa técnica os alótropos de carbono apresentam impressões digitais, chamadas de bandas D, G, D' e 2D. E ainda, o sobretom ou a junção de dois ou mais modos dependendo da condição em que o espectro é adquirido também pode ser observado, bandas D + G e 2G.

Na faixa espectral selecionada (Figura 9), são observadas duas bandas muito características de materiais de carbono, para o óxido de grafeno percebe-se uma banda em $\sim 1355 \text{ cm}^{-1}$, denominada banda D, associada aos modos vibracionais provenientes de desordem estrutural provenientes de defeitos, funcionalizações e carbonos sp^3 , e outra banda em aproximadamente 1606 cm^{-1} denominada banda G, característica dos modos vibracionais do anel de carbono na folha de grafeno (MALARD et al, 2009). Ainda para o GO, percebe-se a presença de bandas de segunda ordem, localizadas na região entre 2700 a 3200 cm^{-1} .

A transição do grafite para óxido de grafeno produziu efeitos muito significativos no espectro de Raman, principalmente quando relacionadas as intensidades das bandas D e G (relação I_D/I_G). As mudanças mais notórias podem ser observadas no espectro do óxido de grafeno, com o aparecimento das bandas D, e com a redução na intensidade da banda 2D, quando comparado com o espectro do grafite. Conforme Matos (2015), isso pode ser explicado pela inserção de grupos hidroxilas, carboxilas e epoxilas na estrutura, durante a oxidação do grafite. Quanto menor a razão dessas intensidades, mais ordenado será o alótropo de carbono, o valor encontrado para o óxido de grafeno nesse estudo foi de 0,79, um valor que pode indicar poucos defeitos estruturais e boa rede grafítica.

Figura 9 – Comparação dos espectros de Raman para o grafite e óxido de grafeno sintetizado

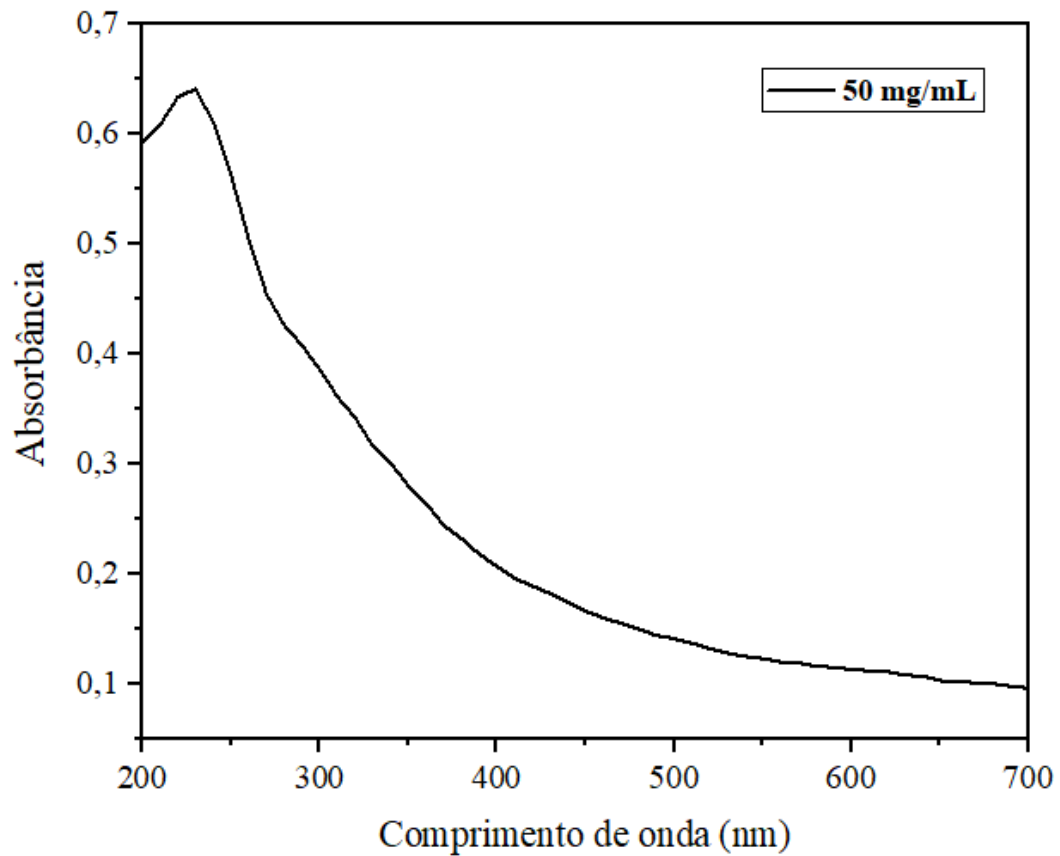


Fonte: A autora (2020)

6.1.6 Espectroscopia no UV-Visível

Segundo Loh et al. (2010) e Eda et al. (2010), os espectros típicos do GO apresentam duas bandas características, uma em 300 nm atribuída a transição $n \rightarrow \pi^*$ da ligação C=O e outra em 228 nm associada a transição $\pi \rightarrow \pi^*$ da ligação C-C de aromáticos (transições eletrônicas relacionadas a absorção), observado na Figura 10. O pico de absorção da transição $\pi \rightarrow \pi^*$ foi muito forte, enquanto a transição $n \rightarrow \pi^*$ foi exibida como um pequeno ombro no espectro de absorção no UV-visível. De acordo com Ingle, James e Stanley (1988), isso se deve ao fato de que a absorvidade molar foi alta para a transição $\pi \rightarrow \pi^*$, mas muito baixa para a transição $n \rightarrow \pi^*$.

Figura 10 - Espectro de absorção UV-Vis da dispersão de óxido de grafeno



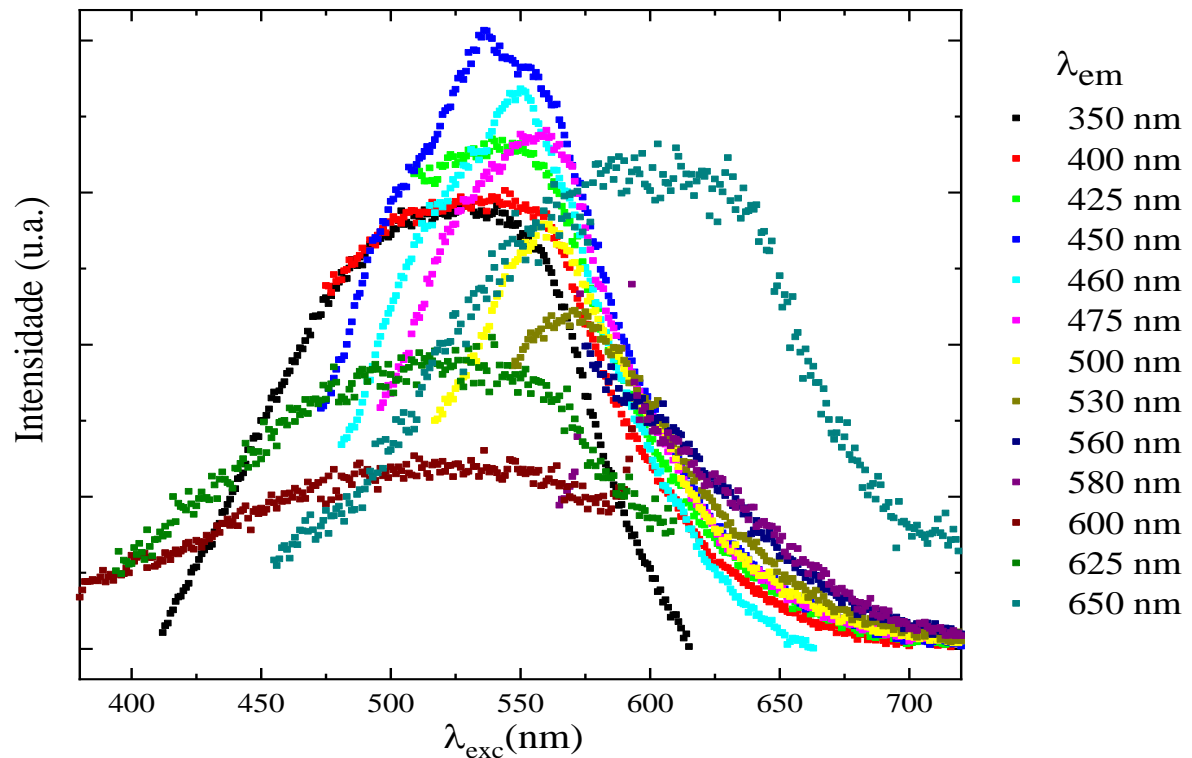
Fonte: A autora (2020)

6.2 Espectroscopia de Fluorescência Molecular

6.2.1 Óxido de Grafeno

As Figuras 11 e 12 apresentam os espectros de fluorescência da dispersão do óxido de grafeno. O comportamento da luminescência do óxido de grafeno foi observado, onde ele apresentou fluorescência na região visível. Os picos com intensidades máximas que se sobressaíram foram no comprimento de onda de emissão observada em 450 nm, e para o comprimento de onda de excitação foi em 520 nm, e esses comprimentos de onda são similares aos mencionados na literatura (SHANG, 2012; LI, 2012).

Figura 11 - Espectros de excitação de fluorescência do óxido de grafeno sintetizado, em distintos comprimentos de onda de emissão



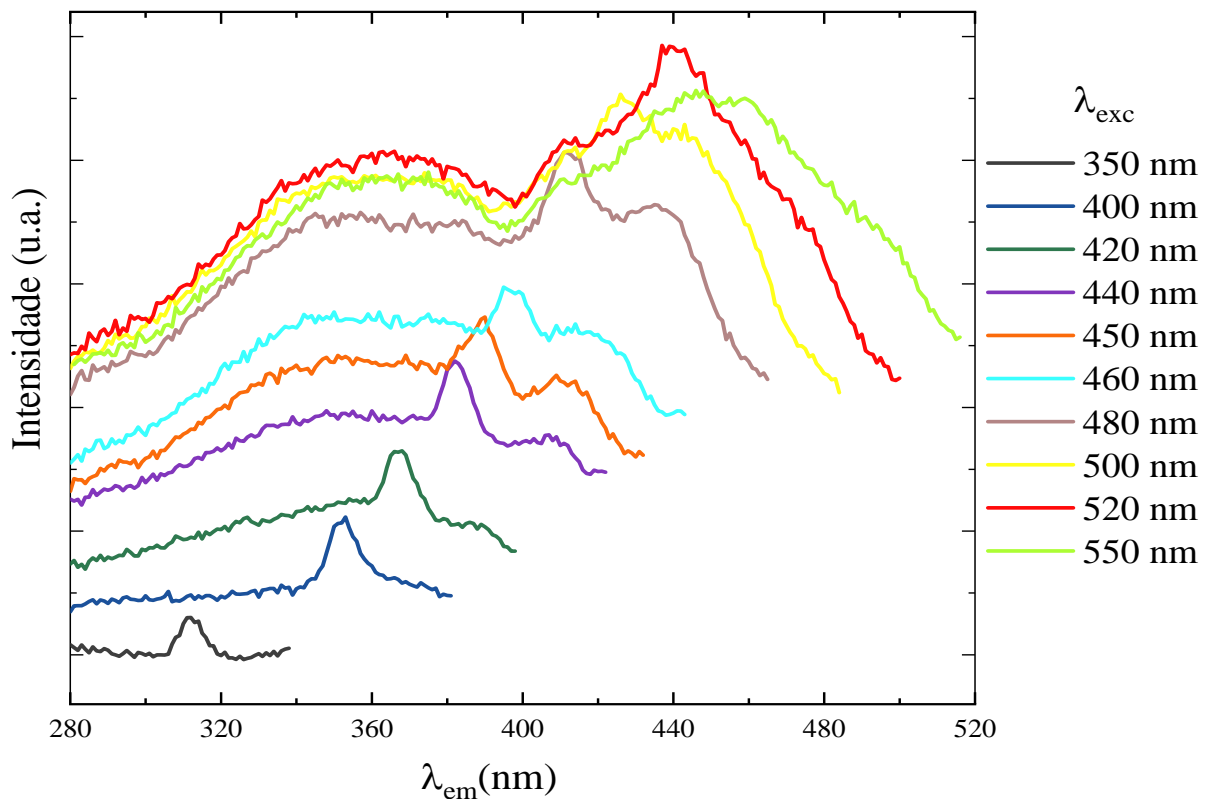
Fonte: A autora (2021)

A fotoluminescência do óxido de grafeno vem sendo bastante estudada, autores sugerem a possibilidade de a luminescência ser proveniente de hibridizações sp^2 aglomerados/ligados ou locais relacionados ao oxigênio dentro da folha de GO (KANIYANKANDY, 2011). Recentemente Gokus et al. (2009), relataram que a presença do grupo C=O no grafeno é responsável pelo comportamento da luminescência em nanofolhas de grafeno funcionalizadas com oxigênio, como o GO.

