



República Federativa do Brasil
Ministério da Indústria, Comércio Exterior
e Serviços
Instituto Nacional da Propriedade Industrial

(21) BR 102016022303-2 A2

(22) Data do Depósito: 27/09/2016

(43) Data da Publicação: 02/05/2018



(54) **Título:** PROCESSO DE PRODUÇÃO DE GRAFENO E USO DO MESMO

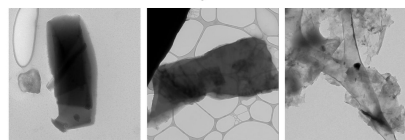
(51) **Int. Cl.:** H01M 4/66

(52) **CPC:** C01B 31/0469,H01M 4/663

(73) **Titular(es):** UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL, CONSIGLIO NAZIONALE DELLE RICERCHE, SICHUAN UNIVERSITY

(72) **Inventor(es):** DOUGLAS ALEXANDRE SIMON; EVELINE BISCHOFF; RAQUEL SANTOS MAULER; HENRI STEPHAN SCHREKKER; MARINO LAVORGNA; LUIGI AMBROSIO; HESHENG XIA

(57) **Resumo:** A presente invenção descreve um processo de produção de grafeno a partir de grafite, utilizando polímeros adequado, que atuam tanto como surfactante como matriz para masterbatch. Especificamente, a presente invenção compreende um processo de produção de grafeno utilizando o álcool polivinílico modificado (mPVOH) como surfactante. O mPVOH altera a energia de superfície do solvente, permitindo a exfoliação do grafite. A presente invenção se situa no campo da Química, Engenharia de materiais e nanomateriais.



Relatório Descritivo de Patente de Invenção

PROCESSO DE PRODUÇÃO DE GRAFENO E USO DO MESMO

Campo da Invenção

[0001] A presente invenção descreve um processo de produção de grafeno a partir de grafite, utilizando polímero adequado, que atua tanto como surfactante como matriz para masterbatch. A presente invenção se situa no campo da Química, Engenharia de materiais e nanomateriais.

Antecedentes da Invenção

[0002] O grafeno é um material bidimensional com um átomo de espessura e arranjo hexagonal. Ele é feito de ligações carbono-carbono com hibridização sp^2 e é o componente constituinte do grafite. Segundo LI, YAN et al (*ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2016, 8 (36), pp 24112–24122), grafeno de poucas camadas (*few layers graphene*, do inglês), normalmente indica nanopartículas com um número de camadas de grafeno entre 3 e 10 (menor que 5 micrometros de espessura), enquanto que nanoplátetes de grafeno (*graphene nanoplatelets*, do inglês) possui entre 10 e 100 camadas.

[0003] Suas propriedades (principalmente mecânicas e elétricas, mas também ópticas) superiores fazem dele um material potencial para aplicações nas próximas gerações de eletrônicos e também como partícula ativa para diversas indústrias.

[0004] Grafeno pode ser produzido por diferentes métodos, sendo os mais comuns: exfoliação em líquido, deposição de vapor de carbono, abertura de nanotubos de carbono, oxidação e redução do grafite, exfoliação micromecânica e crescimento epitaxial.

[0005] No processo de separação das folhas de grafeno a partir das partículas de grafite, há duas possibilidades na movimentação das folhas: delaminação ou deslizamento. Na primeira, a folha ou pequeno grupo de folhas inicia a distanciar-se verticalmente da partícula a partir de uma lateral da folha,

semelhante à remoção de uma casca de banana. Este movimento pode causar o enrolamento da folha sobre si mesma, como apresentado pela figura 1. A segunda possibilidade ocorre quando uma folha ou pequeno grupo de folhas desliza sobre as demais, como cartas sobre o baralho, e pode ocorrer de forma linear ou radial.

[0006] Pesquisas para obter grafeno puro, livre de oxidação e funcionalização, por método de alta produtividade e que possa ser explorado por equipamentos em escala industrial já vem ocorrendo há uma década. Entretanto, limitações em respeito à qualidade e a quantidade produzidas vem dificultando o desenvolvimento de aplicações comerciais, principalmente por seu custo proibitivo.

[0007] Dependendo da aplicação alvo, cada método pode ser considerado mais ou menos aplicável. Para compósitos poliméricos, por exemplo, grafeno precisa ser barato e obtido em grandes quantidades, sendo sua qualidade uma característica menos importante. Além disso, para muitas aplicações como tintas, baterias, eletrólitos, capacitores, componentes eletrônicos e outras, a presença de oxidantes ou funcionalizações na superfície do grafeno pode reduzir suas propriedades para níveis abaixo do aceitável.

[0008] Um dentre muitos processos descritos para obter poucas folhas de grafeno a partir do grafite é apresentado como exfoliação em líquido a partir da aplicação de ultrassom, como publicado por Hernandez, Y., Nicolosi, V., Lotya, M., Blighe, F.M., Sun, Z., De, S., McGovern, I.T., Holland, B., Byrne, M., Gun'Ko, Y.K. and Boland, J.J., 2008. High-yield production of graphene by liquid-phase exfoliation of graphite. *Nature nanotechnology*, 3(9), pp.563-568, ou por Paton, K.R., Varrla, E., Backes, C., Smith, R.J., Khan, U., O'Neill, A., Boland, C., Lotya, M., Istrate, O.M., King, P. and Higgins, T., 2014. Scalable production of large quantities of defect-free few-layer graphene by shear exfoliation in liquids. *Nature materials*, 13(6), pp.624-630.

[0009] Entretanto, o uso de solventes orgânicos (em sua maioria com restrições devido à toxicidade) como meio de exfoliação limita o processo para

aplicação em larga escala, especialmente por motivos ambientais. O uso de água e surfactantes pode superar este problema, mas as propriedades e qualidade final do grafeno pode ser afetada pela presença de moléculas de surfactante na superfície, o que limita a aplicação em muitos compósitos poliméricos. Para superar essa limitação, processos de purificação e longas lavagens são necessárias, elevando a qualidade, mas também o custo do material

[0010] A pesquisa por surfactantes mais adequados, os quais ao mesmo tempo produzam rápida exfoliação do grafite em grafeno e que requeiram menor tratamento de purificação antes da preparação dos nanocompósitos poliméricos se tornou intensa nos últimos anos. Por exemplo, alguns trabalhos mostraram potencial para o uso do álcool polivinílico (PVOH) pela facilidade de remoção, mas as limitações do processo, quantidades produzidas e qualidade final foram demonstradas em May, P., Khan, U., O'Neill, A., & Coleman, J. N. (2012). Approaching the theoretical limit for reinforcing polymers with graphene. *Journal of Materials Chemistry*, 22(4), 1278-1282.

