



República Federativa do Brasil  
Ministério da Economia  
Instituto Nacional da Propriedade Industrial

(21) BR 102019019082-5 A2



(22) Data do Depósito: 13/09/2019

(43) Data da Publicação Nacional: 30/03/2021

(54) **Título:** ÓXIDO DE GRAFENO NANOESTRUTURADO, PROCESSO PARA OBTENÇÃO DO MESMO E USO

(51) **Int. Cl.:** C01B 32/192; B82Y 30/00; B82Y 40/00.

(52) **CPC:** C01B 32/192; B82Y 30/00; B82Y 40/00.

(71) **Depositante(es):** UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL.

(72) **Inventor(es):** RAIMARA DE SOUZA GOMES; ANDREIA NEVES FERNANDES; ANDERSON THESING; JACQUELINE FERREIRA LEITE SANTOS.

(57) **Resumo:** ÓXIDO DE GRAFENO NANOESTRUTURADO, PROCESSO PARA OBTENÇÃO DO MESMO E USO A presente invenção refere-se à utilização de nanoestruturas de óxido de grafeno reduzido 3D (NrGO), obtidas por rota hidrotermal, como fase estacionária no processo de remoção e/ou concentração de contaminantes ambientais por extração em fase sólida (SPE) em coluna monolítica. Como exemplo da aplicação, foram construídas colunas monolíticas de NrGO para extrair e/ou concentrar o contaminante diclofenaco de sódio presente em solução aquosa, resultando em uma eficiência de extração de 100% e dessorção de cerca de 80 % com o solvente acetonitrila. Além disso, o material não necessita de condicionamento prévio à percolação e manteve sua eficácia depois de submetido a 06 ciclos de adsorção/dessorção, demonstrando seu potencial de aplicação. A presente invenção se situa nos campos da Química e Engenharia.



**Relatório Descritivo de Patente de Invenção****ÓXIDO DE GRAFENO NANOESTRUTURADO, PROCESSO PARA  
OBTENÇÃO DO MESMO E USO****Campo da Invenção**

**[0001]** A presente invenção refere-se à produção e uso de óxido de grafeno reduzido nanoestruturado 3D para a remoção ou diminuição da concentração de contaminantes ambientais. A presente invenção se situa nos campos da Química e Engenharia.

**Antecedentes da Invenção**

**[0002]** A contaminação de corpos d'água tem sido um dos principais problemas a serem enfrentados na atualidade, devido ao precário sistema de saneamento básico e outros fatores. Dentre os vários resíduos que são lançados aos corpos receptores, encontram-se os contaminantes emergentes, que consistem em substâncias naturais e antropogênicas, incluindo fármacos, produtos para cuidados pessoais e hormônios, dentre outros compostos. O estudo sobre esses contaminantes emergentes vem ganhando destaque, uma vez que esses compostos têm causado alteração no meio ambiente.

**[0003]** Devido aos efeitos adversos, tem-se desenvolvido tecnologias cada vez mais sensíveis para detectar estes contaminantes a níveis traço em matrizes ambientais. No estado da técnica, observa-se que, apesar do uso de equipamentos cada vez mais sensíveis, o preparo da amostra ainda é uma etapa importante no processo analítico para a eficiente determinação dos mesmos. Entre os diferentes métodos de preparo de amostra existentes, a técnica de extração em fase sólida (SPE) tem se tornado a mais utilizada para remoção/concentração de analitos alvo e limpeza da matriz. A técnica faz uso de materiais adsorventes capazes de remover compostos de matrizes aquosas. Com isso, tem-se cada vez mais a necessidade de desenvolver materiais que possam ser incorporados nesses processos analíticos visando o aperfeiçoamento da técnica.

**[0004]** Na busca pelo estado da técnica em literaturas científica e patentearia, foram encontrados os seguintes documentos que tratam sobre o tema:

**[0005]** A dissertação “*Aplicação De Óxido De Grafeno/L-Cisteína Como Adsorvente Em Extração Em Fase Sólida*” por Sílvia Poersch em novembro de 2017, revela o desenvolvimento de um cartucho de extração em fase sólida (SPE), na qual se fez o uso de um material nanoestruturado de óxido de grafeno reduzido/L-cisteína (NrGO/L-cisteína). O processo aplica um método de automontagem e redução simultânea do óxido de grafeno, usando L-cisteína como agente de modelização e redução, com o intuito de extrair e/ou concentrar o antibacteriano triclosan presente em solução aquosa. A L-cisteína é uma substância química possuindo propriedades físico-químicas que influenciam diretamente na morfologia do material, atribuindo a ele estrutura e propriedades diferentes, o que é evidenciado pelas imagens de microscopia do referido documento. Além disso, o cartucho de SPE desenvolvido fazendo uso do NrGO/L-cisteína requer o condicionamento do cartucho (uso de solventes) antes da percolação da amostra.

**[0006]** O documento CN108888998A releva um método para a preparação de uma coluna de extração em fase sólida cujo objetivo é melhorar a purificação de microtoxinas no leite. Esse método faz uso de um material compósito de óxido de grafeno e nanopartículas de ouro. O documento se diferencia da presente invenção pelo fato de fazer uso de partículas de ouro, requerendo uma metodologia mais complexa. Adicionalmente, o produto final não é o mesmo do produto da presente invenção.

**[0007]** O documento CN107389835A releva um método de pré-tratamento de amostra para detecção de poliéter e s-triazina de drogas anticoccidianas em alimentos derivados de animais por meio de um processo de HPLC-MS/MS. O método compreende duas etapas de extração de fase sólida usando grafeno magnético de redução-oxidação como adsorvente. Esse documento se diferencia da presente invenção por ser uma extração em fase sólida magnética.