Os autores Sierra et al. (1996) destacam que, o comprimento de onda de excitação ideal para registrar o espectro de emissão do composto fluorescente é normalmente selecionado de acordo com seu espectro de absorção. Na maioria dos casos, esse comprimento de onda corresponde à absorção máxima e fornece um sinal de alta fluorescência. De acordo com Cushing (2014), o GO exibe fluorescência dependente do comprimento de onda de excitação devido à solvatação, e exibe também, uma protonação de estado excitado de grupos COOH. Outro aspecto bastante relevante que o autor destaca, é a ocorrência de uma

superposição das contribuições dos grupos -COH e -COOH, fator que contribui para a fluorescência do GO.

Figura 12 - Espectros de emissão de fluorescência do óxido de grafeno sintetizado, em distintos comprimentos de onda de excitação



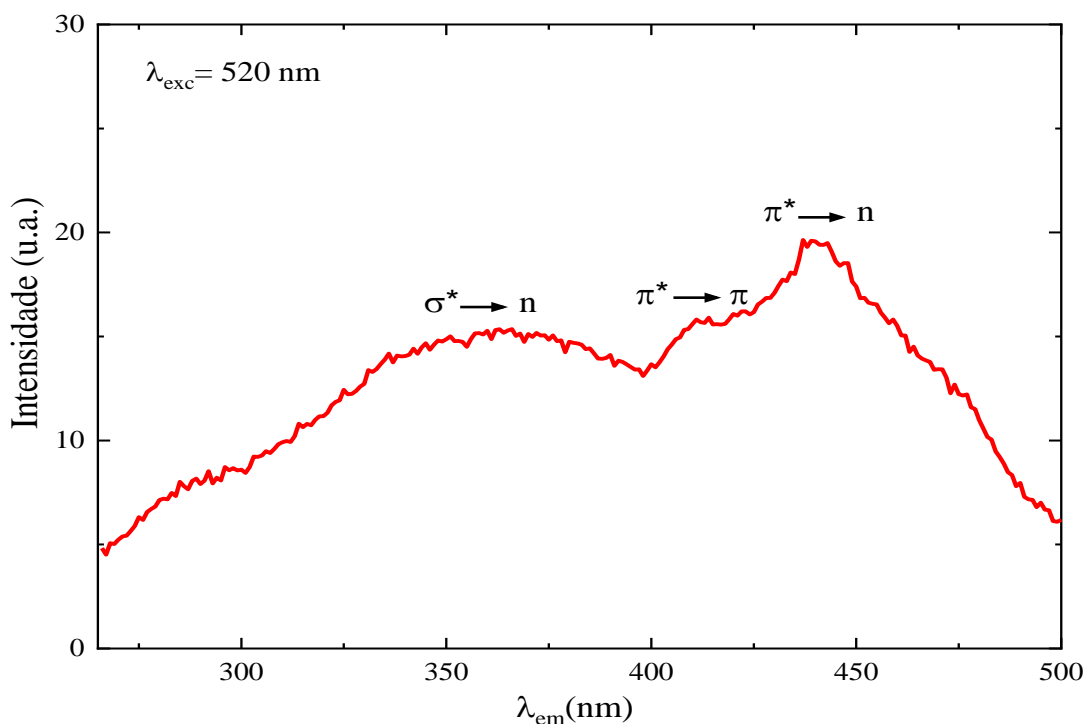
Fonte: A autora (2021)

Cabe destacar que normalmente, a luminescência de materiais orgânicos tem origem por conta de quatro tipos de transições eletrônicas (transições relacionadas a transmitância, analisando o fóton) entre os orbitais moleculares anti-ligantes e ligantes. Segundo Li et al. (2012), têm-se a transição eletrônica $\sigma^* \rightarrow \sigma$ para os alcanos que não têm elétrons n e π ; a transição $\sigma^* \rightarrow n$ é a que ocorre em álcoois, aminas e éteres; a transição $\pi^* \rightarrow \pi$ que geralmente ocorre em alquenos, aldeídos e ésteres, especialmente para as moléculas aromáticas; e a transição $\pi^* \rightarrow n$ que é tipicamente observada em cetonas, aldeídos e ésteres. Entre os quatro tipos de transições eletrônicas, a transição $\sigma^* \rightarrow \sigma$ tem a maior *gap* de energia entre o orbital anti-ligante e o ligante. Os autores ainda revelam que a transição $\pi^* \rightarrow n$ tem a menor *gap* energia entre os orbitais moleculares anti-ligante e o ligante e, portanto, mostra a transição de comprimento de onda mais longa. Essa transição de um anti-ligante para um

ligante é explicada pela Regra de Hund, que menciona essa ocorrência de transições devido ao orbital já estar ocupado (SUBRAMANIAN; OLIVEIRA, 1997).

Tendo isso em mente, foi atribuído de acordo com Li et al. (2012), as transições aos picos de fluorescência do GO, no comprimento de onda de excitação de maior intensidade (520 nm), que pode ser visualizado na Figura 13. Em aproximadamente 360 nm foi observada uma emissão forte $\sigma^* \rightarrow n$ para o GO, que está relacionada a quantidade de grupamentos hidroxila, o pico central em 415 nm foi atribuído a emissão $\pi^* \rightarrow \pi$, transição entre os estados eletrônicos dos átomos de carbono sp^2 , e por fim, é observada uma emissão $\pi^* \rightarrow n$ mais forte em 440 nm, que está associada a quantidade de grupos carboxila.

Figura 13 - Espectro de emissão de fluorescência do óxido de grafeno sintetizado, destacando as transições eletrônicas no comprimento de onda de excitação de 520 nm



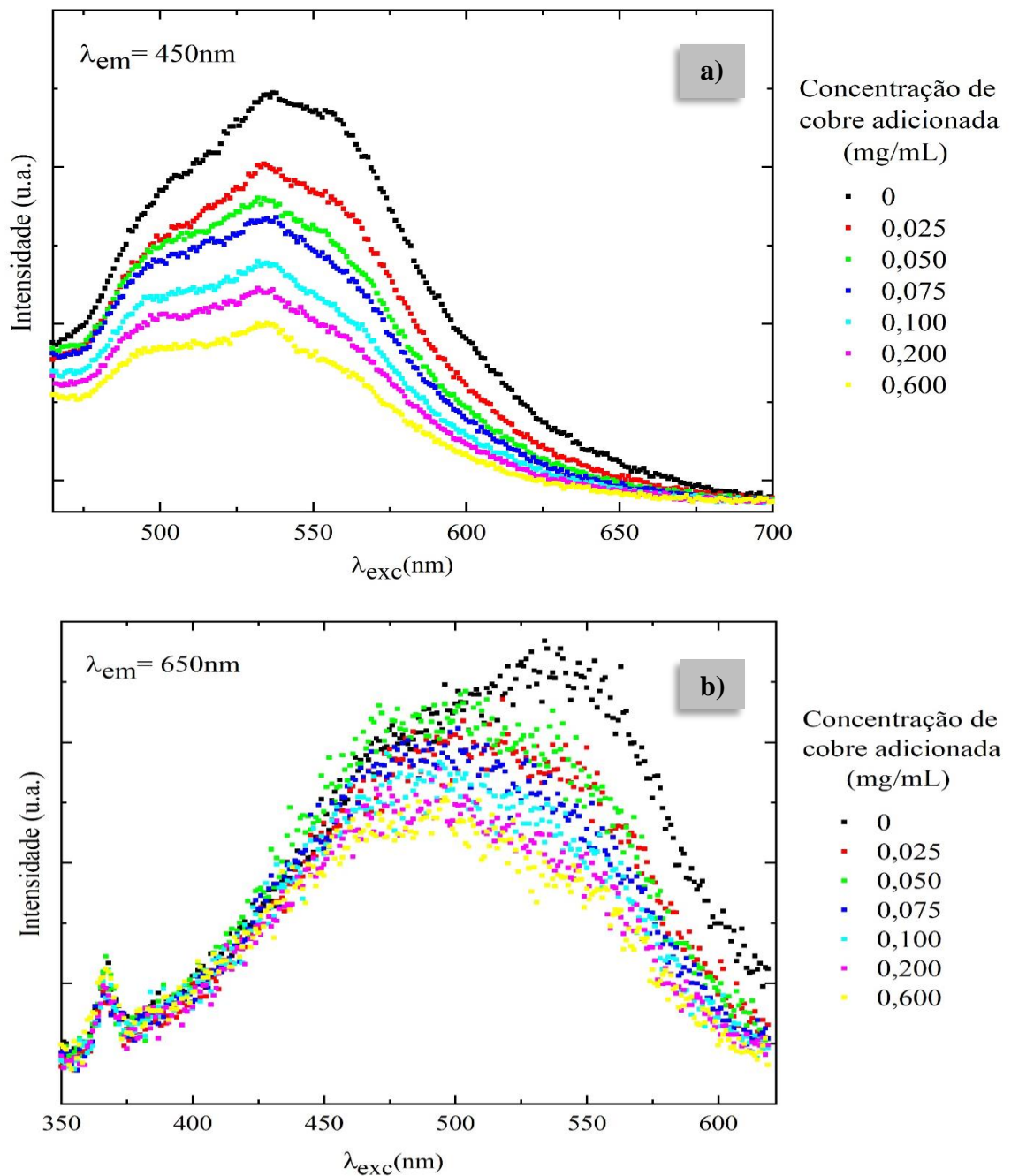
Fonte: A autora (2021)

6.2.2 Análises de adição de cobre

Os experimentos foram desenvolvidos com a finalidade de avaliar as melhores condições experimentais para a condução das análises de supressão de fluorescência do óxido de grafeno frente ao cobre. A Figura 14, apresenta os testes iniciais de avaliação da estabilidade do sinal de dois comprimentos de onda de emissão distintos ($\lambda_{em} = 450 \text{ nm}$ e $\lambda_{em} =$

650nm) e o efeito da concentração de cobre na supressão do sinal de fluorescência emitido pelo GO. Com esses testes, foi possível otimizar e estipular valores mais baixos para as concentrações de cobre adicionadas.