[0011] Na busca pelo estado da técnica em literaturas científica e patentária, foram encontrados os seguintes documentos que tratam sobre o tema:

[0012] O documento GB201101482 revela um processo de exfoliação de partículas de argila ou materiais contendo metal em sua composição utilizando solventes orgânicos em combinação com forças ultrassônicas ou centrífugas. No entanto, esse documento não revela o uso do surfactante da presente invenção para alterar a energia de superfície do solvente para os níveis no qual a delaminação e o deslizamento do grafeno acontece a partir do grafite.

[0013] O documento ES2529189 revela um processo no qual uma câmara é aquecida a altas temperaturas e uma hélice rotacional esfolia materiais grafíticos com o auxílio de surfactantes. No entanto, esse documento não resolve o problema relacionado à necessidade de purificação e longas lavagens após a exfoliação para sua possível aplicação, quando a qualidade do grafeno é

essencial. E, além disso, a presente invenção não requer aquecimento adicional e utiliza outro surfactante.

[0014] O documento GB201416317 revela um processo de produção de materiais 2D a partir de partículas 3D pela execução de diversas etapas, sendo: exfoliação em fase líquida, filtragem em linha, passagem da dispersão por um hidrociclone, filtração cruzada e centrifugação. No entanto, esse documento não apresenta um processo de etapa única para a exfoliação em fase líquida, diferindo da presente invenção. E, além disso, não resolve os problemas no estado da técnica.

[0015] O documento WO200463264 revela um processo de produção de compósitos, especialmente de masterbatch em pó, contendo nanopartículas de argila adsorvidas, no qual o material inorgânico foi pré-esfoliado com o uso de aditivos. O masterbatch pode ser usado diretamente ou reincorporado em outro polímero como carga. No entanto, o documento não revela o surfactante utilizado na presente invenção para resolver o problema presente no estado da técnica na produção de grafeno a partir de grafite.

[0016] O documento US20080279756 revela um processo de produção de grafeno onde a partir de grafite ou óxido de grafite uma dispersão é exposta a longos períodos de ultrassom e em seguida uma moagem a ar, ou por bolas, ou por lâminas rotantes. Assim, esse documento apresenta um processo de várias etapas e não revela o surfactante utilizado na presente invenção para resolver o problema presente no estado da técnica.

[0017] O documento GB201304770 revela um processo que utiliza um solvente, um solvente em combinação com surfactante ou um solvente em combinação com polímero para obter a energia de superfície necessária a esfoliação de materiais 3D em materiais 2D. No entanto, esse documento não apresenta o surfactante utilizado na presente invenção para resolver o problema presente no estado da técnica.

[0018] O documento GB201014654 revela um processo que utiliza misturas de água com surfactantes e de aplicação de ultrassom ou de forças

centrífugas para separar materiais em camadas tridimensionais em camadas individuais bidimensionais. No entanto, esse documento não apresenta o surfactante utilizado na presente invenção para resolver o problema presente no estado da técnica em relação à produção de grafeno.

[0019] O documento CA2223350 revela um processo que utiliza da intercalação de moléculas com radicais alquil de seis carbonos e contendo um anel aromático para separar folhas de partículas laminares e posteriormente ser polimerizada em compósitos poliméricos. No entanto, esse documento não revela o surfactante utilizado na presente invenção para promover a delaminação e o deslizamento do grafeno.

[0020] O documento GB201401715 revela um processo que utiliza de compostos aromáticos policíclicos em combinação com meio aquoso para permitir a exfoliação de partículas laminares em sua forma 2D. No entanto, esse documento não revela o surfactante utilizado na presente invenção para alterar a energia de superfície do solvente para os níveis no qual a delaminação e o deslizamento do grafeno acontece a partir de grafite.

[0021] O documento CA2842082 revela um processo que utiliza ultrassom em soluções com surfactantes para esfoliar partículas lamelares em folhas bidimensionais, mantendo constante a quantidade de surfactante durante o processamento, levando a formação de um recobrimento completo da partícula formada pela molécula de surfactante. No entanto, esse documento não revela o surfactante da presente invenção para alterar a energia de superfície do solvente, o qual permite que não seja necessário o recobrimento para estabilizar as folhas de grafeno delaminadas.

[0022] O documento WO201663036 revela um processo que envolve etapas de mistura e moagem de materiais lamelares em presença de líquidos iônicos, sendo estes adicionados continuamente. O que torna o processo inviável economicamente para produção em escala em comparação a presente invenção. Além de não resolver o problema no estado da técnica.

[0023] O documento CA2217913 revela um processo no qual nanocompósitos são produzidos pela combinação de uma matriz polimérica de EVOH com partículas intercaladas de filosilicatos por um agente não-EVOH entre as camadas do filosilicato. O EVOH apresenta estrutura química diferente do polímero utilizado na presente invenção. Além disso, a invenção não engloba filosilicatos.

[0024] O documento EP2597112 revela um processo de produção de compósitos poliméricos pela combinação de partículas esfoliadas previamente com polímeros fundidos. A exfoliação ocorre em solução de água e surfactante para evitar a reaglomeração. No entanto, esse documento não apresenta o surfactante utilizado na presente invenção para resolver o problema presente no estado da técnica em relação à produção de grafeno.

[0025] O documento US20110017585 revela um processo de produção de grafeno por exfoliação em líquido na ausência de surfactante para produzir partículas estáveis. No entanto, esse documento não revela o surfactante utilizado na presente invenção para permitir a exfoliação e estabilizar as partículas por longos períodos.

[0026] O documento CN105417529 revela um processo de exfoliação de grafeno em líquido no qual água e surfactante são misturados com partículas de grafite a fim de gerar uma dispersão. O sistema é exposto à agitação cisalhante para separar o grafeno do grafite. No entanto, esse documento não apresenta o surfactante utilizado na presente invenção para resolver o problema presente no estado da técnica.

[0027] 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.

[0028] Dessa forma, fica clara a necessidade de novos meios de produção de grafeno que possibilitem a obtenção de um produto com boa qualidade e dispersão estável por longos períodos, sem a necessidade de processos de

purificação e longas lavagens, para aplicação direta em compósitos poliméricos e em dispositivos e que seja possível a aplicação em larga escala com menor risco ao ambiente.