**[0008]** O documento WO201645032A1 revela um método para a preparação de

uma coluna de extração em fase sólida e método de preparação de pré-tratamento químico. O documento relata o uso de grafeno ou materiais à base de grafeno como: o grafeno monocamada ou materiais a base de grafeno modificado como agente adsorvente em forma de pó ou esferas. Ainda, a coluna de separação compreende um tubo oco de polipropileno e o uso de dois discos de alumina porosa dispostos antes e após o material adsorvente. Segundo o documento, o agente de SPE fica preenchido entre os dois discos de alumina porosa e é necessário o uso das mesmas para manter fixo o material adsorvente durante o processo de SPE. Além disso, o documento também revela que é necessário o uso de substâncias ativadoras no agente adsorvente para que o mesmo possa adsorver preferencialmente o componente químico alvo. A presente invenção difere do documento, pois não faz uso de um material adsorvente em forma de pó, esferas e nem uso de telas porosas para que o mesmo fique fixo no cartucho.

**[0009]** O documento CN102872843A revela uma coluna de extração em fase sólida baseada em um material híbrido de sílica gel ligada a grafeno para remoção de poluentes orgânicos ambientais. Esse documento se diferencia da presente invenção por fazer uso de um híbrido como fase estacionária, o que requer uma metodologia mais complexa para sua obtenção. Além disso, a mesma não é uma fase unitária (monolítica) e sim particulada. É importante ressaltar que o documento relata uma aplicação distinta ao da presente invenção.

**[0010]** Acik, M. et al. Unusual infrared-absorption mechanism in thermally reduced graphene oxide. *Nature Materials*, v. 9, p. 840-845, 2010.

**[0011]** Dongning, H. et al. Mechanism of a green graphene oxide reduction with reusable potassium carbonate. *RSC Advances*, v. 5, p. 11966-11972, 2015.

**[0012]** Thesing, A. et al. Tunable graphene oxide inter-sheet distance to obtain graphene oxide-silver nanoparticle hybrids. *New Journal Chemistry*, v. 43, p. 1285-1290, 2019.

**[0013]** Rabchinskii, M. K. et al. Facile reduction of graphene oxide suspensions

and films using glass wafers. Scientific Reports, v. 8, p. 14154-14165, 2018.

**[0014]** Yumitori, S. Correlation of C1s chemical state intensities with the O1s intensity in the XPS analysis of anodically oxidized glass-like carbon samples. Journal Material Science, v. 35, p.139-146, 2000.

**[0015]** Das, A. K. et al. Iodide-mediated room temperature reduction of graphene oxide: a rapid chemical route for the synthesis of a bifunctional electrocatalyst. Journal Materials Chemistry A, v. 2, p. 1332-1340, 2014.

**[0016]** Fang, S. et al. Three-dimensional reduced graphene oxide powder for efficient microwave adsorption in the S-band (s-4 GHz). RSC Advances, v. 7, p. 25773-25779, 2017.

**[0017]** Konstantin, N. K. et al. Raman spectra of graphite oxide and functionalized graphene sheets. Nano Letters, v.8, p.36-41, 2008.

**[0018]** Assim, do que se depreende da literatura pesquisada, não foram encontrados documentos antecipando ou sugerindo os ensinamentos da presente invenção, de forma que a solução aqui proposta possui novidade e atividade inventiva frente ao estado da técnica.

### **Sumário da Invenção**

**[0019]** A presente invenção resolve os problemas do estado da técnica a partir da síntese e uso do material nanoestruturado de óxido de grafeno reduzido 3D como fase estacionária em processos de SPE para a remoção de fármaco, sem a necessidade de condicionamento prévio. Esse material pode ser incorporado ao processo convencional de tratamento de águas e efluentes e remover com eficiência esses compostos, reduzindo suas concentrações a níveis não prejudiciais à saúde humana e a fauna.

**[0020]** Dessa forma, a presente invenção apresenta as seguintes vantagens:

- Simplicidade na preparação do cartucho;
- Eficiência de adsorção/dessorção de contaminante ambiental;
- Eficiência máxima de adsorção alcançada;
- Material adsorvente de baixo custo, não requerendo modificações estruturais ou morfológicas para melhoria da eficiência de extração;

- Apresenta estrutura tridimensional sólida autosuportada e não um pó, o material preparado é de fácil empacotamento no cartucho e não faz uso de discos de polietileno na superfície superior, diferente dos cartuchos comerciais.

- Eliminação da etapa de condicionamento, frequentemente usada no processo de SPE, diminuindo a quantidade de solventes usados, o que torna o material ambientalmente amigável, além de facilitar sua utilização;

- Utilização de um material nanoestruturado 3D, que pode ser facilmente substituído, ao contrário dos adsorventes fixos, que inviabilizam todo o cartucho;

- Reaproveitamento do cartucho com o mesmo material adsorvente, podendo o mesmo ser usado em 06 repetições consecutivas de SPE, sem perder sua elevada eficiência.

**[0021]** O presente invento apresenta como conceito inventivo os seguintes objetos:

**[0022]** Como um primeiro objeto, tem-se o óxido de grafeno reduzido nanoestruturado compreendendo estrutura tridimensional sólida autosuportada, com espessura das paredes dos poros menores que 40 nm e compreendendo poros aparentes entre 10 e 100 nm.

**[0023]** A presente invenção apresenta como um segundo objeto o processo para obtenção de óxido de grafeno nanoestruturado compreendendo as etapas de:

- a) oxidação do grafite;
- b) centrifugação da solução;
- c) secagem em estufa;
- d) formação de aerogel de grafeno compreendendo rota hidrotermal;
- e) secagem em dessecador;

em que o produto produzido em (b) é o óxido de grafeno e o produto produzido em (d) é o óxido de grafeno reduzido nanoestruturado 3D.

**[0024]** Como um terceiro objeto, tem-se o uso do óxido de grafeno reduzido nanoestruturado compreendendo aplicação na área ambiental, sendo aplicado como material adsorvente de fármacos, agrotóxicos, corantes, entre outros compostos; na área eletrônica como material anódico de grande potencial para

baterias de íons de sódio; na construção de sensores, como por exemplo para aplicação na detecção de gases tóxicos.

[0025] Como um quarto objeto tem-se o uso do óxido de grafeno reduzido nanoestruturado 3D compreendendo a remoção de contaminantes de líquidos, em que o líquido é opcionalmente água.

[0026] Estes e outros objetos da invenção serão imediatamente valorizados pelos versados na arte e serão descritos detalhadamente a seguir.