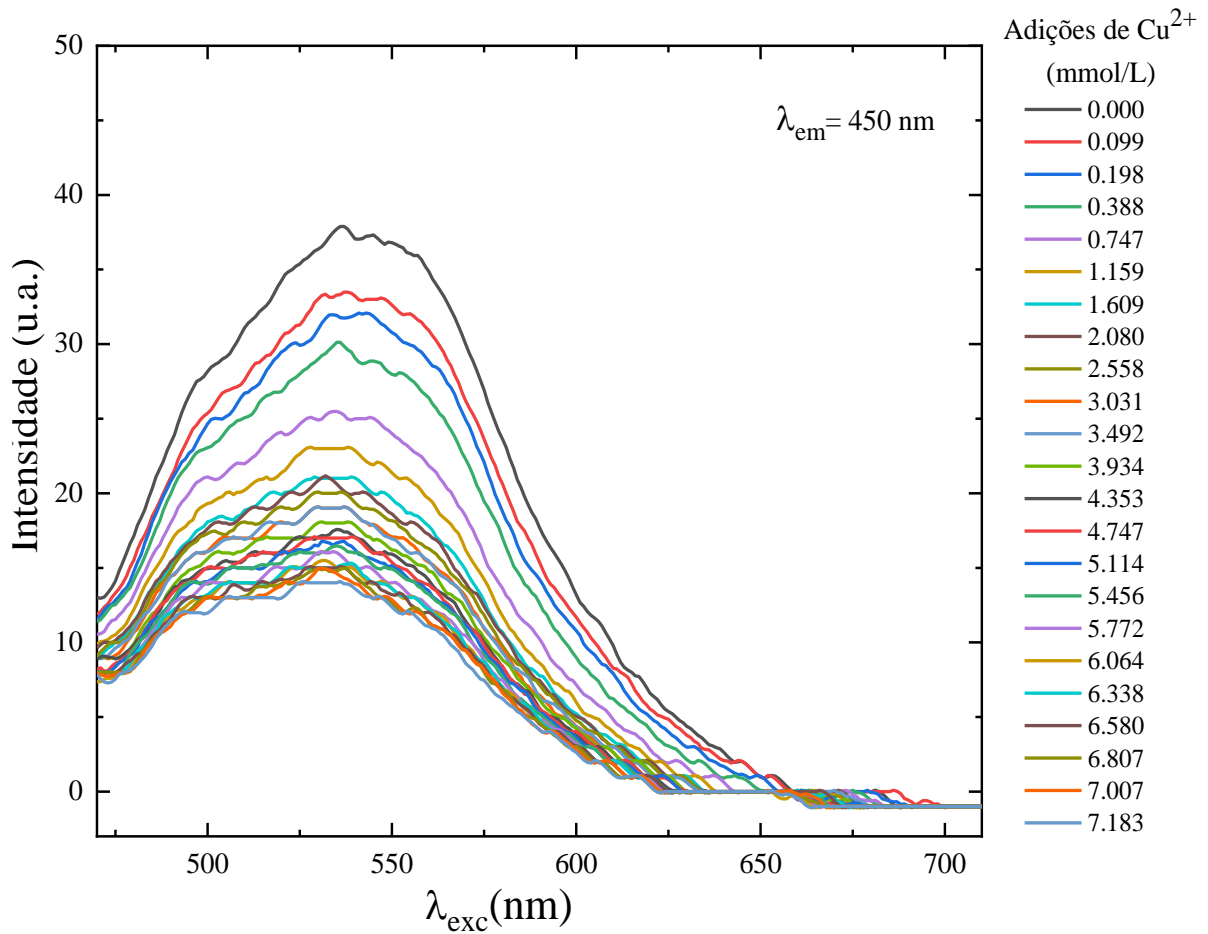
Figura 14 - Testes iniciais de concentração e ajustamento do melhor comprimento de onda de emissão em 450 nm (a) e 650 nm (b)



Fonte: A autora (2021)

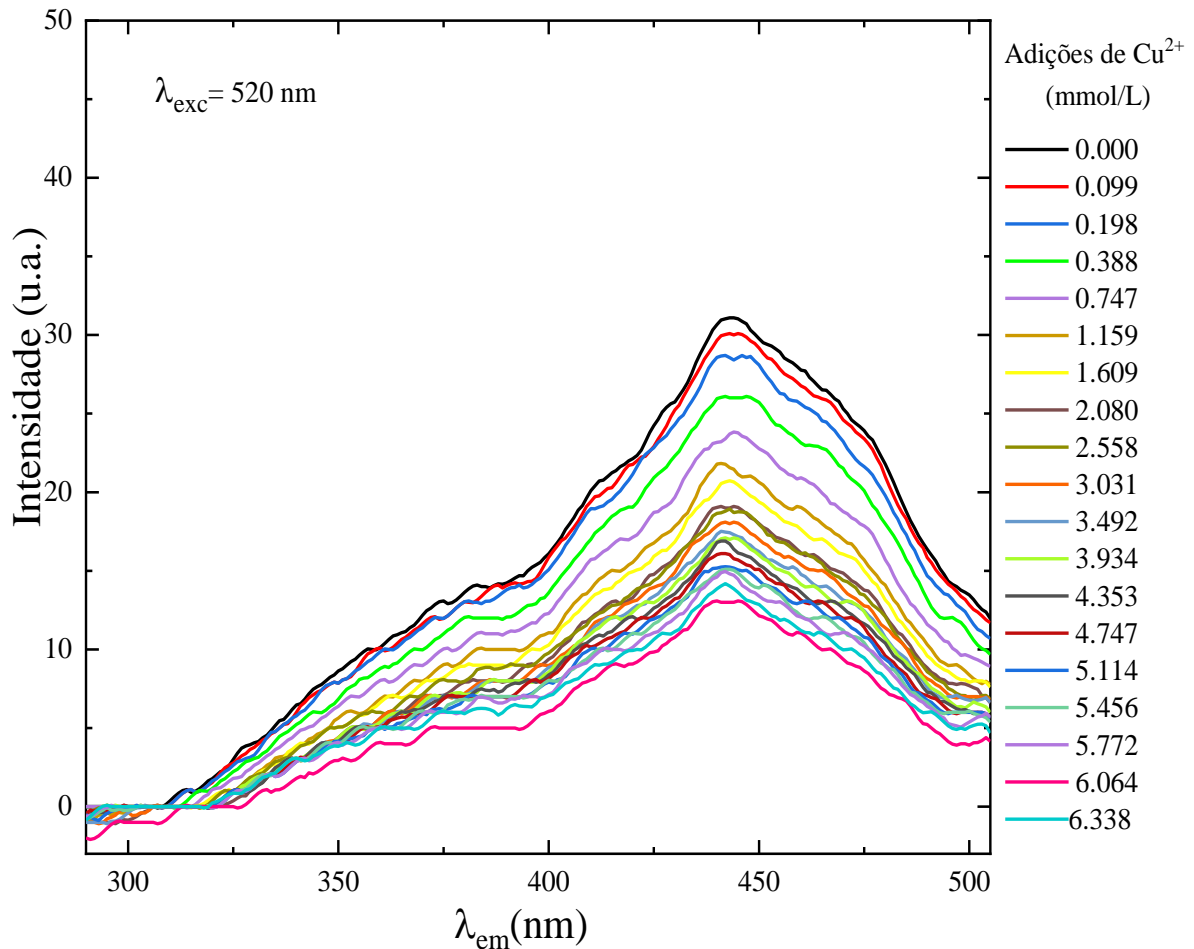
A supressão do sinal de fluorescência foi monitorada titulando a solução de GO com concentrações crescentes de Cu^{2+} , as Figuras 15 e 16 mostram as curvas de titulação obtidas nestes experimentos para o comprimento de onda de emissão e excitação, respectivamente.

Figura 15 – Espectros dose-resposta respectivos as adições crescentes de concentrações de cobre no óxido de grafeno, com leituras no comprimento de onda de emissão de 450nm



Fonte: A autora (2021)

Figura 16 – Espectros dose-resposta respectivos as adições crescentes de concentrações de cobre no óxido de grafeno, com leituras no comprimento de onda de excitação de 520nm



Fonte: A autora (2021)

A Figura 15 e a Figura 16 indicam que as soluções de GO, independente do espectro de emissão ou de excitação, sofrem supressão do sinal de fluorescência com a adição de quantidades crescentes de cobre, visto que, a adição de quantidades crescentes de cobre foi capaz de provocar a atenuação gradativa nos valores de intensidade nos $\lambda_{em}= 450$ nm e $\lambda_{exc}= 520$ nm, resultado da interação e entre o composto fluorescente e o íon metálico, através da complexação do cobre no GO. Mas, percebe-se que a partir de uma determinada concentração adicionada de cobre, essa supressão da fluorescência vai estabilizando, isso está associado possivelmente aos sítios de complexação do óxido de grafeno já estarem ocupados, dessa forma, não reduzindo mais a fluorescência.

Segundo Rangel e Merçon (2012), essas interações que ocorrem na solução provocam a diminuição da eficiência quântica e a alteração dos espectros de absorção e emissão, resultando em uma diminuição da intensidade de fluorescência, e isso está associado a

formação de um complexo não fluorescente entre supressor e fluoróforo no estado fundamental.

Os metais pesados podem acelerar a velocidade das transferências intersistemas das transições eletrônicas, mecanismo este que entra em competição com o processo de fluorescência. Ainda, os íons paramagnéticos aceleram a evolução dos processos não radiativos o que se traduz por uma redução da intensidade de emissão (SEITZ, 1981).

Esse comportamento de formação de complexos do GO fortemente ligados com o Cu^{2+} pode ser discutido por muitos fatores, como natureza dos grupos funcionais na superfície do óxido de grafeno, eletronegatividade do metal, a valência dos metais, bem como as propriedades ácido-base de Lewis duro-mole (MOSAI, BAKATULA E TUTU, 2017; GAO et al., 2009; SITKO et al., 2012).

Estudos com vários íons metálicos demonstraram que a capacidade de adsorção do Cu^{2+} acaba sendo superior à maioria dos demais elementos, em todas as proporções e concentrações (GAO et al., 2009; ZUMDAHL, 2005; SITKO et al., 2013; BARZEGARZADEH et al., 2021), o que pode ter relação com a sua eletronegatividade, visto que a eletronegatividade desempenha um papel fundamental na complexação de íon metálicos, dessa maneira, os mais eletronegativos tendem a formar ligações covalentes mais fortes com átomos de oxigênio localizados na superfície do complexante (GAO et al., 2009).

No estudo realizado por Gao et al. (2009), notou-se um aumento acentuado na adsorção de cobre pelos nanotubos de carbono, e os autores mencionam que isso poderia estar relacionado à dissociação de grupos superficiais (principalmente, grupamentos carboxílicos) e mudanças nas interações eletrostáticas na superfície. Levando em consideração esse fato, a supressão de fluorescência do GO, pode ter grande relação com a capacidade do cobre ser reduzido pela superfície de carbono. A explicação plausível desse comportamento em particular, pode estar ligada às complexas propriedades redox e processos de troca iônica. Assim, quanto maior a polarizabilidade do íon, maior é a afinidade entre o íon e o grupo funcional (TRIVEDI, 2001), de modo a ser mais complexado por meio do processo de troca iônica. Por fim, Li et al. (2011) comentam que íons metálicos no GO são atribuídos essencialmente à complexação da superfície, troca iônica e atração eletrostática.