Sumário da Invenção

[0029] Dessa forma, a presente invenção tem por objetivo resolver os problemas constantes no estado da técnica a partir da utilização do álcool polivinílico modificado (mPVOH) no processo de produção do grafeno. O mPVOH altera a energia de superfície do solvente, permitindo a exfoliação do grafite. A correta combinação de solvente e mPVOH é crucial para o sucesso do processo, devido a estreita janela no qual o processo ocorre. Caso haja diferenças entre as energias de superfície do solvente e do grafeno, o processo não tem qualquer resultado.

[0030] A utilização do dito surfactante no processo de produção do grafeno permite a obtenção de um processo rápido de exfoliação do grafite em grafeno e que requer menor tratamento de purificação antes da preparação de compósitos poliméricos. Além disso, mantém a dispersão de grafeno estável após a produção durante longos períodos, permitindo movimentações e armazenamento por mais tempo.

[0031] Em um primeiro objeto, a presente invenção revela um processo de produção de grafeno compreendendo as seguintes etapas:

- a. adição de pelo menos um álcool polivinílico modificado a pelo menos um solvente na câmara de mistura;
- b. mistura dos componentes da etapa a compreendendo pelo menos uma aplicação de energia ou pelo menos uma aplicação de força ou combinação das mesmas ao sistema;
- c. exfoliação do grafite pela mistura da etapa b.

[0032] Em um segundo objeto, a presente invenção revela um uso do grafeno produzido pelo dito processo compreendendo incorporação em:

- pelo menos uma matriz, ou

- pelo menos um dispositivo.

[0033] Ainda, o conceito inventivo comum a todos os contextos de proteção reivindicados é a utilização do surfactante mPVOH em combinação com o solvente para exfoliação do grafite, produzindo grafeno.

[0034] Estes e outros objetos da invenção serão imediatamente valorizados pelos versados na arte e pelas empresas com interesses no segmento, e serão descritos em detalhes suficientes para sua reprodução na descrição a seguir.

Breve Descrição das Figuras

[0035] São apresentadas as seguintes figuras:

[0036] A figura 1 mostra a movimentação das folhas de grafeno por delaminação a partir do grafite.

[0037] A figura 2 mostra o espectro de infravermelho do PVOH e do mPVOH.

[0038] A figura 3 mostra o espectro UV-Vis para o mPVOH e outros surfactantes utilizados na exfoliação do grafite.

[0039] A figura 4 mostra a concentração de grafeno monocamada e de poucas camadas na dispersão usando o processo de exfoliação em líquido por 50 minutos, usando água deionizada e surfactante.

[0040] A figura 5 mostra o espectro de Raman para filmes de grafeno preparados com mPVOH.

[0041] A figura 6 mostra as micrografias, obtidas por microscopia eletrônica de transmissão (MET), de grafeno com poucas camadas preparados com mPVOH.

[0042] A figura 7 mostra o gráfico de distribuição de tamanho de grafenos monocamada e de poucas camadas em dispersão para amostras preparadas com mPVOH e outros dois surfactantes.

[0043] A figura 8 mostra grafenos semelhantes sendo produzidos por diferentes tempos de processamento e centrifugados a 3000 rpm.

[0044] A figura 9 mostra os ensaios de permeabilidade à água para filmes de PVOH, filmes de PVOH com 0,1% de grafeno e filmes de PVOH com 0,3%.

[0045] A figura 10 mostra o módulo de armazenamento (MPa) em função da temperatura para o Poliacido Lático (PLA) e para o Poliacido Lático com incorporação de 0,1% de grafeno.

[0046] A figura 11 mostra a estabilização de diferentes grafenos no tempo inicial.

[0047] A figura 12 mostra a estabilização de diferentes grafenos após 4 dias.

[0048] A figura 13 mostra a estabilização de diferentes grafenos após 7 dias.

Descrição Detalhada da Invenção

[0049] A presente invenção descreve um processo de produção de grafeno utilizando o álcool polivinílico modificado (mPVOH) como surfactante. O mPVOH altera a energia de superfície do solvente, permitindo a exfoliação do grafite. A correta combinação de solvente e mPVOH é crucial para o sucesso do processo, devido a estreita janela no qual o processo ocorre. Caso haja diferenças entre as energias de superfície do solvente e do grafeno, o processo não tem qualquer resultado.

[0050] Em um primeiro objeto, a presente invenção revela um processo de produção de grafeno compreendendo as seguintes etapas:

a. adição de pelo menos um álcool polivinílico modificado a pelo menos um solvente na câmara de mistura;

b. mistura dos componentes da etapa a compreendendo pelo menos uma aplicação de energia ou pelo menos uma aplicação de força ou combinação das mesmas ao sistema;

c. exfoliação do grafite pela mistura da etapa b.

[0051] Em uma concretização do processo, o álcool polivinílico modificado compreende pelo menos uma ramificação R₁ e pelo menos uma ramificação R₂.

[0052] Em uma concretização do processo, a ramificação R₁ é selecionada do grupo compreendendo: -O(CO)(CH₃); -O(CO)(CH)CH₃ e isômeros de função ou isômeros de posição destas estruturas.

[0053] Em uma concretização do processo, a ramificação R₂ é selecionada do grupo compreendendo: -O(CO)(CH₃); -O(CO)(CH)CH₃; CH(OH)CH₂(OH) e isômeros de função ou isômeros de posição destas estruturas.

[0054] Em uma concretização do processo, a quantidade de R₁ e R₂ está entre 0,1% e 60%.

[0055] Em uma concretização do processo, a quantidade de R₁ e R₂ está entre 0,5% e 40% das ramificações totais.

[0056] Em uma concretização do processo, a quantidade de R₁ e R₂ está entre 20% e 30%.

[0057] Em uma concretização do processo, a adição do álcool polivinílico modificado compreende uma razão de 0,001% a 50% em peso do solvente

[0058] Em uma concretização do processo, a adição do álcool polivinílico modificado compreende uma razão de 5% a 15% em peso do solvente.

[0059] Em uma concretização do processo, o solvente é selecionado do grupo compreendendo: água, metanol, etanol, propanol, butanol, hexanol, heptanol, acetona, N-metil-pirrolidona, tetrahidrofurano, butanona, clorofórmio, ciclohexano, benzil ether, bromobenzeno, benzonitrila, benzaldeído, benzil benzoato, ciclohexanona, dimetilacetamina, dimetilformaldeído, formamida, isopropanol, n-metilformamida, quinolona e N-vinilpirrolidona e a combinação de dois ou mais solventes.