### **Breve Descrição das Figuras**

[0027] São apresentadas as seguintes figuras:

[0028] A Figura 1 apresenta um esquema ilustrativo do processo de fabricação da coluna monolítica.

[0029] A Figura 2 apresenta as imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) para as amostras (a) GO e (b) NrGO.

[0030] A Figura 3 apresenta (a) o espectro de infravermelho com transformada de *Fourrier* no modo de refletância total atenuada (FTIR-ATR) e (b) Raio-X (XPS) para as amostras de GO e NrGO. As imagens (c) e (d) representam o espectro de XPS na região do C 1s das amostras GO e NrGO, respectivamente.

[0031] A Figura 4 apresenta os espectros Raman para as amostras GO e NrGO.

### **Descrição Detalhada da Invenção**

[0032] Dessa forma a presente invenção se difere do estado da técnica pelo:

- uso de um material adsorvente nanoestruturado 3D de óxido de grafeno reduzido, como fase estacionária em extração em fase sólida de diclofenaco em cartuchos;

- não requerer a etapa prévia de condicionamento, etapa imprescindível nos cartuchos comerciais, diminuindo assim as etapas de análise;

- secagem do material nanoestruturado 3D em dessecador, método simples e de grande diferencial, pois está diretamente relacionado com a eficiência na extração;

- uso de uma quantidade muito pequena de material adsorvente para realizar a extração/concentração (10 mg L<sup>-1</sup> de diclofenaco).

**[0033]** Ainda, a presente invenção pode ser aplicada como fase estacionária em:

- estações de tratamento de águas e efluentes na remoção de fármacos em águas brutas, tratadas, efluentes industriais e hospitalares;
- para pré-concentração em dispositivos de sensoriamento.

**[0034]** A fim de se definir os termos e definições do presente pedido é entendido por:

**[0035]** Estrutura autosuportada define um material sólido que se arranja em três dimensões, formando um sólido com a presença de cavidades. Este material é autosuportado, pois sua forma é estruturada pelo formato do reator, permitindo que seja redimensionada com cortadores de inox para a finalidade desejada. A vantagem deste sistema comparado a outras formas como pó é a estabilidade da estrutura, que não precisa ser compactada, mantendo suas cavidades intactas.

**[0036]** Como um primeiro objeto, tem-se o óxido de grafeno reduzido nanoestruturado compreendendo estrutura tridimensional sólida autosuportada, com espessura das paredes dos poros de até 100 nm e compreendendo poros aparentes entre 10 e 100 nm.

**[0037]** Em uma realização, a espessura das paredes dos poros é opcionalmente menor que 40 nm.

**[0038]** A presente invenção apresenta como um segundo objeto o processo para obtenção de óxido de grafeno nanoestruturado compreendendo as etapas de:

- a) oxidação do grafite;
- b) centrifugação da solução;
- c) secagem em estufa;
- d) formação de aerogel de grafeno compreendendo rota hidrotermal;
- e) secagem em dessecador;

em que o produto produzido em (b) é o óxido de grafeno e o produto produzido em (d) é o óxido de grafeno reduzido nanoestruturado 3D.

**[0039]** Em uma realização, o processo compreende opcionalmente as etapas adicionais:

f) corte do material; e

g) transferência do material para cartuchos de extração em fase sólida.

**[0040]** Em uma realização, as etapas (a) a (c) compreendem:

- mistura de grafite, nitrato de sódio e permanganato de potássio numa relação em massa 2:1:6, limitando a uma variação individual de massa de  $\pm 50\%$  para cada componente;

- adição de 15 - 35 mL de ácido sulfúrico à mistura sob agitação em banho de gelo até constante homogeneização 10 - 30 min; relativo à massa total de 4,5 g da mistura;

- adição de 25 - 75 mL de água ultrapura gota a gota e agitação por 10 - 30 min; relativo à massa total de 4,5 g;

- adição de 5 - 15 mL de peróxido de hidrogênio em 70 - 210 mL de água ultrapura e posterior adição à mistura e agitação por 15 - 45 min; relativo à massa total de 4,5 g;

- colocar a mistura em tubo de centrifugação de 50 mL e submeter a três ciclos de centrifugação a 500 - 15000 rpm por 1 - 60 min e posterior lavagem com água ultrapura;

- secagem em estufa até a completa remoção da água.

**[0041]** Em uma realização, as etapas (a) a (c) compreendem preferencialmente as seguintes sub-etapas:

- mistura de 1,0 g de grafite, 0,5 g de nitrato de sódio e 3,0 g de permanganato de potássio;

- adição de 23 mL de ácido sulfúrico à mistura sob agitação em banho de gelo por 15 min;

- adição de 46 mL de água ultrapura gota a gota (etapa extremamente exotérmica) e agitação por 15 min;

- adição de 10 mL de peróxido de hidrogênio em 140 mL de água ultrapura e posterior adição à mistura e agitação por 30 min;

- colocar a mistura em tubo de centrifugação de 50 mL e submeter a três ciclos de centrifugação a 3000 rpm por 5 min e posterior lavagem com água

ultrapura;

- secagem em estufa a 50 °C por 12 h.

**[0042]** Em uma realização, as etapas (d) e (e) compreendem:

- mistura de solução 5% em massa de óxido de grafeno reduzido nanoestruturado em água ultrapura (permitindo uma variação de até 10% em massa) em banho ultrassônico por 1 – 30 minutos, em que o banho ultrassônico pode ser dispensado;

- agitação da mistura por 10 - 30 h;
- aquecimento da mistura a 75 - 225 °C em reator hidrotérmico por 10-30

h;

- dessecação do material obtido até a completa remoção da água.

**[0043]** Em uma realização, as etapas (d) e (e) compreendem opcionalmente:

- mistura de 0,5 g de óxido de grafeno reduzido nanoestruturado com 100 mL de água ultrapura em banho ultrassônico por 10 min;

- agitação da mistura por 20 h;
- aquecimento da mistura a 150 °C em reator hidrotérmico por 20 h;
- dessecação do material obtido por 12 h.