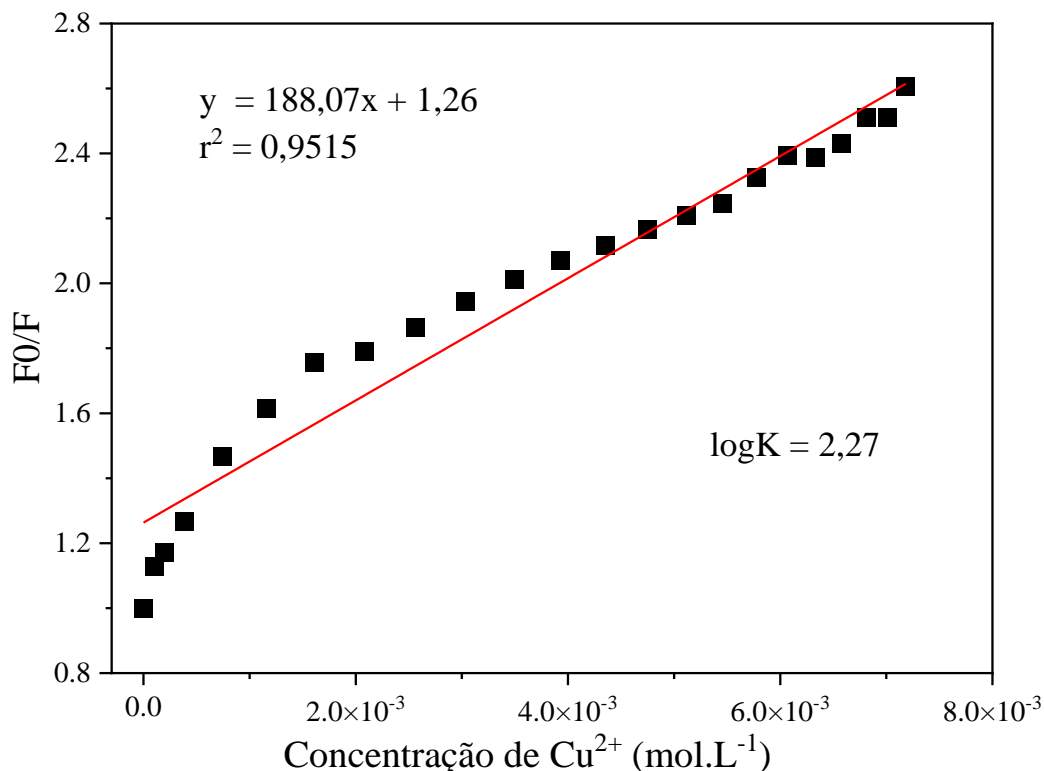
Com os dados expostos percebe-se que a complexação de cobre em folhas de GO é controlada pela forte complexação superficial do íon metálico com os grupamentos oxigenados na superfície do GO, e ainda, observa-se uma neutralização desses grupos funcionais carregados negativamente na superfície do GO, devido à criação de complexos GO-metal. O declínio da intensidade de fluorescência pode ser atribuído à formação de um

complexo, no qual, o rendimento quântico da fluorescência mudou (MOUNIER et al., 2011; TADINI et al., 2019).

6.3 Modelagem matemática

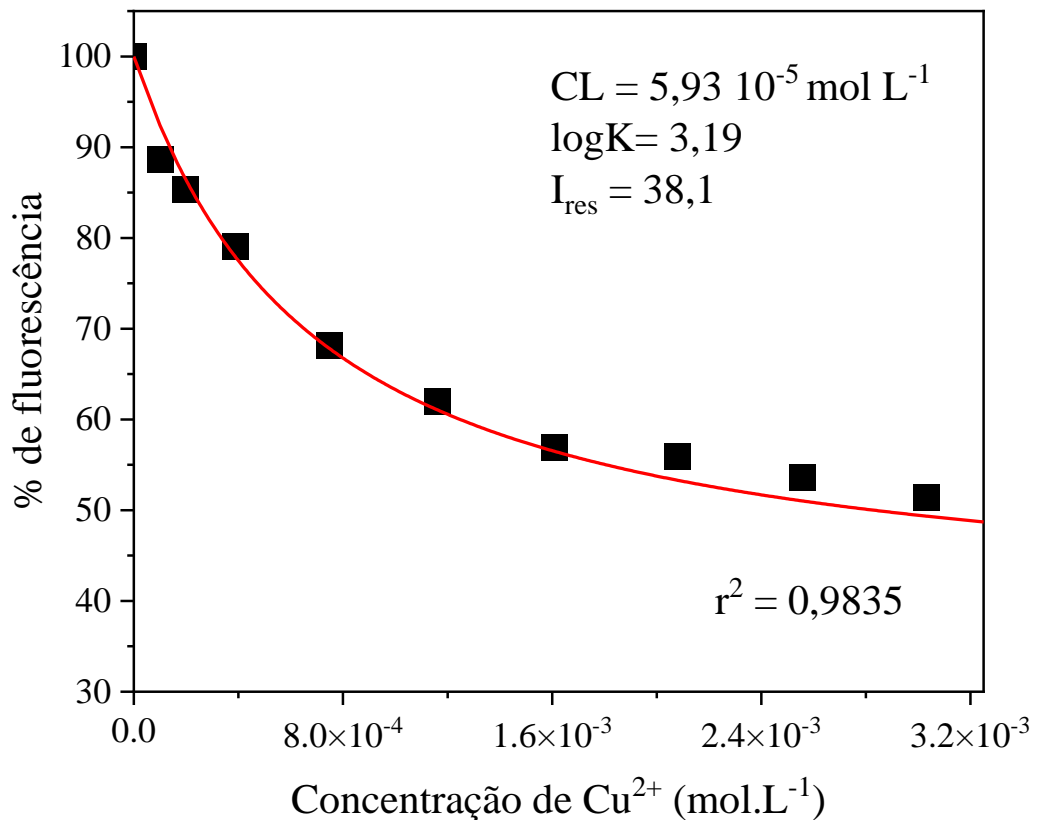
A Figura 17 permite observar que o modelo de Stern-Volmer promoveu um ajuste dos dados, sendo que o coeficiente de correlação de 0,95. A linha vermelha representa o melhor ajuste dos dados pelo modelo descrito na equação (1). Com base na curva de supressão (Figura 15), foi possível com o modelo, calcular somente o K_{sv} , que foi de 188,07, e consequentemente obteve um $\log K$ de 2,27 para a constante que representa a capacidade de ligação entre o cobre e o GO, esses valores foram inferiores aos encontrados na literatura (TADINI et al., 2019; DOS SANTOS et al., 2020).

Figura 17 - Curva baseada no modelo de Stern-Volmer para a supressão de fluorescência para o GO com as adições de cobre, na modalidade emissão ($\lambda_{em} = 450\text{nm}$). A linha vermelha representa o ajuste da equação (1) sobre os dados de intensidade obtidos versus as concentrações adicionadas.



A Figura 18 permite observar que o modelo empregado foi capaz de promover um ajuste eficiente dos dados, sendo que o coeficiente de correlação foi superior a 0,98. Nesse caso, a linha vermelha representa o melhor ajuste dos dados pelo modelo descrito na equação (3). Com base na curva de supressão (Figura 15), foi possível calcular os valores de I_{ML} , CL e $\log K$ para a interação do cobre com o óxido de grafeno.

Figura 18 - Curva baseada no modelo de Ryan e Weber para a supressão de fluorescência para o GO com as adições de cobre, na modalidade emissão ($\lambda_{em} = 450\text{nm}$). A linha vermelha representa o ajuste da equação (3) sobre os dados de intensidade obtidos versus as concentrações adicionadas.



Fonte: A autora (2021)

Portanto, o valor de $\log K$ foi igual a 3,19, CL foi de $5,93 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ e I_{ML} correspondeu a 38,1. Segundo Ryan e Weber (1982b), o valor de I_{ML} representa o limite da supressão de fluorescência da amostra e indica o momento em que todos os sítios disponíveis se encontram ocupados. Após a aplicação do modelo descrito na equação (3), observou-se que

o emprego da espectroscopia de fluorescência utilizando-se o modo de emissão mostrou-se eficiente na identificação da interação do cobre com o GO.

A modelagem demonstrou que há uma boa interação do GO com o íon metálico, isso devido ao seu valor de $\text{Log } K = 3,19$ e $\text{CL} = 5,93 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ que apresentaram valores dentro dos mencionadas na literatura ($\text{log } K$ 3,79-5,32 e $\text{CL} = 2,40 \times 10^{-05}$ a $6,70 \times 10^{-06} \text{ mol L}^{-1}$) para diferentes espécies presentes na matéria orgânica natural como ácidos húmicos e fúlvicos (TADINI et al., 2019; DOS SANTOS et al., 2020), que apresentam uma estrutura química próxima a estrutura GO. Estes valores indicam que o GO apresenta um comportamento semelhante à essas moléculas na complexação do cobre. Fator importante, pois existe uma crescente busca por materiais para a remediação ambiental que mimetizem moléculas naturais.

Pesquisas anteriores indicam que as constantes de alta estabilidade dos ácidos húmicos estão associadas a grupos contendo oxigênio aumentados, como $-\text{COOH}$ e $-\text{OH}$, bem como ligações $\pi-\pi$ no $\text{C}=\text{C}$ de anéis aromáticos (GUO et al., 2015). Estes grupos funcionais foram observados para o GO usando tanto FTIR, quanto o Raman. Os resultados mostram que a predominância de estruturas conjugadas e aromáticas, bem como de grupos contendo oxigênio, esses responsáveis pela complexação do GO com o cobre.

Por último, cabe destacar que o modelo de Stern-Volmer apresentou um $\text{log}K$ mais baixo ($\text{log}K=2,27$) que o modelo de Ryan e Weber ($\text{log}K=3,19$), isso pode ser explicado pelo ajustamento das curvas. É observado que o modelo de Ryan e Weber se ajustou melhor e foi configurado de maneira mais próxima aos pontos de intensidade obtidos experimentalmente, já o de Stern-Volmer se ajusta de maneira linear, logo, faz com que algumas intensidades não se ajustem a reta. De acordo com Mól (2015), a abordagem proposta por Ryan e Weber para caracterizar as interações de estruturas como as substâncias húmicas com metais, acaba sendo mais coerente e a modelagem diminui erros, visto que é utilizado um ajustamento não é linear.

7 CONCLUSÃO

Os resultados obtidos com as caracterizações do óxido de grafeno demonstraram que a síntese foi realizada com sucesso, visto que os grupamentos funcionais próprios do material, apareceram nas caracterizações, evidenciando intrinsecamente, que tanto o método de síntese, como a matéria-prima em escala nanométrica foram fatores importantes para esse resultado. Além disso, o óxido de grafeno sintetizado, se mostrou um material ideal para estudos de complexação, em virtude da grande presença de grupamentos oxigenados.

O comportamento da luminescência do óxido de grafeno no presente estudo, apresentou fluorescência na região visível, com intensidade máxima para o comprimento de onda de emissão em 450 nm, e para o comprimento de onda de excitação foi em 520 nm. No comprimento de onda de excitação foram definidas as transições para as três intensidades dominantes, onde em aproximadamente 360 nm foi observada uma emissão $\sigma^* \rightarrow n$ forte para o GO, relacionada a quantidade de grupamentos hidroxila, o pico central em 415 nm foi atribuído a emissão $\pi^* \rightarrow \pi$, transição dos átomos de carbono sp^2 , e em 440 nm foi observada uma emissão $\pi^* \rightarrow n$ mais forte que ocorre devido a quantidade de grupos carboxila.

A supressão do sinal de fluorescência foi monitorada titulando a solução de GO com concentrações crescentes de Cu^{2+} , e foi possível notar que independente do espectro de emissão ou de excitação, ocorreu uma atenuação gradativa nos valores de intensidade nos $\lambda_{em}= 450$ nm e $\lambda_{exc}= 520$ nm, de acordo com o aumento das concentrações de cobre, resultado da interação entre o composto fluorescente e o íon metálico. Os resultados mostram uma predominância de estruturas conjugadas e aromáticas, bem como de grupos contendo oxigênio, esses responsáveis pela forte complexação do cobre com o GO.

A modelagem matemática que melhor se ajustou as intensidades no $\lambda_{em}= 450$ nm foi a de Ryan e Weber, e isso se deve ao ajustamento não linear, este que promove que a maioria das intensidades obtidas experimentalmente sejam ajustadas a curva, e isso pode explicar o valor relativamente baixo encontrado para o modelo de Stern-Volmer ($\log K=2,27$), visto que utiliza um ajustamento linear.

A modelagem por Ryan e Weber evidenciou uma interação muito boa do GO com o íon metálico, isso devido aos valores de $\log K = 3,19$ e CL de $5,93 \times 10^{-5}$ mol L^{-1} , além de que, a partir do valor de 38,1 a fluorescência não diminuiu mais, comprovando a capacidade de complexação do cobre com os sítios de ligação disponíveis para interação do GO. Esses resultados mostram que o GO pode ter uma abordagem eficiente para interagir com metais e ser uma nova ferramenta para remediação de áreas contaminadas por íons de Cu^{2+} , ou de novas aplicações como sensores para detecção de cobre.

8 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ADRIANO, D. C. Trace elements in the terrestrial environment.– Springer-Verlag. **New York**, v. 533, 1986.

ALLEN, M. J.; TUNG, V. C.; KANER, R. B. Honeycomb carbon: a review of graphene. **Chemical reviews**, v. 110, n. 1, p. 132-145, 2010.

