

PRODUÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE GRAFENO OBTIDO A PARTIR DA GRAFITA NATURAL

Adelina Pinheiro Santos



Projeto
MGgrafeno

Coordenação:

Dra. Adelina Santos

Dra. Clascídia Furtado

Dr. Flávio Plentz

Dr. Luiz Gustavo Cançado

Colaboradores:

Dr. Guilherme Lenz

Dr. Omar Paranaíba

Dr. Bernardo Neves

Dra. Denise das Mêrces Camarano

PARCERIA:



SUMÁRIO

1. GRAFENO:

- Introdução
- Principais métodos de obtenção

2. CENÁRIO DE PRODUÇÃO NO BRASIL NO ÂMBITO DO PROJETO MGGRAFENO:

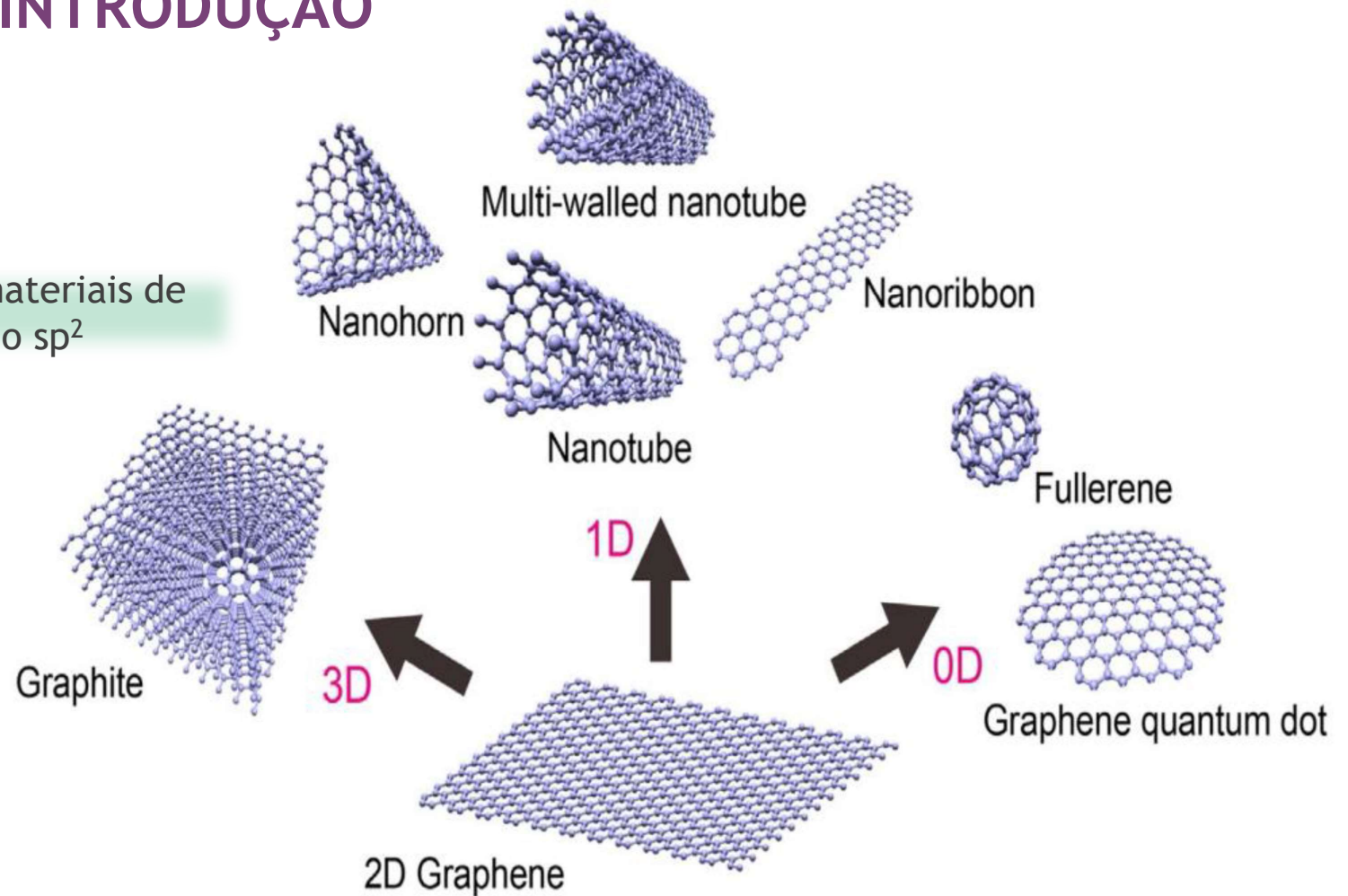
- Contexto, processo produtivo, grandes números e produtos
- Inovação na caracterização dos materiais
- Padronização dos protocolos de caracterização
- Diferenciais do processo de produção do MGgrafeno