**[0044]** Em um terceiro objeto tem-se o uso óxido de grafeno nanoestruturado obtido da etapa (c) do processo compreende usos na área ambiental, sendo aplicado como material adsorvente de fármacos, agrotóxicos, corantes, entre outros compostos; na área eletrônica como material anódico de grande potencial para baterias de íons de sódio (podendo sofrer modificações para melhorar seu desempenho); na construção de sensores, como por exemplo para aplicação na detecção de gases tóxicos.

**[0045]** A presente invenção apresenta como um quarto objeto o uso do óxido de grafeno reduzido nanoestruturado 3D compreendendo a remoção de contaminantes de líquidos, em que o líquido é opcionalmente água.

**[0046]** Em uma realização, o NrGO 3D é utilizado em setores industriais, farmacêuticos, médicos e/ou agronegócios.

**[0047]** Em uma realização, o NrGO 3D compreende ser como material

adsorvente em separações cromatográficas de diferentes contaminantes e/ou substâncias.

**[0048]** Em uma realização, o NrGO 3D compreende aplicação em colunas monolíticas de extração em fase sólida (SPE) como fase estacionária em estações de tratamento de águas e efluentes e para pré-concentração em dispositivos de sensoriamento.

**[0049]** Em uma realização os contaminantes são fármacos, opcionalmente o contaminante é diclofenaco de sódio.

**[0050]** Em uma realização, a remoção compreende as etapas de:

- percolação de 5 mL de solução de contaminante, opcionalmente fármaco, opcionalmente diclofenaco de 2-30 mg/L (10% acetonitrila) pelo cartucho e;
- eluição pela passagem de 2-7 mL de acetonitrila ou metanol.

**[0051]** Em uma realização, a remoção compreende preferencialmente as etapas de:

- percolação de 5 mL de solução de fármaco, opcionalmente diclofenaco 10 mg/L (10% acetonitrila) pelo cartucho e;
- eluição pela passagem de 5 mL de acetonitrila.

### **Exemplos**

#### **Exemplo 1 – Preparação do óxido de grafeno reduzido nanoestruturado 3D**

**[0052]** Para o preparo do material nanoestruturado foi utilizado o grafite em pó puro, com 98% de pureza, adquirido da Labsynth. Os reagentes utilizados são nitrato de sódio, permanganato de potássio, ácido sulfúrico e peróxido de hidrogênio (todos de grau P.A.) e foram adquiridos das empresas Neon, Quimibras, Anidrol e Fmaia, respectivamente. O solvente utilizado foi acetonitrila grau HPLC adquirido da J.T. Baker.

**[0053]** O óxido de grafeno reduzido nanoestruturado (NrGO) foi sintetizado por meio da oxidação do grafite, utilizando 1,0 g de grafite, 0,5 g de nitrato de sódio e 3,0 g de permanganato de potássio. Foi acrescentado 23 mL de ácido sulfúrico a esta mistura sob agitação, em banho de gelo. Após 15 min de agitação, 46 mL de água ultrapura foram adicionados gota a gota (etapa extremamente

exotérmica) permanecendo por 15 min sob agitação. Por fim, 10 mL de peróxido de hidrogênio foram adicionados a 140 mL de água ultrapura e adicionados à mistura, permanecendo por mais 30 min de agitação. A mistura foi colocada em tubo de centrifugação de 50 mL, concentrada com três ciclos de centrifugação a 3.000 rpm por 5 min e lavada com água ultrapura. Posteriormente foi seca em estufa a 50 °C por 12 h.

**[0054]** Para obtenção do material nanoestruturado 3D, inicialmente, 0,5 g de NrGO previamente preparado foi adicionado à 100 mL de água ultrapura e colocado em banho ultrassônico por 10 min. Em seguida, a mistura foi levada a agitação por 20h e posteriormente aquecida a 150 °C em um reator hidrotérmico por 20 h, a fim de formar um aerogel de grafeno (estrutura nanoestruturada 3D). O material nanoestruturado 3D foi mantido em dessecador por 12 h e logo após a secagem foi cortado com cilindro de inox de 9 mm de diâmetro sem que o mesmo perdesse o formato e a estrutura tridimensional monolítica. Por fim, o material obtido foi transferido para cartuchos de SPE com capacidade volumétrica de 3 mL, utilizando disco de polietileno de polietileno como suporte para a deposição do NrGO.

#### Exemplo 2 – Aplicação do NrGO

**[0055]** O material nanoestruturado 3D foi aplicado como material adsorvente em colunas monolíticas de extração em fase sólida (SPE) para remoção de diclofenaco em solução aquosa. Os experimentos de SPE foram realizados com massa de 1,0 g de NrGO e sem condicionamento do material antes da percolação da amostra, o qual é necessário nos cartuchos comerciais (coluna empacotadas). Para a realização do processo, 5 mL de solução de diclofenaco 10 mg L<sup>-1</sup> (10% acetonitrila) foi percolado pelo cartucho, sendo o resíduo separado para análise. Por fim, a eluição foi realizada pela passagem de 5 mL de acetonitrila. Todos os experimentos foram feitos em sextuplicata, em sistema múltiplo com uma vazão de 0,5 mL min<sup>-1</sup>. Os testes foram avaliados por espectroscopia no ultravioleta visível em equipamento da Shimadzu, modelo UV1601PC, usando um comprimento de onda de 277 nm, chegando em 100 %

de extração e cerca de 80 % de eluição.

