

CARACTERIZAÇÃO ESPECTROSCÓPICA DE SUSPENSÕES E SOLUÇÕES CONTENDO ÓXIDO DE GRAFENO E POLUENTES INORGÂNICOS.

Rafaela Lombardi Rondinelli (IC) e Thiago Canevari (Orientador)

Apoio: PIBIC CNPq

RESUMO

Com a escassez de água mundial, a procura por soluções rápidas e seguras para a solução deste problema vem sendo desenvolvida. Algumas regiões sofrem com a falta d'água e é preciso desenvolver pesquisas e experimento para solucionar esse problema. O uso de nanomateriais, recentemente descoberto, vem sendo de grande ajuda na área de ciências e engenharia de materiais devido ao grande avanço tecnológico mundial nos laboratórios e em pesquisas desse ramo. O tratamento de água utilizado hoje em dia mudará com a ajuda dos laboratórios que procuram desenvolver produtos para filtrar água de um jeito rápido e produtivo e ajudar essas regiões. Seguindo esta linha, a produção de membranas feitas de Óxido de Grafeno, um nanomaterial a pouco tempo descoberto que se origina do grafite presente em minas, vem sendo desenvolvido por diversos pesquisadores ao redor do mundo. Este artigo visa demonstrar o processo de produção dessas membranas, passo a passo a partir do Óxido de grafeno feito anteriormente, suas caracterizações e descobertas que podem gerar discussões para solucionar o problema e desenvolve uma membrana com 100% de eficiência. Junto desta vão ser testadas membranas feitas do Óxido de Grafeno reduzido que também apresentam propriedades adequadas para o desenvolvimento de novos produtos que podem ajudar a solucionar a escassez de água.

Palavras-chave: Óxido de Grafeno, Membrana, Nanomaterial

ABSTRACT

With water scarcity in certain regions of the world, the search for fast and safety solutions to this problem has been developed. Many areas of the world suffer from water shortages and is our duty to help with research and experiments to address this problem. The use of nanomaterials, recently discovered, has been of great help in the field of materials science and engineering due to the great worldwide technological advancement in laboratories and exercise research. Water treatment in the world today can be helped with the laboratories that provide filtered water jobs quickly and productively. Following this line, a production of membranes made from Graphene Oxide, a recently discovered nanomaterial that originates from graphite present in mines, has been developed by researchers around the world. This article focuses on the membrane production, analysis step by step the process designed to solve the problem and the evolution of a 100% efficient membrane. Along with this series were

reduced graphene oxide membranes that also have characteristics good for researchs, great for the development of new products that can help solve the water problem.

Keywords: Graphene oxide, Membrane, Nanomaterial.

1. INTRODUÇÃO

O grafeno é um material conhecido há muito tempo, no entanto, existe uma limitação entre conhecer o material e tornar-se possível fabricá-lo. Peierls (1935) foi um dos primeiros pesquisadores a relatar a impossibilidade de produzir materiais bidimensionais devido à instabilidade termodinâmica. Olaru (1977) conseguiu calcular a estrutura eletrônica do grafeno e discorrer sobre suas potenciais aplicações. Fradkin (1986), através de um trabalho teórico identificou algumas das propriedades do grafeno e concluiu que o “grafite 2D”, se referindo ao grafeno, só tinha finalidade para demonstração acadêmica, pois o material era demasiadamente instável.

No entanto, a capacidade da rede cristalina do grafeno em vibrar e se deformar na direção perpendicular ao plano do cristal não foi considerado pelas teorias (FASOLINO; LOS; KATSNELSON, 2007). Tanto é que, em 2004, a produção de grafeno tornou-se possível. Os físicos Andre Geim e Konstantin Novoselov conseguiram elaborar um método relativamente simples, porém eficaz para obtenção deste material, conhecido como Scotchtape (NOVOSELOV et al., 2005). O método utiliza uma fita adesiva para isolar uma camada superior do grafite que posteriormente é pressionada contra um substrato. Se a aderência de uma monocamada atômica de carbono (grafeno) ao substrato for mais forte do que aquela entre as camadas do grafite, o grafeno pode ser transferido para a superfície do substrato (NOVOSELOV, 2011).

A pesquisa com grafeno progrediu rapidamente, dentre os motivos destaca-se os procedimentos de laboratório relativamente simples e barato que permitem obter o grafeno de alta qualidade. Além disso, importantes propriedades foram encontradas por diversos pesquisadores. Particularmente, para nanofluidos, as vantagens das nanofolhas de grafeno em comparação com outras nanopartículas foram apresentadas no trabalho de Sadeghinezhad et al. (2016) e citadas a seguir: Síntese simples e tempo de suspensão mais longa (mais estável). Maior proporção área de superfície/volume (1000 vezes maior). Elevada condutividade térmica. Baixa erosão, corrosão e entupimento. Baixa demanda por energia de

O grafeno possui 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).