[0060] Em uma concretização, o solvente é a água.

[0061] Em uma concretização do processo, a aplicação de energia ao sistema compreende pelo menos uma fonte selecionada do grupo compreendendo: banho ultrassônico, sonificação por ponteira, sistemas de rotor-estator, misturadores de lâmina rotante, misturadores sem lâmina, misturadores de alto cisalhamento, câmaras de mistura, misturadores de alta velocidade ou

misturadores mecânicos.

[0062] Em uma concretização, a fonte é selecionada do grupo compreendendo: sistemas de rotor-estator e misturadores de lâmina rotante.

[0063] Em uma concretização do processo, a aplicação de força ao sistema compreende pelo menos uma fonte selecionada do grupo compreendendo: força centrífuga, força rotacional, força hidrodinâmica ou força mecânica.

[0064] Em uma concretização do processo, o tempo de mistura da etapa b é superior a 5 segundos.

[0065] Em uma concretização do processo, o tempo de mistura da etapa b é superior a 25 minutos.

[0066] Em uma concretização do processo, o grafite é selecionado do grupo compreendendo: grafite natural, grafite não-modificado, grafite expandido, grafite micronizado, grafite em pó, óxido de grafite e grafite modificado.

[0067] Em uma concretização do processo, o grafite modificado compreende modificações selecionadas do grupo compreendendo: redução, oxidação, adição de metal, óxido de metal e/ou moléculas baseadas em X, em que X compreende: C, F, Cl, O, N, Al, Fe, W ou Si.

[0068] Em uma concretização do processo, o dito processo compreende adicionalmente uma etapa de separação após a etapa c.

[0069] Em uma concretização do processo, a separação é selecionada do grupo compreendendo: decantação, filtração, centrifugação, uso em spray, recobrimento, recobrimento tipo Mayer, impressão, serigrafia ou deposição.

[0070] Em uma concretização do processo, o grafeno compreende: nanografeno, folhas de grafeno, nanografite, nanoplateletes de grafite, grafeno monocamada e grafeno de poucas camadas

[0071] Em um segundo objeto, a presente invenção revela um uso do grafeno produzido pelo dito processo compreendendo incorporação em:

- pelo menos uma matriz, ou
- pelo menos um dispositivo.

[0072] Em uma concretização do uso, a matriz é selecionada do grupo compreendendo: cerâmica, metal, polímero, material baseado em celulose ou combinação dos mesmos.

[0073] Em uma concretização do uso, a incorporação é na forma de masterbatch.

[0074] Em uma concretização do uso, o dispositivo é selecionado do grupo compreendendo: eletrodos, capacitores, transistores, células solares, diodos, aparatos termoelétricos, dielétricos, baterias, filmes, cargas, tintas e pigmentos, sensores, semicondutores e peças.

[0075] A utilização do surfactante mPVOH no processo de produção do grafeno permite a obtenção de um processo rápido de exfoliação do grafite em grafeno e que requer menor tratamento de purificação antes da preparação de compósitos poliméricos. Além disso, mantém a dispersão de grafeno estável após a produção durante longos períodos, permitindo movimentações e armazenamento por mais tempo.

Exemplos - Concretizações

[0076] Os exemplos aqui mostrados têm o intuito somente de exemplificar uma das inúmeras maneiras de se realizar a invenção, contudo sem limitar, o escopo da mesma.

Exemplo 1 - Comparação entre as composições químicas do PVOH e mPVOH

[0077] Para comprovar a diferença entre as composições químicas entre o álcool polivinílico (PVOH) e álcool polivinílico modificado (mPVOH), foi feito um espectro de infravermelho típico. O resultado é mostrado na figura 2.

[0078] Devida à composição química diferenciada, o álcool polivinílico modificado tem por característica alta amorfizidade da cadeia polimérica e grande número de ligações de hidrogênio, em oposição ao PVOH, que ao elevar o número de ligações de hidrogênio aumenta sua cristalinidade.

Exemplo 2 - Teste comparativo do surfactante mPVOH com outros surfactantes na exfoliação do grafite

[0079] Para medir as propriedades do mPVOH como surfactante para esfoliar o grafite, foram realizados testes comparativos com os surfactantes apontados na literatura como próprios para a função. Espectroscopia de UV-Visível é um dos testes mais diretos e aceitos para a análise de dispersões de grafeno neste campo de pesquisa.

[0080] Na figura 3, há a comparação do resultado dos seguintes surfactantes para produzir grafeno: mPVOH, dois surfactantes não-iônicos (Triton X-100 e Polisorbato 80) e um surfactante iônico (Dodecilbenzenosulfonato de sódio – SDBS). A linha azul representa o espectro de absorvância da água deionizada, mostrando que não ocorre interferência na medição. Além disso, nenhum dos surfactantes listados apresenta picos na região de comprimento de onda de 660nm, sendo este o comprimento escolhido para estimar a concentração de grafeno nas dispersões.

[0081] Baseado na absorvância medida à 660nm para cada amostra, foi possível quantificar a concentração das dispersões, como mostrado na figura 4, usando a Lei de Beer-Lambert e um coeficiente de extinção molar (α) para grafeno de 1280 mL⁻¹m⁻¹ (segundo valores apontados por Texter, John. Graphene dispersions. Current Opinion in Colloid & Interface Science 19.2 (2014): 163-174).

[0082] A concentração de grafeno é considerada na literatura como relacionada ao coeficiente de extinção (composto pela redução da transmitância, refração e outros efeitos óticos) e pode ser observada pela elevação da linha de base em todo o espectro da figura 3. Assim, os resultados mostram que o mPVOH é mais efetivo na exfoliação de grafite em grafeno.

Exemplo 3 – Análise da qualidade do grafeno e o número de camadas das partículas esfoliadas.

1. Análise por espectroscopia Raman

[0083] A espectroscopia de Raman é uma técnica confiável para analisar a qualidade do grafeno e o número de camadas das partículas esfoliadas, podendo ser empregada em amostras heterogênicas. Observando o espectro e

a relação entre seus picos, é possível avaliar as características do material, mesmo após lavagem ou remoção do surfactante.