Exemplo 3 – Testes avaliativos de aplicação do óxido de grafeno reduzido nanoestruturado por espectroscopia UV

**[0056]** Inicialmente, o melhor solvente de eluição do diclofenaco (DCF) no processo de SPE foi avaliado empregando cerca de 650 mg de NrGO. Para este teste, escolheram-se os solventes acetonitrila (ACN) e metanol (MeOH). O processo não necessitou de condicionamento prévio, então foi realizada diretamente a percolação da amostra pelo cartucho contendo o NrGO por meio de 5 mL de solução 10,0 mg/L de diclofenaco. Em seguida, a eluição do diclofenaco foi realizada com 5,0 mL de solução acetonitrila ou metanol. Todos os processos de percolação e eluição foram realizados utilizando sistema Manifold, com fluxo de 0,5 mL min<sup>-1</sup>, e em triplicata. Após a eluição, as amostras foram analisadas por espectroscopia no ultravioleta visível ( $\lambda = 277$  nm). De acordo com os resultados encontrados o percentual médio de DCF ( $n = 3$ ) removido foi o mesmo em ambos os solventes testados ( $67 \pm 2\%$ ). No entanto, o percentual de eluição do DCF ( $n = 3$ ) foi melhor quando utilizado ACN ( $96 \pm 1\%$ ) do que quando foi utilizado metanol ( $82 \pm 1\%$ ). Apesar dessa diferença, todos os resultados são considerados satisfatórios para estudos de SPE.

**[0057]** Também se realizaram testes com massas de aproximadamente 1,0 e 1,3 g de NrGO, respectivamente. O material não precisou de condicionamento, então foi percolado um volume de 5,0 mL de solução de DCF 10,0 mg/L pelo cartucho contendo NrGO. Em seguida, a eluição do DCF foi realizada com 5,0 mL de ACN. Todos os processos de percolação e eluição foram realizados utilizando sistema Manifold, com fluxo de 0,5 mL min<sup>-1</sup>, e em triplicata. Após a eluição, as amostras foram analisadas por espectroscopia no ultravioleta visível ( $\lambda = 277$  nm). De acordo com os resultados, foi possível observar que ambas as massas de NrGO utilizadas apresentaram a mesma eficiência de extração ( $100 \pm 0\%$ ) e eluição ( $83 \pm 1,2\%$ ).

**[0058]** Por fim, foi feito um teste de reutilização do material empregando 1,0 g de NrGO e repetindo-se as etapas de percolação e eluição realizadas nas etapas

anteriores por seis vezes, consecutivamente. Todos os processos de percolação e eluição foram realizados utilizando sistema Manifold, com fluxo de 0,5 mL min<sup>-1</sup>, e em triplicata. Após a eluição, as amostras foram analisadas por espectroscopia no ultravioleta visível ( $\lambda = 277$  nm). Os resultados encontrados mostram que as lavagens sucessivas do NrGO mostraram que a remoção do DCF se manteve constante (100%) para os 6 ciclos realizados. No entanto, a eluição foi de 82% até o quarto ciclo diminuindo 10% a partir o quinto ciclo de lavagem.

**[0059]** Toda a ilustração do processo de fabricação da coluna monolítica está apresentada na Figura 1.

#### Exemplo 4 – Caracterização do NrGO 3D

**[0060]** O material preparado foi caracterizado por meio de microscopia eletrônica de varredura (MEV), espectroscopia de infravermelho com transformada de *Fourier* no modo de refletância total atenuada (FTIR-ATR), espectrometria de fotoelétrons excitados por raios-X (XPS) e espectroscopia Raman.

**[0061]** As análises de MEV foram realizadas em um microscópio JEOL JSM 6060, operando a 10 kV. Os espectros de FTIR-ATR foram realizados em um equipamento Bruker Alpha-P, operando no intervalo de 500 a 4000 cm<sup>-1</sup>, realizando a aquisição de 48 espectros por amostra com resolução de 4 cm<sup>-1</sup>. As análises de XPS foram adquiridas em um equipamento equipado com um analisador hemisférico com sete canais de elétrons (NT Omicron GmbH). A fonte de excitação usada foi radiação K $\alpha$  de Al (1486,6 eV). O passo de energia usado para adquirir o espectro na região de energia de ligação entre 0 e 700 eV foi 50 eV; para os espectros da região do C 1s o passo de energia foi de 10 eV. Todos os espectros foram calibrados com relação ao pico do C 1s em 284,8 eV. Os espectros foram analisados utilizando o software Casa XPS. Para realizar o ajuste dos picos do C 1s, a largura à meia altura foi considerada igual para os componentes na mesma amostra. Medidas de espectroscopia Raman foram realizadas em um microscópio Olympus, contendo um monocromador e um

detector CCD. O laser utilizado foi 632,8 nm, com potência de 10 mW com foco de cerca de 2  $\mu\text{m}$  de diâmetro.

**[0062]** De acordo com as imagens de MEV apresentadas na Figura 2, é possível observar que as lâminas de óxido de grafeno (GO) na estrutura do NrGO estão sobrepondo uma sobre as outras, formando as paredes dos poros na nanoestrutura 3D com espessuras menores que 40 nm, e alguns poros aparentes entre 10 e 100 nm.

**[0063]** Os espectros de FTIR-ATR para as amostras de GO e NrGO estão apresentados na Figura 3a. O espectro do GO apresenta bandas relacionadas aos grupamentos contendo oxigênio e de moléculas de água intercamadas (Acik *et al.*, 2010). A banda entre 3000 e 3700  $\text{cm}^{-1}$  têm origem na sobreposição do estiramento O-H das moléculas de água, dos grupamentos hidroxila e carbonila. A banda em 1042  $\text{cm}^{-1}$  é característica do estiramento da carbonila; em 1224  $\text{cm}^{-1}$  é correspondente ao grupamento epóxi; 1404  $\text{cm}^{-1}$  está relacionada com a deformação O-H; 1624  $\text{cm}^{-1}$  referente ao carbono  $sp^2$ , e 1718  $\text{cm}^{-1}$  correspondente ao estiramento do grupamento carboxil (Dongning *et al.*, 2015; Thesing *et al.*, 2019). Para a amostra NrGO 3D, as intensidades diminuem significativamente, indicando a remoção parcial dos grupamentos contendo oxigênio devido a redução do GO.