O óxido de grafeno (GO) é uma estrutura derivada do grafeno, caracterizada por vários grupos funcionais oxigenados que interagem por ligações covalentes na sua superfície. O modelo, hoje, mais aceito é o de Left-Klinowski, onde a estrutura de óxido de grafeno consiste

na presença de grupos álcoois, epóxidos e carboxilas. A ilustração a seguir demonstra a estrutura de GO.

Hummers desenvolveu um método para a obtenção do Óxido de Grafeno (GO), material que consegue se organizar numa estrutura planar formada por hexágonos regulares (“favo de mel”) apresentando-se como uma rede bidimensional (2D) com grupos funcionais oxigenados distribuídos entre seus carbonos e nas “bordas” da estrutura, usando permanganato de potássio e ácido sulfúrico para atingir um nível de oxidação do grafite, foi possível a obtenção deste material. O resultado desta distribuição é a obtenção de um material com características ópticas, mecânicas e térmicas únicas (KUMAR; LEE, 2013), junto de uma habilidade de adsorção, capacidade de reter átomos em sua superfície, que pode ser muito utilizada atualmente, além disso, propriedades de textura e uma estabilidade química grande o suficiente para desenvolver membranas capazes de filtrar soluções salinas.

Com o desenvolvimento do GO, outro produto foi obtido, o Óxido de Grafeno Reduzido, que foi produzido usando técnicas de redução, como a *Thermal reduction*, a *Chemical reduction*, e a *Multi-step reduction*. Este é constituído de átomos de carbono ligados por sp^2 e sp^3 , com poucos grupos funcionais em comparação com o GO, devido à redução. No entanto, devido a falta de homogeneidade da estrutura, pela presença de defeitos dos grupos funcionais oxigenados, o GO possui elevada resistência elétrica. Uma vez que os elétrons π conjugados são os responsáveis pela condutividade do material, quando se restaura essas ligações, reduzindo o GO e eliminando os radicais, obtém-se a rede de grafeno novamente e consequentemente a condutividade elétrica.

A procura por materiais inovadores para a purificação de água é causada pela grande falta de abastecimento em regiões do mundo inteiro. O problema vem se alastrando com o passar do tempo a falta de água torna-se algo mais preocupante para a sociedade. Dispositivos baseados em óxido de grafeno (GO) é um forte candidato para aplicações com suas propriedades seletivas. O GO pode ser produzido em grande escala e aplicado em diversas áreas técnicas devido a suas propriedades, como por exemplo, estabilidade térmica e química. Muitos trabalhos procuram o sucesso no processo de filtração e retenção de substâncias orgânicas e inorgânicas nas folhas de GO, sendo a nanotecnologia uma alternativa importante para solucionar tais problemas, pois este material apresenta uma habilidade de adsorção, ou seja, reter metais e materiais radioativos enquanto a água não, por isso é um grande material para solucionar o problema da falta de água.

Vários equipamentos estão sendo desenvolvidos e alguns já muito utilizados para caracterizar a quantidade de purificação que uma solução aquosa obteve. Em comparação

com as abordagens tradicionais, a espectroscopia UV-Vis ganhou uma aceitação no campo de monitoramento rápido e eficaz da qualidade da água. Esse método tem as vantagens de poder-se obter uma resposta rápida, com baixos custos de manutenção e sem causar poluição secundária nas amostras. Esses fatos têm impulsionado os estudos sobre determinação de concentrações na água de substâncias orgânicas, assim como de íons, com alta seletividade e sensibilidade.

Para caracterizar o óxido de grafeno (GO) o Difratorômetro de raio X (DRX) é muito utilizado, pois este garante um resultado de modo objetivo e claro, para fins de homogeneização e padrões de qualidade do produto produzido, e uma técnica fácil de preparação de amostra que ao final não é perdida. Utilizando-se parâmetros de refração para a caracterização do GO, baseado na literatura, é possível fazer uma análise qualitativa da amostra. Este equipamento trabalha com a incidência de um raio X que difrata em todas as direções quando encosta no material analisado. Estes feixes são calculados usando seus ângulos e intensidades e assim é possível descobrir a posição média dos átomos e as, determinando assim sua estrutura molecular.

Outra técnica muito utilizada é a de Espectrofotometria de Infravermelho, que incide raios infravermelhos e mede a quantidade que o analito consegue absorver em certos comprimentos de onda, trabalhando com transmitância ou absorbância. E por último, o equipamento Espectrômetro Raman que pode obter, a partir da incidência de uma luz monocromática em determinado comprimento de onda, as informações químicas e estrutural do material a ser analisado.