[0084] A figura 5 mostra o espectro de Raman para grafenos preparados com o uso de mPVOH e lavados por 4 vezes após filtragem. É possível verificar a mudança do pico G (~2735nm relativo ao grafite) para comprimentos de onda inferiores (~2700nm relativo a grafenos de poucas camadas), sendo muito semelhantes ao produzido por técnica similar na literatura (Yi, M. and Z. Shen, Kitchen blender for producing high-quality few-layer graphene. Carbon, 2014. 78: p. 622-626.).

2. Análise por microscopia eletrônica de transmissão (MET)

[0085] A dispersão de grafeno de poucas folhas preparada com mPVOH foi redispersa em água deionizada na proporção de 1:100 e observada por microscopia eletrônica de transmissão (MET) sobre um grid de cobre recoberto de carbono amorfo. As imagens de MET são apresentadas na figura 6.

3. Análise por Varredura por luz dinâmica (DSL)

[0086] Uma das técnicas para avaliar de forma abrangente o tamanho das partículas em dispersão é a varredura por luz dinâmica (do inglês Dynamic Light Scattering, DLS). Amostras produzidas com dois métodos de cisalhamento diferentes e com vários surfactantes pode ser observado na figura 7. A relação entre a distribuição de tamanho de partícula e o meio cisalhante é clara, sendo que o método por lâmina apresenta distribuição mais estreita do que o método de rotor-estator. O número sobre os gráficos representa o tamanho médio. Os picos próximos de 5500 são relativos à bolhas de ar dissipadas no líquido.

Exemplo 4 – Relação entre o tempo de mistura e o tamanho das partículas de grafeno.

[0087] Na figura 8, um pico de tamanho constante foi encontrado para qualquer tempo de processamento. Essa condição permite prever que a partir de poucos segundos de processamento com o surfactante mPVOH já ocorre a esfoliação de grafenos tanto monocamadas quanto de poucas camadas (confirmados pelas análises de MET anteriormente).

Exemplo 5 – Incorporação do grafeno em polímero na forma de masterbatch.

[0088] A partir das dispersões de grafeno, estabilizadas com mPVOH, foi realizada a extração do solvente por meio da técnica de liofilização. O material coletado é um masterbatch de grafeno em mPVOH e pode ser aplicado diretamente no processo produtivo.

[0089] Foram preparadas amostras de um tipo de PVOH aditivado com estabilizante térmico. Em uma câmara de mistura, PVOH aditivado foi misturado com o masterbatch contendo 1,5% de grafeno pelo tempo de 10 minutos. A massa produzida foi então transformada em filmes com o uso de uma prensa aquecida. Os filmes do material sem a presença de grafeno e com o uso de percentuais que corresponderam a 0,1% e 0,3% da concentração final foram ensaiados em termos de permeabilidade à água. A figura 9 mostra que ocorreu uma redução de 53,7% na permeabilidade com a adição de 0,1%, enquanto que com 0,3% ocorreu uma redução de 78,4%.

[0090] Quando uma incorporação semelhante foi realizada com usando-se Poliacido Lático (PLA) como matriz, a presença de 0,1% de grafeno elevou o módulo de armazenamento de 7,1 GPa para 37 GPa, o que corresponde a uma elevação superior a 400%, com uma elevação na temperatura de transição vítrea de 69,1°C para 74,1°C, aumentando a rigidez do material (Figura 10).

Exemplo 6 – Estabilização da dispersão de grafeno

[0091] Foram preparadas cinco amostras para verificar a estabilização de grafeno, o qual foi obtido utilizando diferentes quantidades de R1 + R2 do álcool polivinílico modificado. As amostras são:

[0092] - Amostra A – somente água

[0093] - Amostra B – grafeno, utilizando mPVOH com R1+R2 de 65%

[0094] - Amostra C – grafeno, utilizando mPVOH com R1+R2 de 75%

[0095] - Amostra D – grafeno, utilizando mPVOH com R1+R2 de 90%

[0096] - Amostra E – grafeno, utilizando mPVOH com R1+R2 de 95%

[0097] Essas amostras foram analisadas no tempo inicial de preparo (Figura 11), após 4 dias (Figura 12) e após 7 dias (Figura 13). O grafeno é

produzido e estável entre R1+R2 de 60% e 99,9%. Entre R1+R2 de 40 e 60% os resultados são baixos demais para serem considerados positivos. Entre 65 e 80% foram considerados ótimos. Entre R1+R2 de 80 e 90% foram considerados bons. Entre R1+R2 de 90 e 99,9% foram considerados aceitáveis.

Reivindicações

1. Processo de produção de grafeno **caracterizado** por compreender as seguintes etapas:

a. adição de pelo menos um álcool polivinílico modificado a pelo menos um solvente na câmara de mistura;

b. mistura dos componentes conforme definida na etapa a compreendendo pelo menos uma aplicação de energia ou pelo menos uma aplicação de força ou combinação das mesmas ao sistema;

c. exfoliação do grafite pela mistura conforme definida na etapa b.2. Processo de acordo com a reivindicação 1 **caracterizado** pelo álcool polivinílico modificado compreender pelo menos uma ramificação R₁ e pelo menos uma ramificação R₂.

3. Processo de acordo com a reivindicação 2 **caracterizado** pela ramificação R₁ ser selecionada do grupo compreendendo: $\cdot\text{O}(\text{CO})(\text{CH}_3)$; $\text{O}(\text{CO})(\text{CH})\text{CH}_3$ e isômeros de função ou isômeros de posição destas estruturas.

4. Processo de acordo com a reivindicação 2 **caracterizado** pela ramificação R₂ ser selecionada do grupo compreendendo: $\cdot\text{O}(\text{CO})(\text{CH}_3)$; $\text{O}(\text{CO})(\text{CH})\text{CH}_3$; $\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2(\text{OH})$ e isômeros de função ou isômeros de posição destas estruturas.

5. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações 2 a 4 **caracterizado** pela quantidade de R₁ e R₂ estar entre 0,1% e 60% das ramificações totais.

6. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações 2 a 5 **caracterizado** pela quantidade de R₁ e R₂ estar entre 0,5% e 40% das ramificações totais.

7. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações 2 a 6 **caracterizado** pela quantidade de R₁ e R₂ estar entre 20% e 30%.

8. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 7 **caracterizado** pela adição do álcool polivinílico modificado compreender uma razão de 0,001% a 50% em peso do solvente

9. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 7 **caracterizado** pela adição do álcool polivinílico modificado compreender uma razão de 5% a 15% em peso do solvente.
10. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 9 **caracterizado** pelo solvente ser selecionado do grupo compreendendo: água, metanol, etanol, propanol, butanol, hexanol, heptanol, acetona, N-metilpirrolidona, tetrahidrofurano, butanona, clorofórmio, ciclohexano, benzil ether, bromobenzeno, benzonitrila, benzaldeído, benzil benzoato, ciclohexanona, dimetilacetamina, dimetilformaldeído, formamida, isopropanol, n-metilformamida, quinolona e N-vinilpirrolidona e a combinação de dois ou mais solventes.
11. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 10 **caracterizado** pela aplicação de energia ao sistema compreender pelo menos uma fonte selecionada do grupo compreendendo: banho ultrassônico, sonificação por ponteira, sistemas de rotor-estator, misturadores de lâmina rotante, misturadores sem lâmina, misturadores de alto cisalhamento, câmaras de mistura, misturadores de alta velocidade ou misturadores mecânicos.
12. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 11 **caracterizado** pela aplicação de força ao sistema compreender pelo menos uma fonte selecionada do grupo compreendendo: força centrífuga, força rotacional, força hidrodinâmica ou força mecânica.
13. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 12 **caracterizado** pelo tempo de mistura da etapa b ser superior a 5 segundos.
14. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 13 **caracterizado** pelo tempo de mistura da etapa b ser superior a 25 minutos.
15. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 14 **caracterizado** pelo grafite ser selecionado do grupo compreendendo: grafite natural, grafite não-modificado, grafite expandido, grafite micronizado, grafite em pó, óxido de grafite e grafite modificado.
16. Processo de acordo com a reivindicação 15 **caracterizado** pelo grafite

modificado compreender modificações selecionadas do grupo compreendendo: redução, oxidação, adição de metal, óxido de metal e/ou moléculas baseadas em X, em que X compreende: C, F, Cl, O, N, Al, Fe, W ou Si.

17. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 16 **caracterizado** por compreender adicionalmente uma etapa de separação após a etapa c.

18. Processo de acordo com a reivindicação 17 **caracterizado** pela separação ser selecionada do grupo compreendendo: decantação, filtração, centrifugação, uso em spray, recobrimento, recobrimento tipo Mayer, impressão, serigrafia ou deposição.

19. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 18 **caracterizado** pelo grafeno compreender: grafeno monocamada, grafeno de poucas camadas e nanoplateletes de grafeno.

20. Uso do grafeno produzido pelo processo, como definido em qualquer uma das reivindicações 1 a 19, **caracterizado** pela incorporação em:

- pelo menos uma matriz, ou
- pelo menos um dispositivo.

21. Uso de acordo com a reivindicação 19, **caracterizado** pela matriz ser selecionada do grupo compreendendo: cerâmica, metal, polímero, material baseado em celulose ou combinação dos mesmos.

22. Uso de acordo com qualquer uma das reivindicações 20 a 21, **caracterizado** pela incorporação ser na forma de masterbatch.

23. Uso de acordo com a reivindicação 19 **caracterizado** pelo dispositivo ser selecionado do grupo compreendendo: eletrodos, capacitores, transistores, células solares, diodos, aparatos termoelétricos, dielétricos, baterias, filmes, cargas, tintas e pigmentos, sensores, semicondutores e peças.

FIGURAS



Figura 1

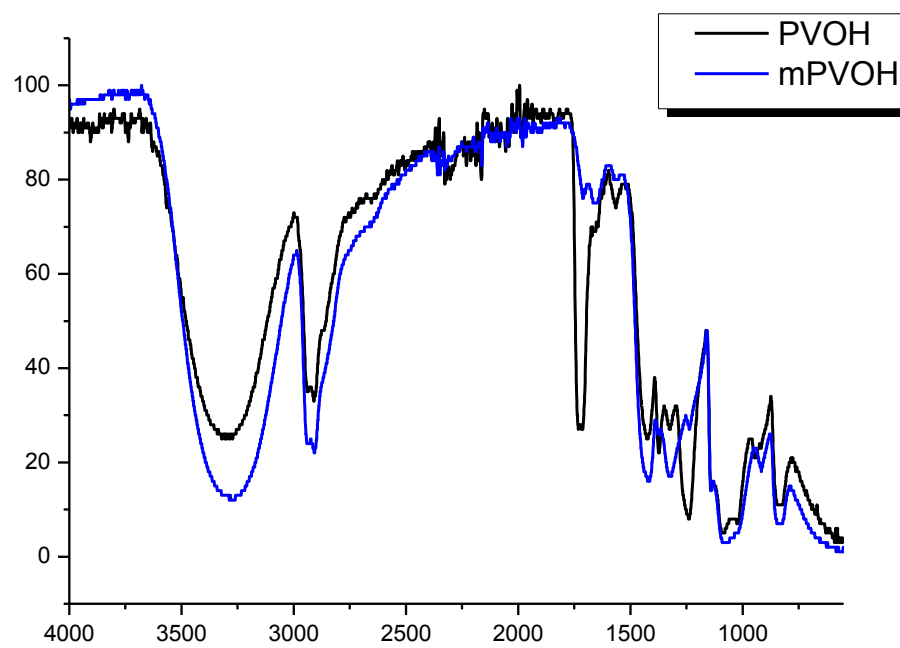


Figura 2

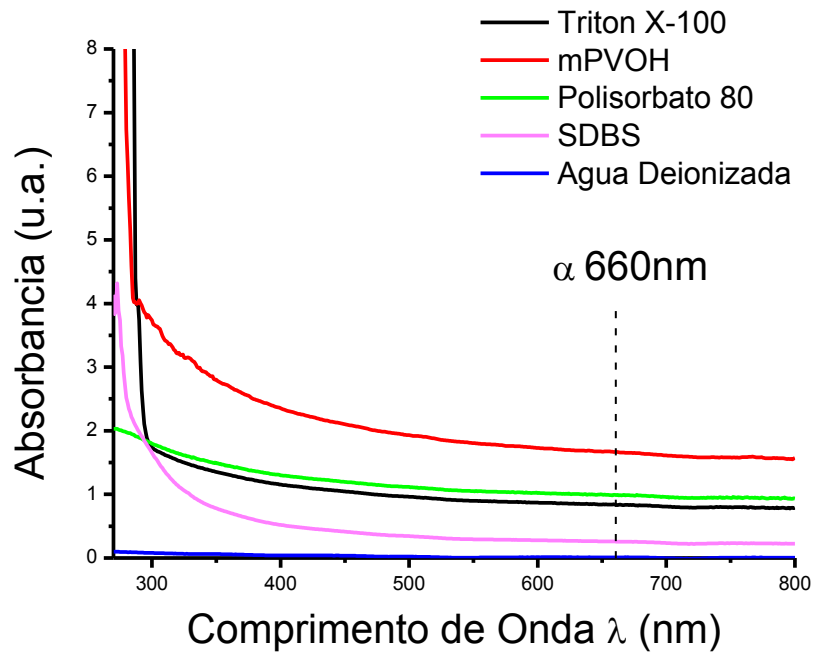


Figura 3

Surfactante	A _{660 nm}	Concentração (mg ml ⁻¹)
Triton X-100	0,83	0,064
Polisorbato 80	0,99	0,076
SDBS	0,30	0,023
mPVOH	1,69	0,130