**[0064]** De acordo com o espectro de XPS apresentado na Figura 3b, é possível observar picos referentes ao C 1s e O 1s em ambas as amostras. Foi possível identificar a presença de enxofre (~2,5%) através dos picos do S 2s e S 2p para o GO, proveniente da não eliminação dos íons durante a síntese (Rabchinskii *et al.*, 2018). Adicionalmente, a razão C/O foi calculada, sendo 2,08 e 4,01 para GO e NrGO, respectivamente. A Figura 3c e 3d demonstram o espectro de alta resolução do C 1s para GO e NrGO, respectivamente. Em ambos os casos, é possível identificar quatro diferentes espécies químicas de carbono nas amostras. O pico em 284,8 eV é correspondente as espécies de carbono de hibridização  $sp^2$  em uma estrutura ideal (C=C), assim como de carbonos com hibridização  $sp^3$  provenientes da distorção da estrutura do grafeno com

grupamentos contendo oxigênio (C-C) (Yumitori *et al.*, 2000). Os picos em 286,6, 287 e 288,9 eV correspondem aos grupamentos C-OH (hidroxila) e C-O-C (epóxi), C=O (carbonila) e COOH (carboxila), respectivamente (Yumitori *et al.*, 2000; Das *et al.*, 2014).

**[0065]** A presença de grupos funcionais contendo oxigênio demonstra a eficiência no processo de obtenção do GO. Após o tratamento hidrotermal do GO a 150 °C por 20 horas houve a diminuição dos grupamentos contendo oxigênio e aumento relativo do pico correspondente ao carbono de hibridização  $sp^2$  e  $sp^3$  (Tabela 1). Esses resultados, assim como o menor valor C/O, demonstram que o procedimento para formação da nanoestrutura 3D favorece a redução parcial do material, corroborando com os resultados de FTIR-ATR.

**Tabela 1.** Concentrações relativas dos grupos funcionais obtida pelas medidas de XPS do pico C1s. A razão C/O foi determinada através do espectro Survey.

	Componente (%)				
	C-C/C=C	C-OH/C-O-C	C=O	COOH	C/O
<b>GO</b>	43,6	37,0	13,0	5,9	2,1
<b>NG</b>	53,6	26,8	11,3	6,0	4,0

**[0066]** A espectroscopia Raman foi realizada com o intuito de investigar a conjugação estrutural e eletrônica do GO e NrGO (Figura 4). É possível observar duas bandas no espectro do GO em 1347 e 1602  $cm^{-1}$ . Essas bandas estão relacionadas ao modo D (modo simétrico  $A_{1g}$ ) e ao modo G (modo simétrico  $E_{2g}$  de átomos de carbono  $sp^2$ ) do material, característico de materiais a base de carbono (Das *et al.*, 2014; Thesing *et al.*, 2019). A razão da intensidade das bandas ( $I_D/I_G$ ) pode ser usada para indicar uma mudança estrutural relacionada à quantidade de defeitos (Thesing *et al.*, 2019). O valor da razão  $I_D/I_G$  para GO e NrGO foi 1,02 e 1,26, respectivamente. Isso indica que o processo redução do GO induz aumento na quantidade de defeitos estruturais do NrGO em relação ao GO, devido ao menor tamanho médio de domínios de carbono  $sp^2$  (Das *et al.*, 2014; Fang *et al.*, 2017). Adicionalmente, o deslocamento das bandas para

menores valores de deslocamento Raman na amostra NrGO também indica a redução do material através da remoção dos grupamentos contendo oxigênio (Konstantin *et al.*, 2008; Fang *et al.*, 2017). Esses resultados corroboram as análises espectroscópicas da Figura 3.

**[0067]** Os versados na arte valorizarão os conhecimentos aqui apresentados e poderão reproduzir a invenção nas modalidades apresentadas e em outras variantes e alternativas, abrangidas pelo escopo das reivindicações a seguir.

### **Reivindicações**

1. Óxido de grafeno reduzido nanoestruturado, **caracterizado** por compreender estrutura tridimensional sólida autosuportada, com espessura das paredes dos poros até 100 nm e compreendendo poros aparentes entre 10 e 100 nm.

2. Óxido de grafeno reduzido nanoestruturado, de acordo com a reivindicação 1, **caracterizado** pela espessura das paredes dos poros ser menor que 40 nm.

3. Processo para obtenção de óxido de grafeno reduzido nanoestruturado, conforme definido na reivindicação 1 ou 2, **caracterizado** por compreender as etapas de:

- a) oxidação do grafite;
- b) centrifugação da solução;
- c) secagem em estufa;
- d) formação de aerogel de grafeno compreendendo rota hidrotermal; e
- e) secagem em dessecador;

em que o produto produzido em (b) é o óxido de grafeno e o produto produzido em (d) é o óxido de grafeno reduzido nanoestruturado 3D.

4. Processo, de acordo com a reivindicação 3, **caracterizado** por opcionalmente compreender as etapas adicionais:

- f) corte do material; e
- g) transferência do material para cartuchos de extração em fase sólida.

5. Processo, de acordo com a reivindicação 3, **caracterizado** pelas etapas (a) a (c) compreenderem:

- mistura de grafite, nitrato de sódio e permanganato de potássio numa relação em massa 2:1:6, podendo variar a massa de cada componente individualmente dentro da faixa de  $\pm 50\%$  para cada componente;

- adição de 15 - 35 mL de ácido sulfúrico à mistura sob agitação em banho de gelo até constante homogeneização 10 - 30 min; relativo à massa total de 4,5

g da mistura;

- adição de 25 - 75 mL de água ultrapura gota a gota e agitação por 10 - 30 min; relativo à massa total de 4,5 g;

- adição de 5 – 15 mL de peróxido de hidrogênio em 70 - 210 mL de água ultrapura e posterior adição à mistura e agitação por 15 - 45 min; relativo à massa total de 4,5 g;

- colocar a mistura em tubo de centrifugação de 50 mL e submeter a três ciclos de centrifugação a 500 - 15000 rpm por 1 - 60 min e posterior lavagem com água ultrapura;

- secagem em estufa até a completa remoção da água.

6. Processo, de acordo com a reivindicação 3, **caracterizado** pelas etapas (d) e (e) compreenderem:

- mistura de solução 5% em massa de óxido de grafeno reduzido nanoestruturado em água ultrapura (permitindo uma variação de até 10% em massa) em banho ultrassônico por 1 – 30 minutos, em que o banho ultrassônico pode ser dispensado;

- agitação da mistura por 10-30 h;

- aquecimento da mistura a 75-225 °C em reator hidrotérmico por 10-30 h;

- dessecação do material obtido até a completa remoção da água.