A partir de referenciais teóricos da literatura foi produzido pelo método de Hummers o GO que irá ser estudado, analisado de acordo com a sua concentração, utilizando-o para o procedimento de produção de membranas capazes de filtrar água com diferentes poluentes inorgânicos, que irá ser demonstrado nesse projeto.

Os fenômenos de interação dos nanomateriais de carbono com a água têm sido intensamente investigados nos últimos anos e constituem um tema atual de pesquisa devido a sua potencial aplicação em métodos de separação industrial e de tratamento de água e outros solventes. Dentro desse contexto, este trabalho visa estudar amostras de água tratada com elementos filtrantes baseados em óxido de grafeno.

2. REFERENCIAL TEÓRICO

Para a análise da água, é muito utilizado a adição de complexos ou substâncias coloridas para se produzir o espectro no UV/Vis, devido a tenuidade da radiação de um comprimento de onda específico, que permite estabelecer uma curva de calibração com relação entre absorbância e concentração.

A absorbância aumenta com a concentração do analito na água, segundo a lei de Beer-Lambert, que se expressa através da equação

$$A = \varepsilon \cdot c \cdot d \quad (1)$$

onde A é a absorbância a um comprimento de onda definido, ε é o coeficiente de absorção molar, c é a concentração e d é o comprimento do percurso (em cm).

A faixa de medição na espectroscopia de absorbância é limitada por parâmetros químicos e instrumentais. Influências químicas, como alterações do pH, interações eletrostáticas, associações, dissociações ou polimerizações, podem causar desvios da lei de Beer-Lambert. Essas influências podem ser controladas, até certo ponto, a partir do controle ou de modificações das condições de reação. Condições instrumentais como insuficiente dispersão do também podem causar desvios da lei de Beer-Lambert.

A espectroscopia RAMAN também vem sendo de grande ajuda para a caracterização dos produtos obtidos, está é uma técnica fotônica de alta resolução que analisa e apresenta dados da estrutura a partir da incidência de um laser que espalha luz monocromática, colimada, em determinado comprimento de onda, que ao incidir sobre a amostra se espalha em determinadas porções, quando a luz incidente revela a composição molecular de cada parte, podemos chamar de espalhamento Raman. Esta técnica ajudar na informação da composição química, e a preparação da amostra não interfere da composição do analito, ou seja, não há perda de amostra.

A dispersão de raio X não funcionada de modo diferente, sem a alteração do comprimento de onda, um raio X é disperso pelos elétrons de cada um dos átomos que caracteriza o espectro dependendo da posição geométrica deles. Este equipamento resulta na análise imediata da orientação de cada célula unitária do composto, também sua forma e tamanho. Para o preparo da amostra é preciso ter um material triturado de forma homogênea e uniforme.

Os nanomateriais de carbono estão sendo estudados intensamente em relação a sua interação com a água. Em especial o GO tem sido investigado nos últimos anos, devido ao transporte anômalo de água através de membranas constituídas por estruturas em camadas de laminados de tamanho micrométrico. A descoberta desse fenômeno abriu a possibilidade de uso do GO em uma diversidade de aplicações relacionadas a nanofluídica e nanofiltração, visando processos de separação molecular e dessalinização, assim como sua potencial introdução a métodos de separação industrial.

3. METODOLOGIA

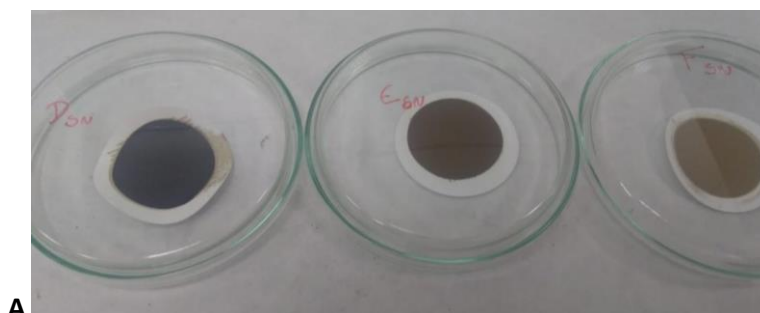
Após o levantamento bibliográfico para a determinação de reagentes e métodos para aplicação em análise de concentração de constituintes orgânicos e inorgânicos específicos em água e discussões de princípios básicos para a preparação de membranas de GO o projeto tomou o rumo de qualificar a diferença das concentrações de óxido na composição da membrana.