ALVES, D. C. B. **Estudo e aplicações de nanomateriais multifuncionais: propriedades de transporte de nanotubos de titanato e novos materiais baseados em óxido de grafeno**. Tese (Doutorado em Física) - Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2013.

AMIEVA, E. J. C.; BARROSO, J. L.; HERNÁNDEZ, A. L. M.; SANTOS, C. V. Graphene-Based Materials Functionalization with Natural Polymeric Biomolecules. **Recent Advances in Graphene Research**, v. 1, p. 257-298, 2016. Disponível em: <<https://www.intechopen.com/books/recent-advances-in-graphene-research/graphene-based-materials-functionalization-with-natural-polymeric-biomolecules#B44>>. Acesso em: 11 nov. 2020.

AMIROV, R. R.; SHAYIMOVA, J.; NASIROVA, Z.; DIMIEV, A. M. Chemistry of graphene oxide. Reactions with transition metal cations. **Carbon**, v. 116, p. 356-365, 2017

ANDREAZZA, R., CAMARGO, F. A. D. O.; ANTONIOLLI, Z. I.; QUADRO, M. S.; BARCELOS, A. A. Biorremediação de áreas contaminadas com cobre. **Rev. de Ciências Agrárias**, Lisboa, v. 36, n. 2, p. 127-136, abr. 2013. Disponível em: <http://www.scielo.mec.pt/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0871-018X2013000200001&lng=pt&nrm=iso>. Acessos em: 01 nov. 2020.

ARGUELHO, M. L. P ALVES, J. D. P. H.; MONTEIRO, A. S. C.; GARCIA, C. A. B. Characterization of dissolved organic matter in an urbanized estuary located in Northeastern Brazil. **Environmental monitoring and assessment**, v. 189, n. 6, p. 272, 2017.

BARCELOS, T. D. J. **Cobre: Vital ou prejudicial para a saúde humana?**. Dissertação (Mestrado em Medicina) - Faculdade de Ciências da Saúde, Universidade da Beira Interior, Covilhã, 85 p. 2008.

BARZEGARZADEH, M.; AMINI-FAZL, M. S.; YAZDI-AMIRKHIZ, S. Y. **Graphene Oxide/L-phenylalanine/polymethacrylamide Nanocomposite as an Efficient Fluorescent Nanosensor for Heavy Metals Detection in Aqueous Media**. 2021.

BARZEGARZADEH, M.; AMINI-FAZL, M. S.; YAZDI-AMIRKHIZ, S. Y. The effect of the parent graphite on the structure of graphene oxide. **Carbon**, v. 50, n. 1, p. 275–282, 2012.

BELE, S.; SAMANIDOU, V.; DELIYANNI, E. Effect of the reduction degree of graphene oxide on the adsorption of Bisphenol A. **Chemical Engineering Research & Design**, v. 109, p. 573-585, 2016. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0263876216300065>>. Acesso em: 01 nov. 2020.

BLATT, E.; GHIGGINO, K. P.; SAWYER, W. H. A novel means of investigating the polarity gradient in the micelle sodium lauryl sulphate using a series of n-(9-anthroyloxy) fatty acids as fluorescent probes. **Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 1: Physical Chemistry in Condensed Phases**, v. 77, n. 10, p. 2551-2558, 1981.

BLATT, E.; SAWYER, W. H. Depth-dependent fluorescent quenching in micelles and membranes. **Biochimica et Biophysica Acta (BBA)-Reviews on Biomembranes**, v. 822, n. 1, p. 43-62, 1985.

BOEHM, H. P.; SETTON, R.; STUMPP, E. Nomenclature and terminology of graphite intercalation compounds. **Carbon**, v. 106, n. 5, p. 269, 1986.

BOTTERO, J.Y.; ROSE, J.; WIESNER, M.R. Nanotechnologies: tools for sustainability in a new wave of water treatment processes. **Integrated Environmental Assessment and Management: An International Journal**, v. 2, n. 4, p. 391-395, 2006. Disponível em: <<https://setac.onlinelibrary.wiley.com/doi/full/10.1002/ieam.5630020411>>. Acesso em: 31 out. 2020.

BOZKURT, E.; ACAR, M.; MERAL, K.; ARIK, M.; ONGANER. Photoinduced interactions between coumarin 151 and colloidal CdS nanoparticles in aqueous suspension. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 236, p. 41-47, 2012.

BRAGA, B.; HESPANHOL, I.; CONEJO, J. G. L.; MIERZWA, J. C.; BARROS, M. T. L. S. M.; PORTO, M.; NUCCI, N.; JULIANO, N.; EIGER, S. **Introdução à Engenharia Ambiental**. 2º Ed. São Paulo: Pearson prentice hall, 2005.

BRASIL. **Portaria MS nº 2.914, de 12 de dezembro de 2011**. Brasília, 2011. Disponível em: < http://bvsmms.saude.gov.br/bvs/saudelegis/gm/2011/prt2914_12_12_2011.html >. Acesso em: 01 nov. 2020.

BRASIL. **Resolução CONAMA n.º 430, de 13 de maio de 2011**. Brasília, 2011. Disponível em: < <http://www.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=646> >. Acesso em: 01 nov. 2020.

BRUCH, A. F. **Impactos socioambientais causados pela deposição de rejeitos de mineração na localidade de Minas do Camaquã, Caçapava do Sul (RS)**, Universidade Federal de Pelotas, Pelotas, 2006.

BRYAN, SE.; TIPPING, E.; HAMILTON-TAYLOR, J. Comparison of meded and modeled cobre binding by natural organic matter in docewater. **Comparative Biochemistry and Physiology Part C: Toxicology & Pharmacology**, v. 133, n. 1-2, pág. 37-49, 2002.

BURAKOV, A. E.; GALUNIN, E. V.; BURAKOVA, I. V.; KUCHEROVA, A. E.; AGARWAL, S.; TKACHEV, A. G.; GUPTA, V. K. Adsorption of heavy metals on conventional and nanostructured materials for wastewater treatment purposes: A review. **Ecotoxicology and environmental safety**, v. 148, p. 702-712, 2018. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0147651317307881>>. Acesso em: 01 nov. 2020.

BURCHELL, T. D. **Carbon materials for advanced technologies**. Elsevier, 1999.

CABANISS, S. E.; SHUMAN, M. S. Fluorescence quenching measurements of copper-fulvic acid binding. **Analytical Chemistry**, v.60, n.21, p.2418-2421, 1988.

CABRINI, G.; VERKMAN, A. S. Localization of cyanine dye binding to brush-border membranes by quenching of n-(9-anthroyloxy) fatty acid probes. **Biochimica et Biophysica Acta (BBA)-Biomembranes**, v. 862, n. 2, p. 285-293, 1986.

CAMARGOS, J. S. F., SEMMER, A. O.; SILVA, S. N. 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, 2017.

CANELLAS, L. P.; SANTOS, G. A. **Humosfera: tratado preliminar sobre a química das substâncias húmicas**. Campo dos Goytacazes, 309 p., 2005.

CAO, J.; LAM, K. C.; DAWSON, R. W.; LIU, W. X.; TAO, S. The effect of pH, ion strength and reactant content on the complexation of Cu²⁺ by various natural organic ligands from water and soil in Hong Kong. **Chemosphere**, 507-514 p., 2004.

CARR, G. M.; NEARY, J. P. **Water quality for ecosystem and human health**. UNEP/Earthprint, 2008.

CEBALLOS, B. S. O.; DANIEL, L. A.; BASTOS, R. K. X. Tratamento de água para consumo humano: panorama mundial e ações do Prosab. **Pádua, Valter Lúcio de; Remoção de microorganismos emergentes e microcontaminantes orgânicos no tratamento de água para consumo humano**, 2009.

CHALPIN, D. B.; KLEINFELD, A. M. Interaction of fluorescence quenchers with the n-(9-anthroyloxy) fatty acid membrane probes. **Biochimica et Biophysica Acta (BBA)-Biomembranes**, v. 731, n. 3, p. 465-474, 1983.

CHEN, J.; GU, B.; LEBOEUF, E. J.; PAN, H.; DAI, S. Spectroscopic characterization of the structural and functional properties of natural organic matter fractions. **Chemosphere**, 59-68 p., 2002.

CHIEN, S. W. C.; HUANG, C. C.; WANG, M. C. Analytical and spectroscopic characteristics of refuse compost-derived humic substances. **Internacional Journal of Applied Science and Engineering**, v.1, n. 1, p. 62-72, 2003.

CHOWDHURY, Shamik; BALASUBRAMANIAN, Rajasekhar. Recent advances in the use of graphene-family nanoadsorbents for removal of toxic pollutants from wastewater. **Advances in colloid and interface science**, v. 204, p. 35-56, 2014.

CHUA, C. K.; SOFER, Z.; PUMERA, M. Graphite oxides: effects of permanganate and chlorate oxidants on oxygen composition. **Chemistry—A European Journal**, v. 18, n. 42, p. 13453-13459, 2012.

CISZEWSKI, M.; MIANOWSKI, A. Capacitive behavior of highly-oxidized graphite. **Materials Science-Poland**, v. 32, n. 3, p. 307-314, 2014.

COELHO, A. L. **Desenvolvimento de procedimento de derivatização fotoquímica para dois glicocorticóides sintéticos (prednisolona e triancinolona acetônico) visando à análise**

espectrofluorimétrica de formulações farmacêuticas. Tese de Doutorado. PUC-Rio. Rio de Janeiro. 2004.

CONAMA (2005). **Resolução CONAMA Nº 357/2005.** Disponível em: <<http://www.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=459>>. Acessado em: 20 out. 2020.

CONNOR, R.; COATES, D.; UHLENBROOK, S.; KOCANGÜL, E. Relatório Mundial das Nações Unidas sobre Desenvolvimento dos Recursos Hídricos 2018. **Soluções baseadas na natureza para a gestão da água.** Itália: Unesco, 2018. Disponível em: <www.unesco.org/water/wwap>. Acesso em: 05 nov. 2020.

CUSHING, S. K.; LI, M.; HUANG, F.; WU, N. Origin of strong excitation wavelength dependent fluorescence of graphene oxide. **ACS nano**, v. 8, n. 1, p. 1002-1013, 2014.

DA SILVA, D. L.; FERREIRA, M. C.; SCOTTI, M. R. O maior desastre ambiental brasileiro: De Mariana (MG) a Regência (ES). **Arquivos do Museu de História Natural e Jardim Botânico da UFMG**, v. 24, n. 1-2, 2015.

DAVENPORT, W. G.; KING, M. J.; SCHLESINGER, M. E.; BISWAS, A. K. **Extractive metallurgy of copper.** 4.ed: Elsevier, 2002. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/book/9780080440293/extractive-metallurgy-of-copper#book-description>>. Acesso em: 29 out. 2020.

DE CAMARGO, M. N. L. **Influência do grau de redução do óxido de grafeno eletroquimicamente reduzindo nas suas propriedades eletroquímicas.** 2015. Dissertação (Mestrado em Química) – Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2015.

DE CASTRO, Baltazar et al. Location and partition coefficients of anti-inflammatory drugs in EPC liposomes. A fluorescence quenching study using n-(9-anthroyloxy)-stearic probes. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 190, n. 1-2, p. 205-212, 2001.

DE SOUZA SIERRA, M. M.; GIOVANELA, M.; DONARD, O. F. X.; BELIN, C. A utilização da espectroscopia de fluorescência no estudo da matéria orgânica dissolvida nas águas naturais: evolução e perspectivas. **Química Nova**, v. 19, p. 3, 1996.

DERÍSIO, J. C. **Introdução ao controle de poluição ambiental.** Oficina de Textos, 2016.

DOEBRICH, Jeff L. **Copper: a metal for the ages.** US Department of the Interior, US Geological Survey, 2009. Disponível em: <<https://pubs.usgs.gov/fs/2009/3031/>>. Acesso em: 02 out. 2020.

DOMINGUES, S.H. **Filmes finos, transparentes e condutores baseados em grafeno.** 2013. Tese de Doutorado, Universidade Federal do Paraná.