7. Processo, de acordo com a reivindicação 5, **caracterizado** pelas etapas (a) a (c) compreenderem:

- mistura de 1,0 g de grafite, 0,5 g de nitrato de sódio e 3,0 g de permanganato de potássio;

- adição de 23 mL de ácido sulfúrico à mistura sob agitação em banho de gelo por 15 min;

- adição de 46 mL de água ultrapura gota a gota (etapa extremamente exotérmica) e agitação por 15 min;

- adição de 10 mL de peróxido de hidrogênio em 140 mL de água ultrapura e posterior adição à mistura e agitação por 30 min;

- colocar a mistura em tubo de centrifugação de 50 mL e submeter a três

ciclos de centrifugação a 3000 rpm por 5 min e posterior lavagem com água ultrapura;

- secagem em estufa a 50°C por 12 h.

8. Processo, de acordo com a reivindicação 6, **caracterizado** pelas etapas (d) e (e) compreenderem:

- mistura de 0,5 g de óxido de grafeno reduzido nanoestruturado com 100 mL de água ultrapura em banho ultrassônico por 10 min;

- agitação da mistura por 20 h;

- aquecimento da mistura a 150°C em reator hidrotérmico por 20 h;

- dessecação do material obtido por 12 h.

9. Processo, de acordo com a reivindicação 4, **caracterizado** pelas etapas (f) e (g) compreenderem:

- corte do material obtido em (e) com cilindro inox de, opcionalmente, 9 mm de diâmetro; e

- transferência do mesmo para cartuchos de extração em fase sólida utilizando disco de polietileno como suporte.

10. Uso de óxido de grafeno reduzido nanoestruturado 3D, conforme definido na reivindicação 1 ou 2, **caracterizado** por ser utilizado em setores industriais, farmacêuticos, médicos e/ou agronegócios.

11. Uso, de acordo com a reivindicação 10, **caracterizado** pelo grafeno reduzido nanoestruturado 3D compreender a remoção de contaminantes em solução.

12. Uso, de acordo com a reivindicação 11, **caracterizado** pelo grafeno reduzido nanoestruturado 3D ser o material adsorvente em separações cromatográficas de diferentes contaminantes e/ou substâncias.

13. Uso de acordo com a reivindicação 12, **caracterizado** pelo grafeno reduzido nanoestruturado 3D ser aplicado em colunas monolíticas de extração em fase sólida como fase estacionária em estações de tratamento de águas e efluentes e/ou para pré-concentração em dispositivos de sensoriamento.