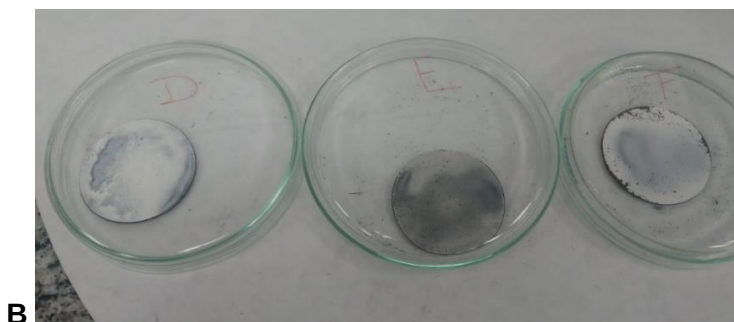
O GO utilizado em toda a pesquisa foi feito a partir do método de Hummers e já possuía certas características e utilizações no laboratório.

No primeiro momento foram feitas caracterizações no GO solução aquosa no UV-Vis e DRX e após isto começou-se a preparação das membranas com três diferentes quantidades, onde uma existia uma amostra com 0,500g, 1,000g e 1,50g de GO dispersas em água DI, passadas por um ultrassom para mistura-las e ao final adicionado 5% do composto orgânico. Após o repouso das suspensões foi possível retirar o sobrenadante de cada uma das amostras e colocá-las no aparelho de filtração de membranas para prepará-las.

Junto deste procedimento, foram feitas em conjunto membranas com o corpo de fundo das amostras que ficaram secando em uma estufa por 1 hora a 110 °C apenas para a retirada total da água do sistema. Após a secagem e retirada de toda a água presente, as amostras foram postas em uma prensa à 10.000 psi e obtidas as membranas com quantidades diferentes de GO.

Figura 1 Membranas produzidas.





A, Membranas feitas com óxido de grafeno em solução aquosa com e filtrado seu sobrenadante. **B**, Membranas feitas com óxido de grafeno em solução aquosa com o composto orgânico e prensadas seu corpo de fundo.

Os primeiros testes foram feitos com as membranas feitas do sobrenadante de cada uma das amostras, onde foram colocadas em uma solução de álcool isopropanol para analisar a resistência delas em um meio alcoólico. Para o segundo teste, substitui o álcool por uma solução de azeite, a fim de qualificar a densidade da membrana e por último na água.. Com as membranas feitas a partir do corpo de fundo das amostras foram colocadas para testar o poder de filtração de cada uma, usando uma solução orgânica básica e analisados as soluções obtidas.

Usando uma célula de difusão de Franz horizontal dupla, foram feitos testes com as membranas de sobrenadante restantes. Foram postas as membranas ao meio e em cada compartimento foi adicionado certa solução. Para esse teste foi usado uma de Sulfato de Cobre II diluída em uma quantidade de água e posta em um compartimento e apenas água DI noutro compartimento, para testar o quanto a membrana poderia barrar o equilíbrio do sistema.

Analisando os dados obtidos após esses testes, revisando mais alguns referenciais teóricos, foi discutido o começo de uma nova linhagem de pesquisa onde iria ser feito os mesmos procedimentos, mas com a diferença de trabalhar usando o Óxido de Grafeno reduzido para a montagem das membranas.

Primeiramente foram feitas as caracterizações da membrana de GOr em comparação com as produzidas com GO, usando os equipamentos FTIR e Raman, e usando o DRX foi testado a quantidade de calor que seria necessária para uma considerável redução, foram usadas as temperaturas de 100 °C e 200 °C.

As membranas foram feitas no mesmo procedimento das outras feitas de GO e ao final foram colocadas na estufa a uma determinada temperatura por 10 a 15 minutos, após essa

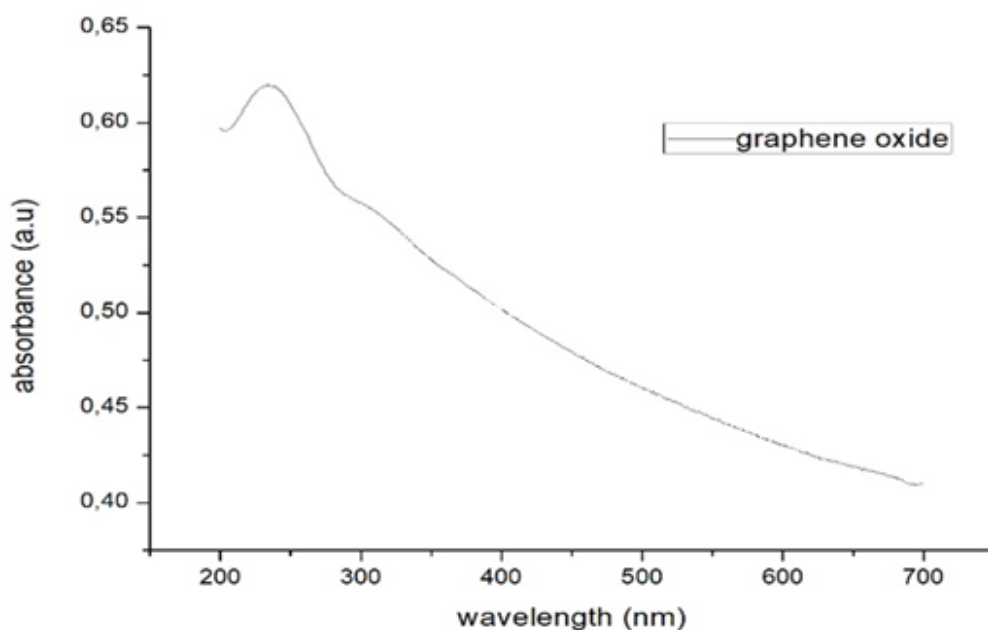
secagem as membranas foram colocadas na célula de difusão e deixado por 6 horas para testar o poder de barrar o equilíbrio deste sistema.