DOS SANTOS, J. V.; FREGOLENTE, L. G.; MOREIRA, A. B.; FERREIRA, O. P.; MOUNIER, S.; VIGUIER, B.; ...; BISINOTI, M. C. Humic-like acids from hydrochars: Study of the metal complexation properties compared with humic acids from anthropogenic soils using PARAFAC and time-resolved fluorescence. **Science of the Total Environment.**

Amsterdam: Elsevier, v. 722, 10 p., 2020. Disponível em: <<http://hdl.handle.net/11449/196913>>. Acesso em: 26 abr. 2021.

DREYER, D. R.; JIA, H. P.; BIELAWSKI, C. W. Graphene Oxide: A Convenient Carbocatalyst for Facilitating Oxidation and Hydration Reactions. **Angewandte Chemie-International Edition**, v. 49, n. 38, p. 6813-6816, 2010. Disponível em: <<https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/ange.201002160>>. Acesso em: 01 nov. 2020.

DREYER, D. R.; TODD, A. D.; BIELAWSKI, C. W. Harnessing the chemistry of graphene oxide. **Chemical Society Reviews**, v. 43, n. 15, p. 5288-5301, 2011.

DUFFUS, J. H. " Heavy metals" a meaningless term? (IUPAC Technical Report). **Pure and applied chemistry**, v. 74, n. 5, p. 793-807, 2002.

EDA, G., LIN, Y. Y., MATTEVI, C., YAMAGUCHI, H., CHEN, H. A., CHEN, I. S., CHEN, C., W.; CHHOWALLA, M. Blue photoluminescence from chemically derived graphene oxide. **Advanced materials**, v. 22, n. 4, p. 505-509, 2010.

EDA, G.; CHHOWALLA, M. Chemically derived graphene oxide: towards large-area thin-film electronics and optoelectronics. **Advanced materials**, v. 22, n. 22, p. 2392-2415, 2010.

ESTEVEZ DA SILVA, J. C.; MACHADO, A. A.; FERREIRA, M. A.; REY, F. Method for the differentiation of leaf litter extracts and study of their interaction with Cu (II) by molecular fluorescence. **Canadian journal of chemistry**, v. 76, n. 8, p. 1197-1209, 1998a.

ESTEVEZ DA SILVA, J.C.G.; MACHADO, A.A.S.C.; OLIVEIRA, C.J.S. Fluorescence quenching of anthropogenic fulvic acids by Cu (II), Fe (III) and UO₂²⁺. **Talanta**, v. 45, n. 6, p. 1155-1165, 1998b.

FATO, R.; BATTINO, M.; DEGLI E. M.; PARENTI C., G.; LENAZ, G. Determination of partition and lateral diffusion coefficients of ubiquinones by fluorescence quenching of n-(9-anthroyloxy) stearic acids in phospholipid vesicles and mitochondrial membranes. **Biochemistry**, v. 25, n. 11, p. 3378-3390, 1986.

FREITAS, C. M. D.; BARCELLOS, C.; HELLER, L.; LUZ, Z. M. P. D. Desastres em barragens de mineração: lições do passado para reduzir riscos atuais e futuros. **Epidemiologia e Serviços de Saúde**, v. 28, n.1, 2019.

GALANDE, C.; MOHITE, A. D.; NAUMOV, A. V.; GAO, W.; CI, L.; AJAYAN, A.; GAO, H.; SRIVASTAVA, A.; WEISMAN B. R.; AJAYAN, P. M. Quasi-molecular fluorescence from graphene oxide. **Scientific reports**, v. 1, n. 1, p. 1-5, 2011.

GAO, W. The chemistry of graphene oxide. **Graphene Oxide: Reduction Recipes, Spectroscopy, and Applications**, v. 39, n. 1, p. 61-95, 2015.

GAO, Z.; BANDOSZ, T. J.; ZHAO, Z.; HAN, M.; QIU, J. Investigation of factors affecting adsorption of transition metals on oxidized carbon nanotubes. **Journal of Hazardous Materials**, v. 167, n. 1-3, p. 357-365, 2009.

GEIM, A. K.; NOVOSELOV, K. S. The Rise of Graphene. **Nature Materials**, v. 6, n. 3, p. 183-191, 2007.

GEORGOPOULOS, G.; ROY, A.; YONONE-LIOY, M. J.; OPIEKUN, R. E.; LIOY P. J. **Environmental copper: its dynamics and human exposure issues. Journal of Toxicology and Environmental Health Part B: Critical Reviews**, v. 4, n. 4, p. 341-394, 2001.

GOKUS, T.; NAIR, R. R.; BONETTI, A.; BOHMLER, M.; LOMBARDO, A.; NOVOSELOV, K. S.; ...; HARTSCHUH, A. Making graphene luminescent by oxygen plasma treatment. **ACS nano**, v. 3, n. 12, p. 3963-3968, 2009

GRIMM, D. M.; AZARRAGA, L. V.; CARREIRA, L. A.; SUSETYO, W. Continuous multiligand distribution model used to predict the stability constant of copper (II) metal complexation with humic material from fluorescence quenching data. **Environmental Science & Technology**, v. 25, n. 8, p. 1427-1431, 1991.

GUAIME, S. **Laudo comprova contaminação dos moradores de Paulínia**. O ESTADO DE SÃO PAULO. 2001. Disponível em: <<http://politica.estadao.com.br/noticias/geral,laudo-comprova-contaminacao-dosmoradores-de-paulinia,20010823p33109>>. Acesso em: 13 nov. 2020.

GUO, X. J.; ZHU, N. M.; CHEN, L.; YUAN, D. H.; HE, L. S. Characterizing the fluorescent properties and copper complexation of dissolved organic matter in saline-alkali soils using fluorescence excitation-emission matrix and parallel factor analysis. **Journal of Soils and Sediments**, v. 15, n. 7, p. 1473-1482, 2015.

GURGEL, L. V. A.; DE FREITAS, R. P.; GIL, L. F. Adsorption of Cu (II), Cd (II), and Pb (II) from aqueous single metal solutions by sugarcane bagasse and mercerized sugarcane bagasse chemically modified with succinic anhydride. **Carbohydrate Polymers**, v. 74, n. 4, p. 922-929, 2008. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0144861708002555>>. Acesso em: 01 nov. 2020.

HAIGH, E. A.; THULBORN, K. R.; SAWYER, W. H. Comparison of fluorescence energy transfer and quenching methods to establish the position and orientation of components within the transverse plane of the lipid bilayer. Application to the gramicidin A-bilayer interaction. **Biochemistry**, v. 18, n. 16, p. 3525-3532, 1979.

HANSEN, M. A. F.; FENSTERSEIFER, H. C. Caracterização edafopedológica da sub-bacia do arroio João Dias como ferramenta de planejamento ambiental, Bacia Hidrográfica do Rio Camaquã, RS, Brasil. **Minas do Camaquã, um estudo multidisciplinar**. São Leopoldo: Editora UNISINOS, v. 1, p. 211-240, 2000.

HE, H.; KLINOWSKI, M.; FORSTER, M.; LERF, A. A new structural model of graphite oxide. **Chemical physics letters**, v.287, p.53-56. 1998.

HIRSCH, A. The era of carbon allotropes. **Nature materials**, v. 9, n. 11, p. 868-871, 2010.

HUMMERS JR, W. S.; OFFEMAN, R. E. Preparation of graphitic oxide. **Journal of the american chemical society**, v. 80, n. 6, p. 1339-1339, 1958.

INAGAKI, M.; KANG, F.; TOYODA, M.; KONNO, H. **Advanced materials science and engineering of carbon**. Beijing, China: Elsevier & Tsinghua Univ. Press, 2013.

INGLE J.R.; JAMES D.; CROUCH, S. R. **Spectrochemical analysis**. 1988.

JURAS, I. D. A. G. M. Os impactos da indústria no meio ambiente. **Políticas setoriais e meio ambiente**, p. 48, 2015.

KANIYANKANDY, S.; Achary, S. N.; Rawalekar, S.; Ghosh, H. N. Ultrafast relaxation dynamics in graphene oxide: evidence of electron trapping. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 115, n. 39, p. 19110-19116, 2011.

KERNDORFF, H.; SCHNITZER, M. Sorption of metals on humic acid. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 44, n. 11, p. 1701-1708, 1980.

KHAJEH, M.; LAURENT, S.; DASTAFKAN, K. Nanoadsorbents: classification, preparation, and applications (with emphasis on aqueous media). **Chemical reviews**, v. 113, n. 10, p. 7728-7768, 2013. Disponível em: <https://pubs.acs.org/doi/full/10.1021/cr400086v?casa_token=BYkQj23V3PwAAAAA:M0S249N_osGPY0RTrgBe8FNclmdQUhio_kZ5afdqNujXOiFACcomjqNfsntZrBWIrCz_cVdoi4l0QPUy_XE>. Acesso em: 01 nov. 2020.

KHALILI, D. Graphene oxide: a promising carbocatalyst for the regioselective thiocyanation of aromatic amines, phenols, anisols and enolizable ketones by hydrogen peroxide/KSCN in water. **New Journal of Chemistry**, v. 40, n. 3, p. 2547-2553, 2016.

KHAN, A.; WANG, J.; LI, J.; WANG, X.; CHEN, Z.; ALSAEDI, A.; HAYAT, T.; CHEN, Y.; WANG, X. The role of graphene oxide and graphene oxide-based nanomaterials in the removal of pharmaceuticals from aqueous media: a review. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 24, n. 9, p. 7938-7958, 2017.

KHVOSTIKOVA, O.; HERMANN, H.; WENDROCK, H.; GEMMING, T.; THOMAS, J.; EHRENBERG, H. Effect of the microstructure on the intercalation and exfoliation behaviour of graphite. **Journal of Materials Science**, v. 46, n. 8, p. 2422-2430, 2011.

LAKOWICZ, J. R. **Principles of Fluorescence Spectroscopy**. 2^a. ed. Cambridge: Cambridge University Press., 1999.

LAYBAUER, L. Incremento de metais pesados na drenagem receptora de efluentes de mineração—Minas do Camaquã, Sul do Brasil. **Revista Brasileira de Recursos Hídricos**, v. 3, n. 3, p. 29-36, 1998.

LERF A.; HE, H.; FORSTER, M.; KLINOWSKI J. Structure of graphite oxide revisited. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 102, n. 23, p. 4477-4482, 1998.

LI, M.; CUSHING, S. K.; ZHOU, X.; GUO, S.; WU, N. Fingerprinting photoluminescence of functional groups in graphene oxide. **Journal of Materials Chemistry**, v. 22, n. 44, p. 23374-23379, 2012.

LI, Y.; DU, Q.; LIU, T.; PENG, X.; WANG, J.; SUN, J.; ...; XIA, L. Comparative study of methylene blue dye adsorption onto activated carbon, graphene oxide, and carbon nanotubes. **Chemical Engineering Research and Design**, v. 91, n. 2, p. 361-368, 2013.

LIN, C.; LEE, D.; CHEN, W.; LO, K. S. Fractionation of fulvic acids: characteristics and complexation with copper. **Environmental Pollution**, v. 87, n. 2, p. 181-187, 1995.

LINDER, M. C.; HAZEGH-AZAM, M. **Copper biochemistry and molecular biology**, American Journal of Clinical Nutrition, v. 63, p.797-811. 1996.

LOH, K. P.; BAO, Q.; EDA, G.; CHHOWALLA, M. Graphene oxide as a chemically tunable platform for optical applications. **Nature chemistry**, v. 2, n. 12, p. 1015, 2010.

LU, Y.; ALLEN, H. E. Characterization of copper complexation with natural dissolved organic matter (DOM)—link to acidic moieties of DOM and competition by Ca and Mg. **Water research**, v. 36, n. 20, p. 5083-5101, 2002.