14. Uso, de acordo com qualquer uma das reivindicações 10 a 13,

**caracterizado** pelos contaminantes serem fármacos, opcionalmente o contaminante é diclofenaco.

**Figuras**

Figura 1

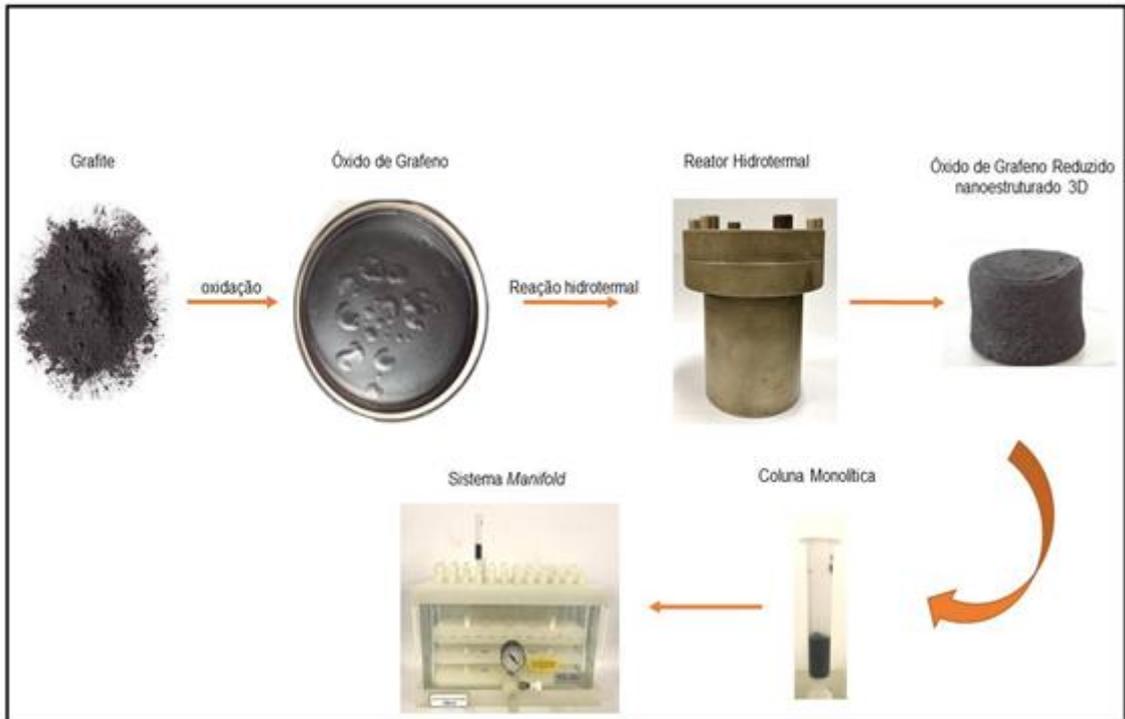


Figura 2

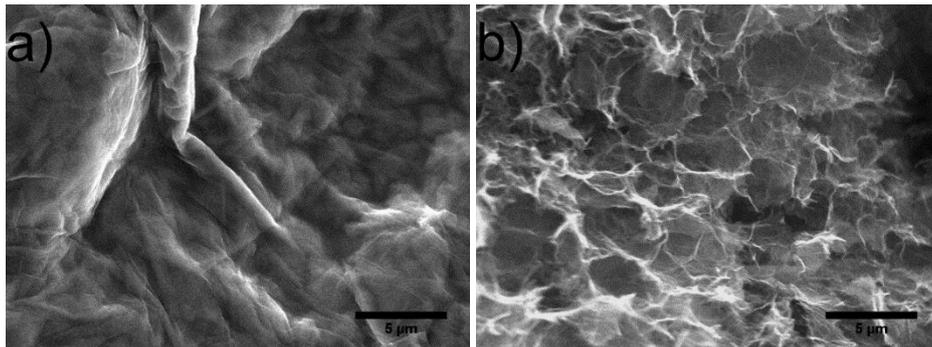


Figura 3

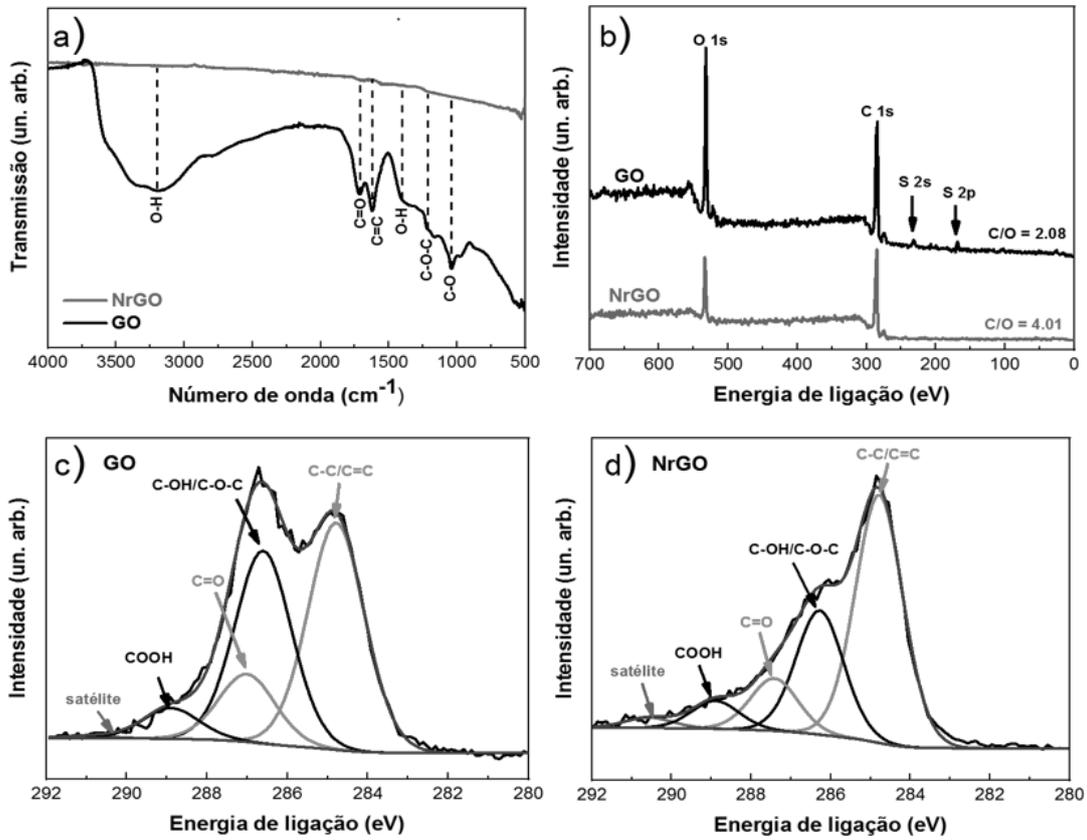
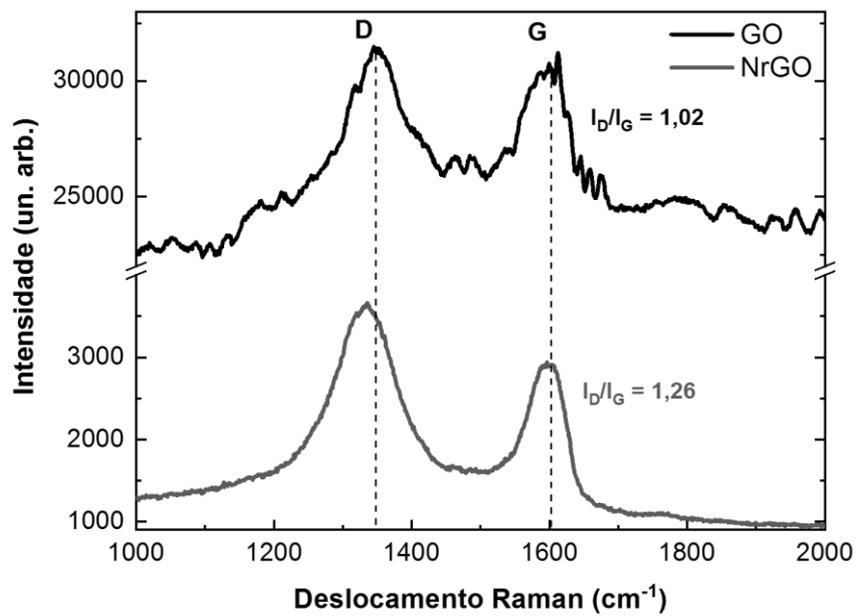


Figura 4



**Resumo****ÓXIDO DE GRAFENO NANOESTRUTURADO, PROCESSO PARA  
OBTENÇÃO DO MESMO E USO**

A presente invenção refere-se à utilização de nanoestruturas de óxido de grafeno reduzido 3D (NrGO), obtidas por rota hidrotermal, como fase estacionária no processo de remoção e/ou concentração de contaminantes ambientais por extração em fase sólida (SPE) em coluna monolítica. Como exemplo da aplicação, foram construídas colunas monolíticas de NrGO para extrair e/ou concentrar o contaminante diclofenaco de sódio presente em solução aquosa, resultando em uma eficiência de extração de 100% e dessorção de cerca de 80 % com o solvente acetonitrila. Além disso, o material não necessita de condicionamento prévio à percolação e manteve sua eficácia depois de submetido a 06 ciclos de adsorção/dessorção, demonstrando seu potencial de aplicação. A presente invenção se situa nos campos da Química e Engenharia.