Com o corpo de fundo de cada uma dessas soluções foi feito os mesmos procedimentos, colocados na prensa por determinado tempo e utilizados na filtração de um composto orgânico.

4. RESULTADO E DISCUSSÃO

A caracterização do Óxido de Grafeno a partir do equipamento de UV-Vis pode passar as informações necessárias para obtenção de um produto menos espesso e mais puro de acordo com a literatura. No espectro é possível perceber a pureza do GO devido ao pico exposto no comprimento de onda de 231 nm até mais de 270 nm. Este espectro foi obtido utilizando o GO obtido pelo método de Hummers antes citado.

Figura 2 Espectro do óxido de grafeno.



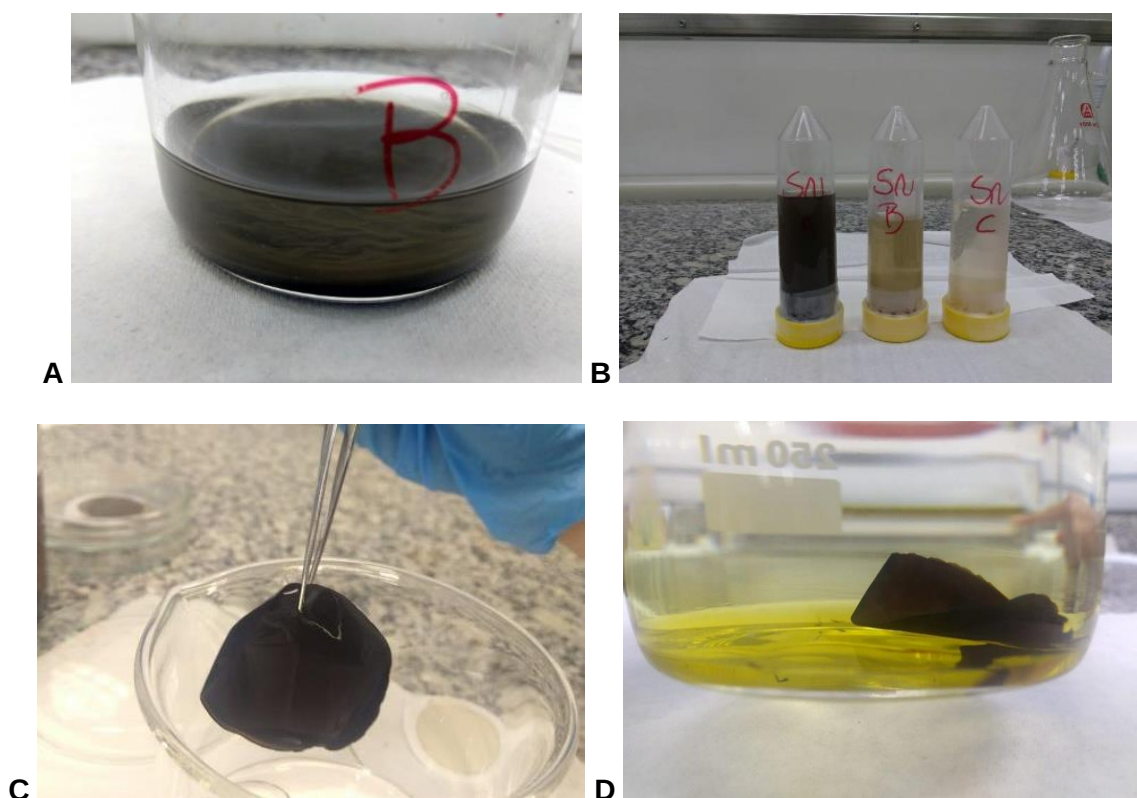
Espectro UV-Visível do Óxido de grafeno usado para a preparação de membranas, com um pico exposto no comprimento de onda de 231 nm até mais de 270 nm.