Figura 4

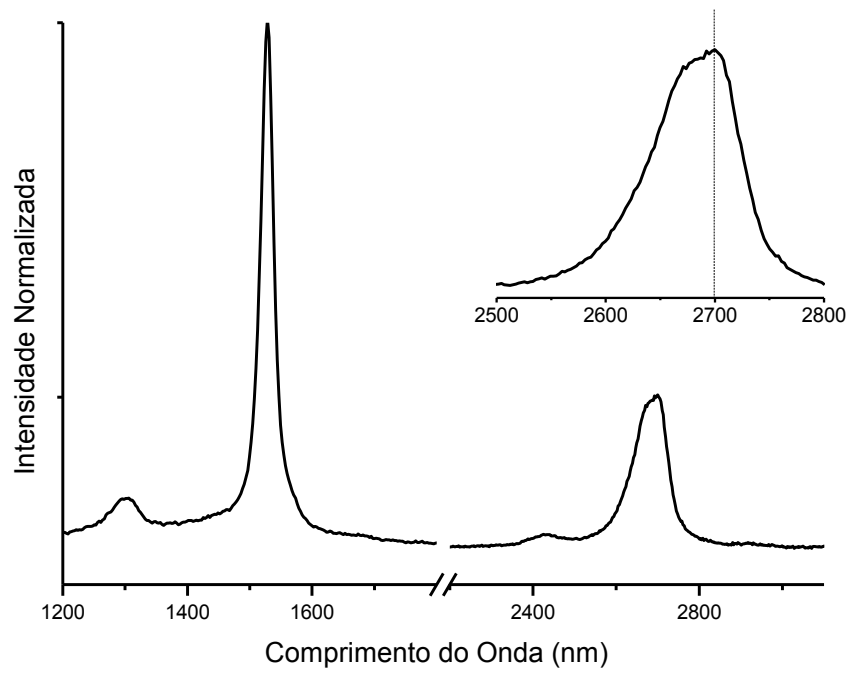


Figura 5

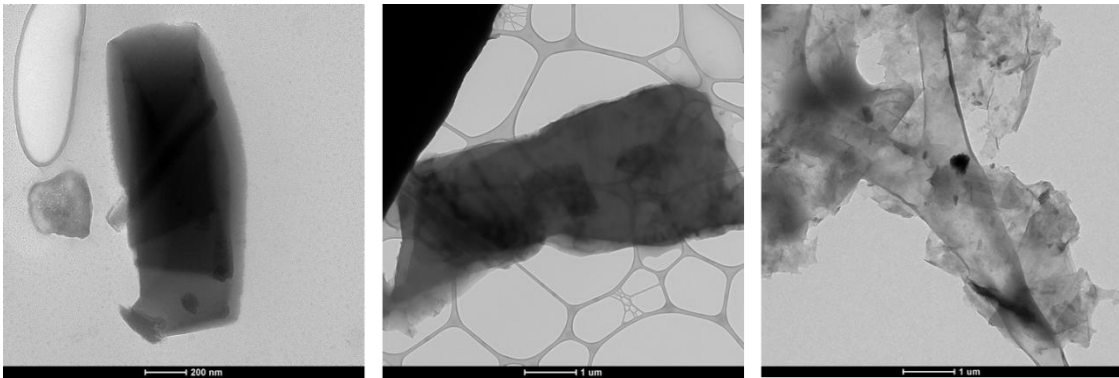


Figura 6

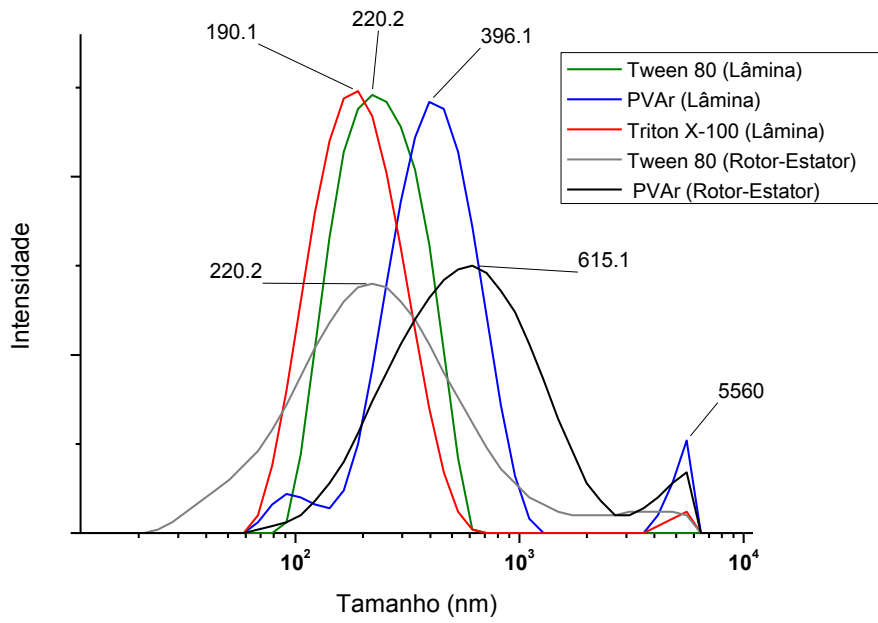


Figura 7

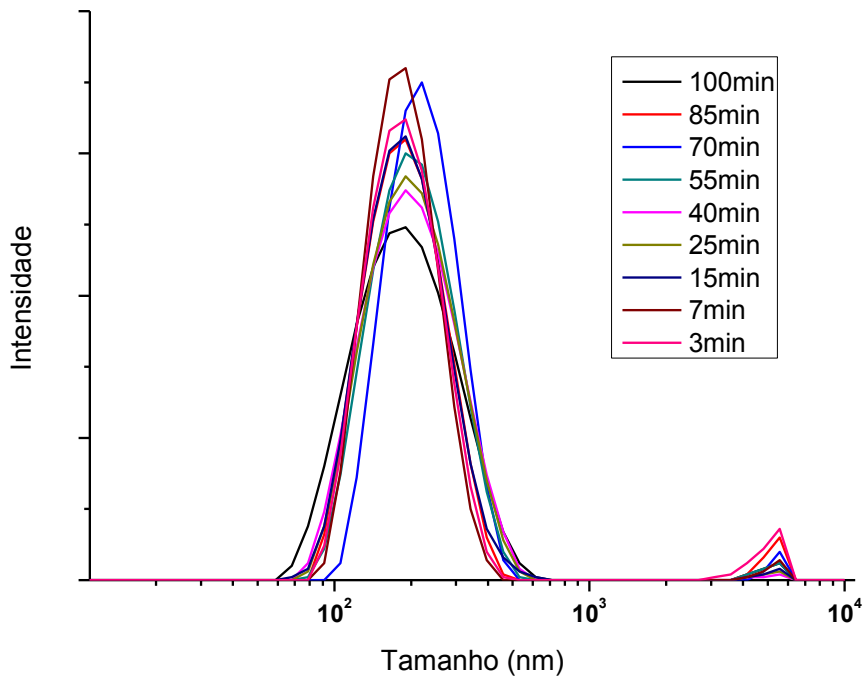


Figura 8

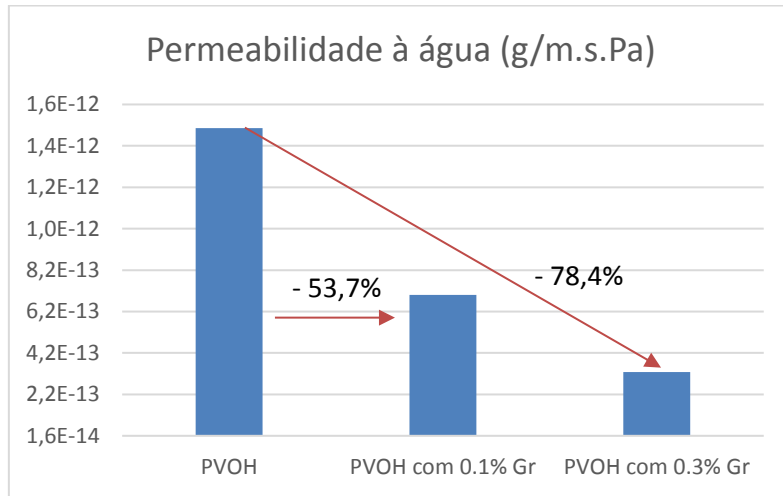


Figura 9

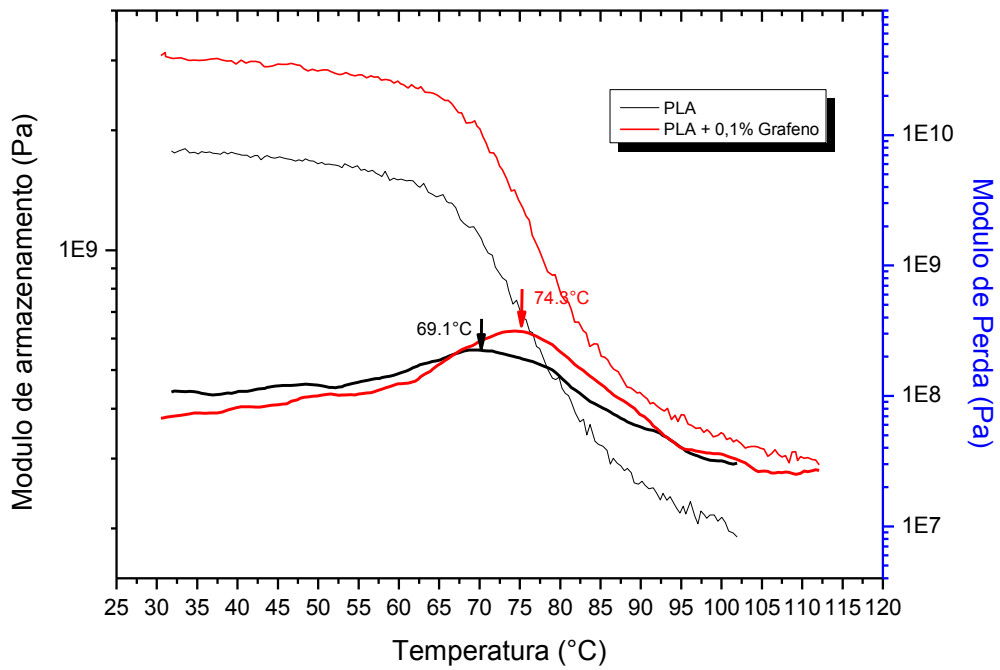


Figura 10



Figura 11

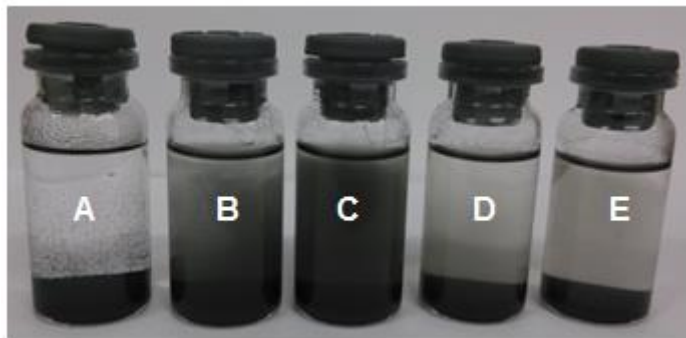


Figura 12



Figura 13

Resumo**PROCESSO DE PRODUÇÃO DE GRAFENO E USO DO MESMO**

A presente invenção descreve um processo de produção de grafeno a partir de grafite, utilizando polímeros adequados, que atuam tanto como surfactante como matriz para masterbatch. Especificamente, a presente invenção compreende um processo de produção de grafeno utilizando o álcool polivinílico modificado (mPVOH) como surfactante. O mPVOH altera a energia de superfície do solvente, permitindo a exfoliação do grafite. A presente invenção se situa no campo da Química, Engenharia de materiais e nanomateriais.