LUJANIENĖ, G., ŠEMČUK, S., LEČINSKYTĖ, A., KULAKAUSKAITĖ, I., MAŽEIKA, K., VALIULIS, D., PAKŠTAS, V.; SKAPAS, M.; TUMĖNAS, S. Magnetic graphene oxide based nano-composites for removal of radionuclides and metals from contaminated solutions. **Journal of environmental radioactivity**, v. 166, p. 166-174, 2017.

MACRAE, R. K.; SMITH, D. E.; SWOBODA C., N.; MEYER, J. S.; BERGMAN, H. L. Copper binding affinity of rainbow trout (*Oncorhynchus mykiss*) and brook trout (*Salvelinus fontinalis*) gills: implications for assessing bioavailable metal. **Environmental Toxicology and Chemistry: An International Journal**, v. 18, n. 6, p. 1180-1189, 1999.

MADADRANG, C. J.; KIM, H. Y.; GAO, G.; WANG, N.; ZHU, J.; FENG, H.; GORRING M.; KASNER M. L.; HOU, S. Adsorption behavior of EDTA-graphene oxide for Pb (II) removal. **ACS applied materials & interfaces**, v. 4, n. 3, p. 1186-1193, 2012. Disponível em:

<https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/am201645g?casa_token=2Iu03E3A3zsAAAAA:mQVkbqg-cnC3fFBE311IaIwd8DOOQc4gJtctiYlOjJm6xmQ_NnIHqyAF70FLJRX4fY1h_tTqmcyWP9YuB3g>. Acesso em: 01 nov. 2020.

MALARD, L.; PIMENTA, M.; DRESSELHAUS, G.; DRESSELHAUS, M. Raman spectroscopy in graphene. **Physics reports**, v. 473, n. 5-6, p. 51-87, 2009.

MANCIULEA, A.; BAKER, A.; LEAD, J. R. A fluorescence quenching study of the interaction of Suwannee River fulvic acid with iron oxide nanoparticles. **Chemosphere**, v. 76, n. 8, p. 1023-1027, 2009.

MANNA, K.; SRIVASTAVA, S. K.; MITTAL, V. Role of Enhanced Hydrogen Bonding of Selectively Reduced Graphite Oxide in Fabrication of Poly (vinyl alcohol) Nanocomposites in Water as EMI Shielding Material. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 120, n. 30, p. 17011-17023, 2016. Disponível em:

<https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/acs.jpcc.6b03356?casa_token=jeigm7-_1coAAAAA:rVsqPsYAN5QOTHfBiz6aLgVj23hEXJTUYFMrlkwgt2U7aixn23hcx-MV4jTEbTV_9vJQdmlTV6juPvjQZao>. Acesso em: 01 nov. 2020.

MARR, J. C.; LIPTON, J.; CACELA, D.; HANSEN, J. A.; MEYER, J. S.; BERGMAN, H. L. Bioavailability and acute toxicity of copper to rainbow trout (*Oncorhynchus mykiss*) in the presence of organic acids simulating natural dissolved organic carbon. **Canadian Journal of Fisheries and Aquatic Sciences**, v. 56, n. 8, p. 1471-1483, 1999.

MASINI, J. C., ABATE, G.; LIMA, E. C.; HANH, L. C.; NAKAMURA, M. S.; LICHTIG, J.; NAGATOMY, H. R. Comparison of methodologies for determination of carboxylic and phenolic groups in humic acids. **Anal. Chim. Acta** 364:223-233, 1998.

MATHKAR, A.; TOZIER, D.; COX, P.; ONG, P.; GALANDE, C.; BALAKRISHNAN, K.; ...; AJAYAN, P. M. Controlled, stepwise reduction and band gap manipulation of graphene oxide. **The journal of Physical Chemical letters**, v. 3, n. 8, pág. 986-991, 2012.

MATOS, C. F. de M. **Materiais nanocompósitos multifuncionais formados por látices poliméricos e grafeno ou óxido de grafeno: síntese, caracterização e propriedades**. Tese (Doutor em Química) - Setor de Ciências Exatas, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2015.

MCALLISTER, M. J.; LI, J. L.; ADAMSON, D. H.; SCHNIEPP, H. C.; ABDALA, A. A.; LIU, J.; ...; AKSAY, I. A. Single sheet functionalized graphene by oxidation and thermal expansion of graphite. **Chemistry of Materials**, v. 19, n. 18, p. 4396-4404, 2007.

MEHL, H.; MATOS, C. F.; NEIVA, E. G.; DOMINGUES, S. H.; ZARBIN, A. J. Efeito da variação de parâmetros reacionais na preparação de grafeno via oxidação e redução do grafite. **Química Nova**, v. 37, n. 10, p. 1639-1645, 2014.

MERTEN, G. H.; MINELLA, J. P. Qualidade da água em bacias hidrográficas rurais: um desafio atual para a sobrevivência futura. **Agroecologia e desenvolvimento rural sustentável**, v. 3, n. 4, p. 33-38, 2002.

MÓL, A. R. **Desenvolvimento de um titulador automático para caracterização de substâncias húmicas por supressão de fluorescência**. Dissertação de Mestrado (Mestre em Química) – Instituto de Química, Universidade de Brasília. Brasília. 2015.

MOSAI, A. K.; BAKATULA, E. N.; TUTU, H. Adsorção de cádmio, cobre e cromo por um solo agrícola impactado por atividades de mineração. **Poluição da Água, do Ar e do Solo**, v. 228, n. 8, pág. 1-12, 2017.

MOUNIER, S.; PATEL, N.; QUILICI, L.; BENAIN, J.Y.; BENAMOU, C. Three-Dimensional fluorescence of the dissolved organic carbon in the Amazon River. **Water Research**, v. 33, p. 1523-1533, 1999

MOUNIER, S.; ZHAO, H.; GARNIER, C.; REDON, R. Copper complexing properties of dissolved organic matter: PARAFAC treatment of fluorescence quenching. **Biogeochemistry**, v. 106, p. 107-116, 2011.

NARIMOTO, K. M. **Técnicas espectroscópicas aplicadas a análise da matéria orgânica do solo em pomares de citro sob adição de lodo de esgoto**. Dissertação de Mestrado (Mestrado em Ciências – Química Analítica) – Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2006.

NCIBI, M. C.; GASPARD, S.; SILLANPÄÄ, M. As-synthesized multi-walled carbon nanotubes for the removal of ionic and non-ionic surfactants. **Journal of hazardous materials**, v. 286, p. 195-203, 2015. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0304389414010231>>. Acesso em: 01 nov. 2020.

NCIBI, M. C.; GASPARD, S.; SILLANPÄÄ, M. As-synthesized multi-walled carbon nanotubes for the removal of ionic and non-ionic surfactants. **Journal of hazardous materials**, v. 286, p. 195-203, 2015.

NOVOSELOV, K. S.; GEIM, A. K.; MOROZOV, S. V.; JIANG, D.; KATSNELSON, M. I.; GRIGORIEVA, I. V.; DUBONOS SV; FIRSOV, A. A. Two-dimensional gas of massless Dirac fermions in graphene. **nature**, v. 438, n. 7065, p. 197-200, 2005.

NOVOSELOV, K. S.; GEIM, A. K.; MOROZOV, S. V.; JIANG, D.; ZHANG, Y.; DUBONOS, S. V.; GRIGORIEVA, I. V.; FIRSOV, A. A. Electric field effect in atomically thin carbon films. **Science**, v. 306, n. 5696, p. 666-669, 2004.

ORTIZ, N. **Estudo da Utilização de Magnetita como Material Adsorvedor dos Metais Cu²⁺, Pb²⁺, Ni²⁺ e Cd²⁺, em Solução**. Tese de Doutorado (Doutorado em Ciências na Área de Tecnologia Nuclear – Aplicações) – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, Universidade de São Paulo. São Paulo, p. 176. 2000.

PALANIAPPAN, M.; GLEICK, P. H.; ALLEN, L.; COHEN, M. J.; CHRISTIAN-SMITH, J.; SMITH, C. **Cuidando das Águas Soluções para melhorar a qualidade dos recursos hídricos**. 2013.

PARMEGGIANI, A. C.; MASINI, J.C. Avaliação das funções de Scatchard e Equilíbrio Diferencial para estudar as propriedades de ligação do Cu (II) à superfície de espécies mistas de Spirulina (Cyanobacteria) liofilizada. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, São Paulo, v. 14, n. 3, pág. 416-424, 2003. Disponível em <http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0103-50532003000300013&lng=en&nrm=iso>. Acesso em: 26 out. de 2020.

PATEL-SORRENTINO, N. **Fluorescence et evolution de la matière organique dissoute et colloïdale dans les zones de melange du bassin amazonien**. La Grade, 2000, 196 f. Tese (Doutorado em Ciências). Universite de droit, d'economie et des sciences d' Aix- Marseille, La Garde. 2000.

PAUL, E.A. The nature and dynamics of soil organic matter: Plant inputs, microbial transformations, and organic matter stabilization. **Soil Biology and Biochemistry**, v. 98, p. 109–126, 2016.

PEURAVUORI, J.; KOIVIKKO, R.; PIHLAJA, K. Characterization, differentiation and classification of aquatic humic matter separated with different sorbents: synchronous scanning fluorescence spectroscopy. **Water research**, v. 36, n. 18, p. 4552-4562, 2002.

PNUD. **Os Objetivos de Desenvolvimento Sustentável**. 2015. Disponível em: < <http://www.pnud.org.br/odm.aspx> >. Acesso em: 13 out. 2020.

POWELL, H. K. J.; FENTON, E. Size fractionation of humic substances: Effect on protonation and metal binding properties. **Analytica chimica acta**, v. 334, n. 1-2, p. 27-38, 1996.

QU, X.; ALVAREZ, P.J.; LI, Q. Applications of nanotechnology in water and wastewater treatment. **Water research**, v. 47, n. 12, p. 3931-3946, 2013a. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0043135413001772>>. Acesso em 31 out. 2020.

QU, X.; BRAME, J.; LI, Q.; ALVAREZ, P. J. Nanotechnology for a safe and sustainable water supply: enabling integrated water treatment and reuse. **Accounts of chemical research**, v. 46, n. 3, p. 834-843, 2013b. Disponível em:

<https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ar300029v?casa_token=Ygs9sHV6lx8AAAAA:7zhxhZusgh0qwIPK3cSQCzOiRF_hM5hHdvTB3Iub_UN6uA1FnZwKKUUcQN0HvMUBnoPXhz2nq0AIC89LpoA>. Acesso em: 01 nov. 2020.

RANGEL, H. A. MERÇON, F. Estudo da emissão por fluorescência de ultravioleta na quantificação de um inibidor de corrosão do tipo sal de amônio quaternário em água. **Química nova**, p. 1287-1293, 2012.

ROBERT, M. S.; FRANCIS, X.W.; DAVID, J. K. Spectrometric identification of organic compounds. **John wiley & Sons, Inc, Hoboken, edn**, v. 7, p. 106, 2005.

ROCHA, J. C.; ROSA, A. H. **Substâncias húmicas aquáticas: interação com espécies metálicas**. Editora Unesp, São Paulo, 2003.

RODRIGUES, M. A.; SILVA, P. P.; GUERRA, W. Elemento químico: cobre. **Química nova na escola**, v. 34, n. 3, p. 161-162, 2012.

ROMÃO, L. P. C. **Utilização da ultrafiltração em fluxo tangencial como nova metodologia para determinação da capacidade de complexação e constantes de equilíbrio de íons 'Cu'(II) complexados por matéria orgânica natural**. Tese (Doutorado em Química). UNESP, Araraquara. p.97. 2003.

RUZIC, I. Theoretical aspects of the direct titration of natural waters and its information yield for trace metal speciation. **Analytica chimica acta**, v. 140, p. 99- 113, 1982.

RYAN, D. K.; WEBER, J. H. Copper (II) complexing capacities of natural waters by fluorescence quenching. **Environmental science & technology**, v. 16, n. 12, p. 866-872, 1982 a.

RYAN, D. K.; WEBER, J. H. Fluorescence quenching titration for determination of complexing capacities and stability constants of fulvic acid. **Analytical chemistry**, v. 54, n. 6, p. 986-990, 1982b.