As soluções feitas com o composto orgânico, quando retirado o sobrenadante e deixado em repouso, cada uma das amostras possuía um grau diferente de estabilidades e

homogeneização. A amostra com maior quantidade do composto orgânico possuiu uma estabilidade mais homogênea enquanto a com menor quantidade ficou com menor estabilidade quando em suspensão, podendo perceber esta diferença de modo visual.

Com os testes de resistências feitos destas membranas, percebeu-se que elas ficavam quebradiças quando postas em água, enquanto quando colocadas em uma solução alcoólica permanecia intacta, podendo ser causadas por causa da interação das moléculas de água com as bordas das folhas de GO serem mais fortes do que com as moléculas do álcool isopropílico utilizado. Sobre sua densidade pode confirmar que ela estaria entre a faixa de $1,00 - 0,905 \text{ g/cm}^3$, devido a sua posição quando colocada em uma solução contendo azeite e água, já que um azeite possui por volta de $0,905 \text{ g/cm}^3$ de densidade enquanto a água possui $1,00 \text{ g/cm}^3$.

Figura 3 Preparação das membranas de sobrenadante e testes realizados.

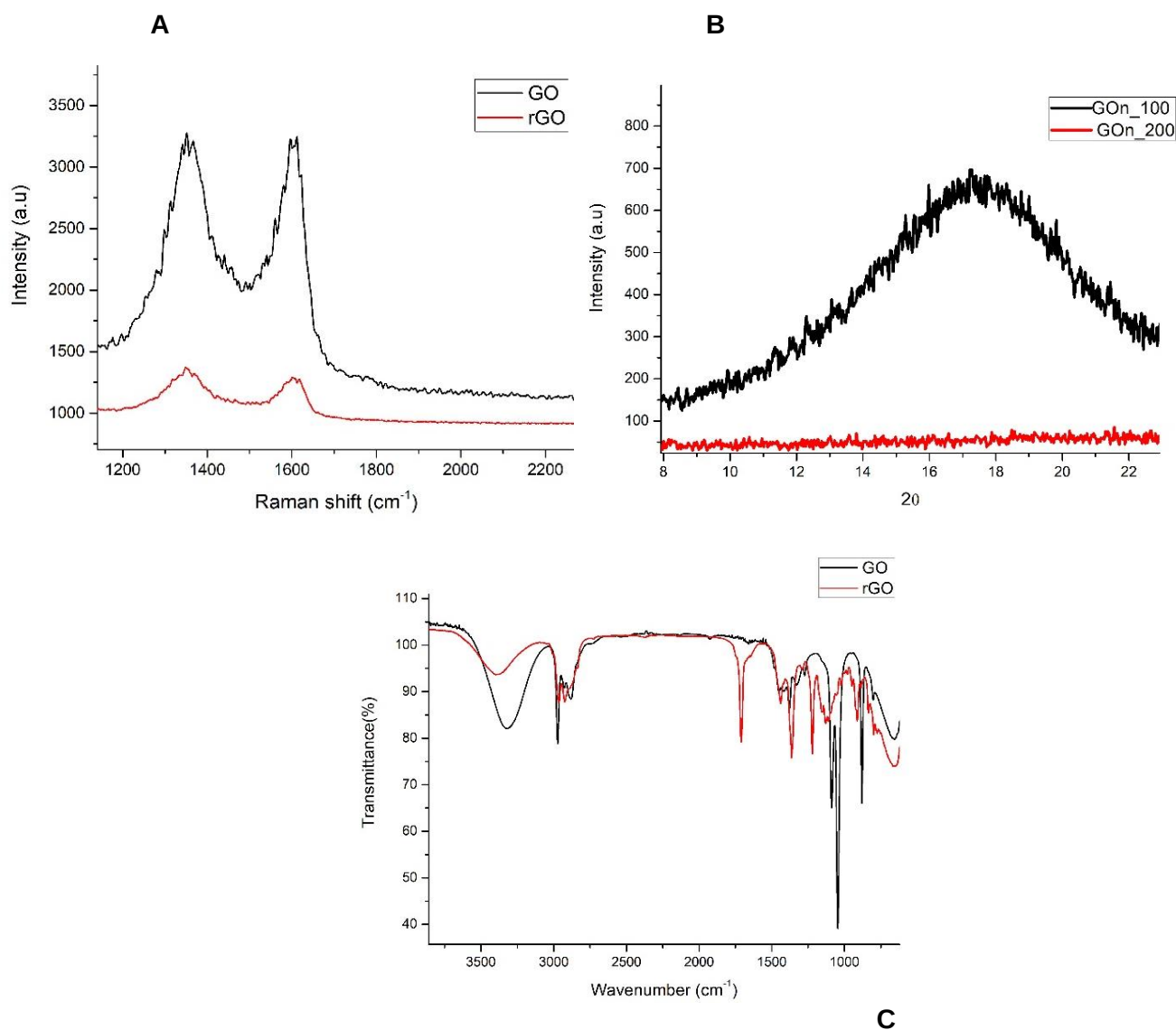


A, Solução de óxido de grafeno em água DI junto do composto orgânico. **B**, Soluções de sobrenadante apresentando diferentes propriedades visualmente. **C**, Membrana de sobrenadante sendo utilizada no teste de resistência em água e em solução alcoólica. **D**, Membrana em solução e água com azeite sendo utilizada no teste de densidade.

As membranas feitas com corpo de fundo das soluções foram colocadas para filtrar um composto orgânico, mas não foi obtido sucesso, pois podia ser isto visualmente que devido à pouca quantidade de GO em pó, a membrana não ficava totalmente preenchida e quando posta para filtrar o composto vazava pelas laterais da membrana. Além disto, as membranas sofreram um aumento de sua espessura e uma disforme homogeneização com o passar do tempo da filtração.

Enquanto isso as membranas feitas com o sobrenadante, quando colocadas na célula de difusão de Franz também não obtiveram sucesso, pois a solução posta em um dos compartimentos logo equilibrou-se com a do outro compartimento, podendo dizer que o GO estaria reagindo com a solução de sulfato de cobre II diluída.