SANTORE, R. C.; DI TORO, D. M.; PAQUIN, P. R.; ALLEN, H. E.; MEYER, J. S. Biotic ligand model of the acute toxicity of metals. 2. Application to acute copper toxicity in freshwater fish and Daphnia. **Environmental Toxicology and Chemistry: An International Journal**, v. 20, n. 10, p. 2397-2402, 2001.

SANTOS, A.; YUSTOS, P.; RODRÍGUEZ, S.; GARCIA-OCHOA, F.; DE GRACIA, M. Decolorization of textile dyes by wet oxidation using activated carbon as catalyst. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 46, n. 8, p. 2423-2427, 2007. Disponível em: <https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ie0614576?casa_token=fvn4tbCmCFIAAAAA:yWVb-IHIDc7q_1OMUOlq2dxvHLgokwfk4JXMiZf6PEjEz2Iy6FGGpgz9oRVOGJVPhSk4wBohMgZkYvT-JNM>. Acesso em: 01 nov. 2020.

SANTOS, C. H. **Estudo da matéria orgânica e composição elementar de solos arenosos de regiões próximas a São Gabriel da Cachoeira no Amazonas**. Tese (Química), Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2014.

SANTOS, F. A. **Processamento de grafeno oxidado na forma de filmes ultrafinos e aplicações em sensores**. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) -

Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2012. Disponível em: <www.teses.usp.br>. Acesso em: 06 nov. de 2020.

SARGENTINI JR, E.; ROCHA, J. C.; ROSA, A. H.; ZARA, L. F.; SANTOS, A. Substâncias húmicas aquáticas: fracionamento molecular e caracterização de rearranjos internos após complexação com íons metálicos. **Química Nova**, v. 24, p. 339-344, 2001.

SAVAGE, N.; DIALLO, M.S. Nanomaterials and water purification: opportunities and challenges. **Journal of Nanoparticle research**, v. 7, n. 4-5, p. 331-342, 2005. Disponível em: <<https://link.springer.com/article/10.1007%252Fs11051-005-7523-5>>. Acesso em 31 out. 2020.

SCARAZZATO, T.; PANOSSIAN, Z.; TENÓRIO, J.A.S.; PÉREZ-HERRANZ, V.; ESPINOSA, D.C.R.. A review of cleaner production in electroplating industries using electro dialysis. **Journal Of Cleaner Production**, v. 168, p. 1590-1602, 2017. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0959652617306054>>. Acesso em: 01 nov. 2020.

SCATCHARD, G.; COLEMAN, J. S.; SHEN, A. L. Physical Chemistry of Protein Solutions. VII. The Binding of Some Small Anions to Serum Albumin1. **Journal of the American Chemical Society**, v. 79, n. 1, p. 12-20, 1957.

SEITZ, R. W. **Fluorescence methods for studying speciation of pollutants in water:** fluorescence quenching yields information on the binding of metal ions to humic substances. Fluorescence polarization may be used to study the conformation of humics and the binding of organic pollutants to them. 1981.

SENAI.RS. **Questões ambientais e Produção mais Limpa.** Porto Alegre, UNIDO, UNEP, Centro Nacional de Tecnologias Limpas SENAI, 2003. 126 p.

SENESI, N. Molecular and quantitative aspects of the chemistry of fulvic acid and its interactions with metal ions and organic chemicals: Part I. The electron spin resonance approach. **Analytica Chimica Acta**, v. 232, p. 51-75, 1990.

SHAH, R. et al. Progression from Graphene and Graphene Oxide to High Performance Polymer-Based Nanocomposite: A Review. **Polymer-Plastics Technology and Engineering**, v. 54, n. 2, p. 173–183, 2015.

SHAMAILA, S.; SAJJAD, A. K. L.; IQBAL, A. Modifications in development of graphene oxide synthetic routes. **Chemical Engineering Journal**, v. 294, p. 458– 477, 2016.

SHANG, J.; MA, L.; LI, J.; AI, W.; YU, T.; GURZADYAN, G. G. The origin of fluorescence from graphene oxide. **Scientific reports**, v. 2, p. 792, 2012.

SIKARIS, Ken A.; SAWYER, William H. The interaction of local anaesthetics with synthetic phospholipid bilayers. **Biochemical Pharmacology**, v. 31, n. 16, p. 2625-2631, 1982.

SILVA, L. A.; VICTOR, M. M.; LOPES, W. A.; CUNHA, S. COBRE: PRODUÇÃO INDUSTRIAL E APLICAÇÕES. **Química Nova**, São Paulo, v. 42, n. 10, p. 1154-1161. 2019. Disponível em: <http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0100-40422019005001154&lng=en&nrm=iso>. Acesso em: 29 out. de 2020.

SILVEIRA, S. M. B.; FOLADORI, G. Nanotecnologia e água no Brasil. **Acta Scientiarum. Human and Social Sciences**, v. 38, n. 2, p. 153-161, 2016.

SITKO, R.; TUREK, E.; ZAWISZA, B.; MALICKA, E.; TALIK, E.; HEIMANN, J.; ...; WRZALIK, R. Adsorption of divalent metal ions from aqueous solutions using graphene oxide. **Dalton transactions**, v. 42, n. 16, p. 5682-5689, 2013.

SKOOG, D. A.; HOLLER, F. J.; CROUCH, S. R. **Fundamentos de análise instrumental**. 8ª. ed. São Paulo: Thomson Brooks, 2007.

SOUSA, F. W. **Adsorção de metais tóxicos em efluente aquoso usando pó da casca de coco verde tratado**. Dissertação de Mestrado (Mestre em Engenharia Civil, Área de Concentração – Saneamento Ambiental) - Departamento de Engenharia Hidráulica e Ambiental, Universidade Federal do Ceará. Fortaleza, p. 125. 2007.

SUBRAMANIAN, N.; OLIVEIRA, S. F. Algumas considerações sobre a regra de Hund e a estrutura eletrônica de átomos no ensino de química. **Química Nova**, v. 20, n. 3, p. 313-318, 1997.

STEVENSON, F. J. Hummus chemistry: genesis, composition, reaction. New York: Wiley Interscience, p. 443. 1994.

TADINI, A. M.; MOUNIER, S.; MILORI, D. M. B. P. Modeling the quenching of fluorescence from organic matter in Amazonian soils. **Science of The Total Environment**, v. 698, 2020.

TIPPING, E. WHAM-A chemical equilibrium model and computer code for waters, sediments, and soils incorporating a discrete site/electrostatic model of ion-binding by humic substances. **Computers and Geosciences**, v. 20, n. 6, p. 973-1024, 1994.

TOMBÁ CZ, E; TÓTH, I. Y.; KOVÁ CS, K. I.; ILLÉS, E.; SZEKERES, M.; BARNA, B.; CSICSOR, A.; SZABÓ, T. Striking analogies and dissimilarities between graphene oxides and humic acids: pH-dependent charging and colloidal stability. **Journal of Molecular Liquids**, p. 112948, 2020.

TRIVEDI, P.; AXE, L.; DYER, J. Adsorption of metal ions onto goethite: single-adsorbate and competitive systems. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 191, n. 1-2, p. 107-121, 2001.

TUCCI, C. E.; HESPANHOL, I.; NETTO, O. D. M. C. Cenários da gestão da água no Brasil: uma contribuição para a “Visão Mundial da Água”. **Interações**, v. 1980, p. 90, 2003.

TUCUREANU, V.; MATEI, A.; AVRAM, A. M. FTIR spectroscopy for carbon family study. **Critical reviews in analytical chemistry**, v. 46, n. 6, p. 502-520, 2016.

UAUY, R; OLIVARES, M; GONZALEZ, M. Essentiality of copper in humans. **The American journal of clinical nutrition**, v. 67, n. 5, p. 952S-959S, 1998.

UNEP GEMS / Water - United Nations Environment Programme Global Environment Monitoring System (GEMS)/Water Programme - **Water Quality Outlook**. 2007.

VALEUR, B. *Molecular fluorescence: principles and applications*. New York: Wiley, p. 54-58. 2001.

VERMEIR, M.; BOENS, N. Partitioning of (\pm)-5, 6-dihydro-6-phenyl-2-n-alkyl-imidazo [2, 1-b] thiazoles into large unilamellar liposomes: a steady-state fluorescence quenching study. **Biochimica et Biophysica Acta (BBA)-Biomembranes**, v. 1104, n. 1, p. 63-72, 1992.

WANG, F.; PAN, Y.; CAI, P.; GUO, T.; XIAO, H. Single and binary adsorption of heavy metal ions from aqueous solutions using sugarcane cellulose-based adsorbent. **Bioresource technology**, v. 241, p. 482-490, 2017. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0960852417308301>>. Acesso em: 01 nov. 2020

WANG, J.; CHEN, B. Adsorption and coadsorption of organic pollutants and a heavy metal by graphene oxide and reduced graphene materials. **Chemical Engineering Journal**, v. 281, p. 379-388, 2015.

WANG, S.; SUN, H.; ANG, H. M.; TADÉ, M. O. Adsorptive remediation of environmental pollutants using novel graphene-based nanomaterials. **Chemical engineering journal**, v. 226, p. 336-347, 2013.

WHITE, R. L.; WHITE, C. M.; TURGUT, H.; MASSOUD, A.; TIAN, Z. R. Comparative studies on copper adsorption by graphene oxide and functionalized graphene oxide nanoparticles. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, v. 85, p. 18-28, 2018.

WHITENER K.E.; SHEEHAN P.E. Graphene synthesis. **Diamond and Related Materials**, v. 46, p. 25-34, 2014.

WU, F.; BAI, Y.; MU, Y.; PAN, B.; XING, B.; LIN, Y. Fluorescence quenching of fulvic acids by fullerene in water. **Environmental Pollution**, v. 172, p. 100-107, 2013.

WU, W.; YANG, Y.; ZHOU, H.; YE, T.; HUANG, Z.; LIU, R.; KUANG, Y. Highly efficient removal of Cu (II) from aqueous solution by using graphene oxide. **Water, Air, & Soil Pollution**, v. 224, n. 1, p. 1372, 2013.

YIN, Z.; CUI, C.; CHEN, H.; YU, X.; QIAN, W. The Application of Carbon Nanotube/Graphene-Based Nanomaterials in Wastewater Treatment. **Small**, v. 16, n. 15, p. 1902301, 2019.

ZARBIN, A. JG. Química de (nano) materiais. **Quím. Nova**, São Paulo, v. 30, n. 6, pág. 1469-1479, dezembro de 2007. Disponível em <http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0100-40422007000600016&lng=en&nrm=iso>. Acesso em 01 nov. 2020.

ZHANG, Y.; YAN, L.; XU, W.; GUO, X.; CUI, L.; GAO, L.; WEI, Q; DU, B. Adsorption of Pb (II) and Hg (II) from aqueous solution using magnetic CoFe₂O₄-reduced graphene oxide. **Journal of Molecular Liquids**, v. 191, p. 177-182, 2014.

ZHAO, J.; LIU, L.; LI, F. **Graphene oxide: physics and applications**. Springer (Ed), 2015.

ZHOU, P.; YAN, H.; GU, B. Competitive complexation of metals ions with humic substances. **Chemosphere**, v.58, p. 1327-1337, 2005.

ZHU, Y.; MURALI, S.; CAI, W.; LI, X.; SUK, J. W.; POTTS, J. R.; RUOFF, R. S. Graphene and graphene oxide: synthesis, properties, and applications. **Advanced materials**, v. 22, n. 35, p. 3906-3924, 2010.

ZHU, Y.; MURALI, S.; CAI, W.; LI, X.; SUK, J. W.; POTTS, J. R.; RUOFF, R. S. Graphene and graphene oxide: synthesis, properties, and applications. **Advanced materials**, v. 22, n. 35, p. 3906-3924, 2010.

ZUMDAHL, S. S. Princípios Químicos 5ª Edição. Houghton Mifflin Company, Capítulo 13.2, **Electronegativity**, 587-590, 2005.