Figura 4 Espectros das caracterizações do Óxido de grafeno e Óxido de grafeno reduzido.



A, Espectro do RAMAN comparando GO e GOr mostrando a diminuição dos picos. **B**, Espectro da redução do GO usando diferentes temperaturas mostraram a grande diferença entre um produto e outro. **C**, Espectro do FTIR mostrando a redução devido a menor banda de de H-O e C-C.

Depois de fazer o procedimento usando apenas GO, foi colocado em prática a produção de membranas usando GOr.

As caracterizações do GOr que foram feitas no equipamento de DRX, usando diferentes temperaturas mostraram a grande diferença entre um produto e outro podendo assim afetar na produção da membrana. Analisando estes dados foi determinada uma certa temperatura e tempo para a produção das membranas.

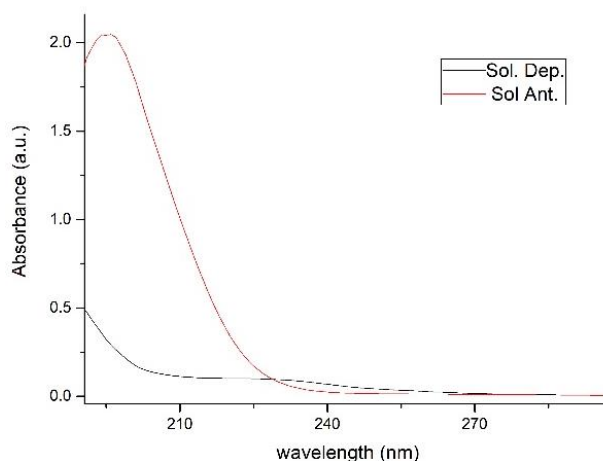
Seguindo as caracterizações, foram feitas as comparações entre o GO e o GOr, nos equipamentos de FTIR e RAMAN.

A partir dos espectros obtidos foi possível perceber a redução do óxido de grafeno devido a menor banda de H-O, nos comprimentos de onda que variam entre 3400 e 3650 nm, e C=C, nos comprimentos de onda de 1600 a 1800 nm, no FTIR. E para o equipamento do RAMAN também foi possível ver a redução do óxido de grafeno devido a diminuição dos picos presentes no espectro de 1300 e 1600 nm.

Feitas as caracterizações, as membranas foram colocadas na estufa para reduzir por 15 min e tiradas logo em seguida para não haver nenhum risco de alterar sua estrutura com a entrada de água. Quando retiradas da estufa as membranas estavam quebradiças então a dificuldade em colocá-las na célula de difusão foi alta, acontecendo de muitos testes falharem devido a quebra completa das membranas.

As membranas que não se quebraram quando colocadas na célula de difusão obtiveram um grande resultado para barrar a passagem da solução de Sulfato de Cobre II, pois depois de 6 horas na célula, os compartimentos continuavam intactos visualmente, sem alteração da cor do lado em que só existia água, podendo dizer que não houve passagem de substância.

Após o teste foram feitas as caracterizações das soluções presentes nos compartimentos.

Figura 5 Espectro das soluções utilizadas.

Espectro de UV-Vis mostrando a diferença entre os compartimentos da célula de difusão de Franz quando usada com uma membrana de Óxido de grafeno reduzido.

Como visto no espectro a quantidade de solução barrada pela membrana foi alta, com apenas alguns valores alterados no compartimento com água.

5. CONSIDERAÇÕES FINAIS

A busca por uma membrana feita com Óxido de Grafeno feita em larga escala vem sendo desenvolvida devido ao grande crescimento de pesquisas nesse ramo, seu uso irá ser muito útil para a sociedade e de grande ajuda nos avanços tecnológicos da área de ciências e materiais.

A descoberta da estabilidade da membrana quando colocada em meios diferentes, como a água e o álcool isopropílico, enquanto os testes feitos com uma membrana de óxido de grafeno reduzido obtiveram uma eficiência maior em barrar a solução de sulfato de cobre II na célula de difusão em comparação com a feita com o óxido de grafeno, abre uma grande diversidade de futuro projetos para serem feitos e experimentados para a produção de uma membrana com capacidade total de filtragem de solução com poluente inorgânicos.

Ainda não conseguimos uma eficiência de 100% das membranas, pois houve falhas na produção das membranas de GOr e a ineficiência das membranas feitas com o corpo de fundo das soluções, mas foram obtidos resultados que poderão entrar em novos projetos com possibilidades de eficiência completa de uma nova membrana.

Espera-se que no futuro as membranas feitas de Óxido de Grafeno ou Óxido de Grafeno reduzido possam ser produzidas em larga escala a fim de solucionar a falta de água potável para combater a sua escassez.

6. REFERÊNCIAS

- A. de A. Oliveira, C. C. Tegón, M. C. Terence & J. A. G. Carrió. **High pressure treatment of graphene oxide for use in contaminated water filtration**. 13th International Conference on Diffusion in Solids and Liquids (DSL2017), Vienna, Austria, from 26-30 June 2017.
- Chen, C., Yang, Q. H., Yang, Y., Lv, W., Wen, Y., Hou, P. X., ... & Cheng, H. M. (2009). **Self-assembled free-standing graphite oxide membrane**. *Advanced materials*, 21(29), 3007-3011.
- ChihoonKim, Joo Beom Eom, Soyoun Jung and Taeksoo Ji. **Detection of Organic Compounds in Water by an Optical Absorbance Method**. *Sensors* 2016, 16, 61.
- 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.
- Dreyer, D. R., Park, S., Bielawski, C. W., & Ruoff, R. S. (2010). **The chemistry of graphene oxide**. *Chemical society reviews*, 39(1), 228-240.
- Hou, Di-bo; Zhang, Jian; Chen, Lin; Huang, Ping-jie; ZHANG, Guang-xin. **Water Quality Analysis by UV-Vis Spectroscopy: A Review of Methodology and Application**. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, Volume 33, Number 7, 15 July 2013, pp. 1839-1844.
- Huang, K., Liu, G., Lou, Y., Dong, Z., Shen, J., & Jin, W. (2014). **A graphene oxide membrane with highly selective molecular separation of aqueous organic solution**. *Angewandte chemie international edition*, 53(27), 6929-6932.
- Joshi, R. K., Alwarappan, S., Yoshimura, M., Sahajwalla, V., & Nishina, Y. (2015). **Graphene oxide: the new membrane material**. *Applied Materials Today*, 1(1), 1-12.
- Liu, S., Zeng, T.H., Hofmann, M., Burcombe, E., Wei, J., Jiang, R., Kong, J., & Chen, Y. (2011). **Antibacterial activity of graphite, graphite oxide, graphene oxide, and reduced graphene oxide: membrane and oxidative stress**. *ACS nano*, 5 9, 6971-80.
- Seunghyun Hong, Charlotte Constans, Marcos Vinicius Surmani Martins, Yong Chin Seow, Juan Alfredo Guevara Carrió, and Slaven Garaj. **Scalable Graphene-Based Membranes for Ionic Sieving with Ultrahigh Charge Selectivity**. *Nano Lett.* 2017, 17, 728–732.

V. Guimarães, H. Durão, M. Azenha. **Detailed Validation of a Method for the Determination of Nitrate in Water by UV/Vis Spectroscopy.** Journal of AOAC International, July 2014.

Yingtian Hu, Xiaoping Wang. **Application of surrogate parameters in characteristic UV–vis absorption bands for rapid analysis of water contaminants.** Sensors and Actuators B: Chemical, Volume 239, February 2017, Pages 718–726.

Contatos: Rafaela.rondinelli@gmail.com e thiago.canevari@mackenzie.br