3. APLICAÇÕES DO GRAFENO:

- Mercados
- Mapa de parcerias
- Roadmap de Aplicações - Projeto MGgrafeno
- Grafenos em polímeros

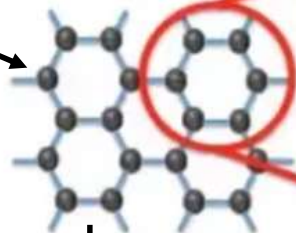
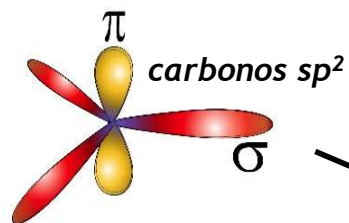
GRAFENO - INTRODUÇÃO

Família de materiais de carbono sp^2



Liao et al. (2018). Intern. J. Mol. Sci.,
19. 3564. 10.3390/ijms19113564.

GRAFENO - INTRODUÇÃO

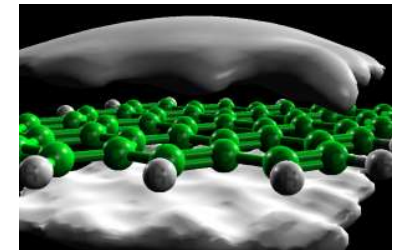


Fortes ligações C=C:

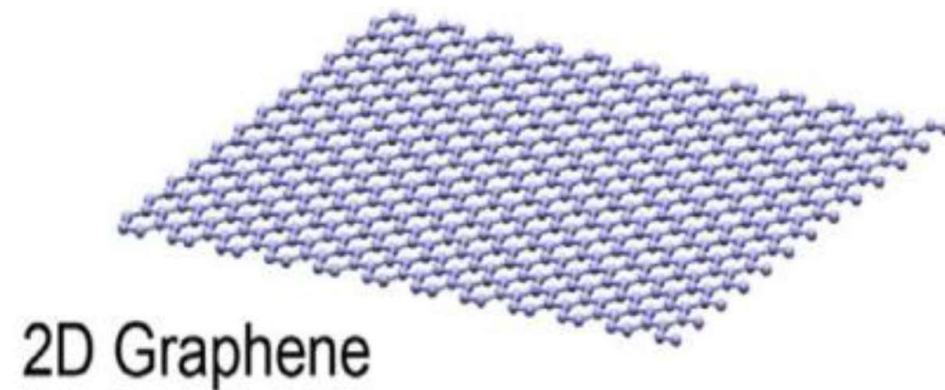
- *Alta resistência à tração*
- *Alta rigidez mecânica*
- *Alta condutividade térmica*

Elétrons livres (elétrons π) acima e abaixo do plano de carbonos

- *Alta condutividade elétrica no plano*
- *Alta impermeabilidade a gases*



<https://sites.psu.edu/thorntonrcl/2013/11/21/mores-law-and-2-dimensional-crystalline-lattices/>



GRAFENO - Combinação única de propriedades

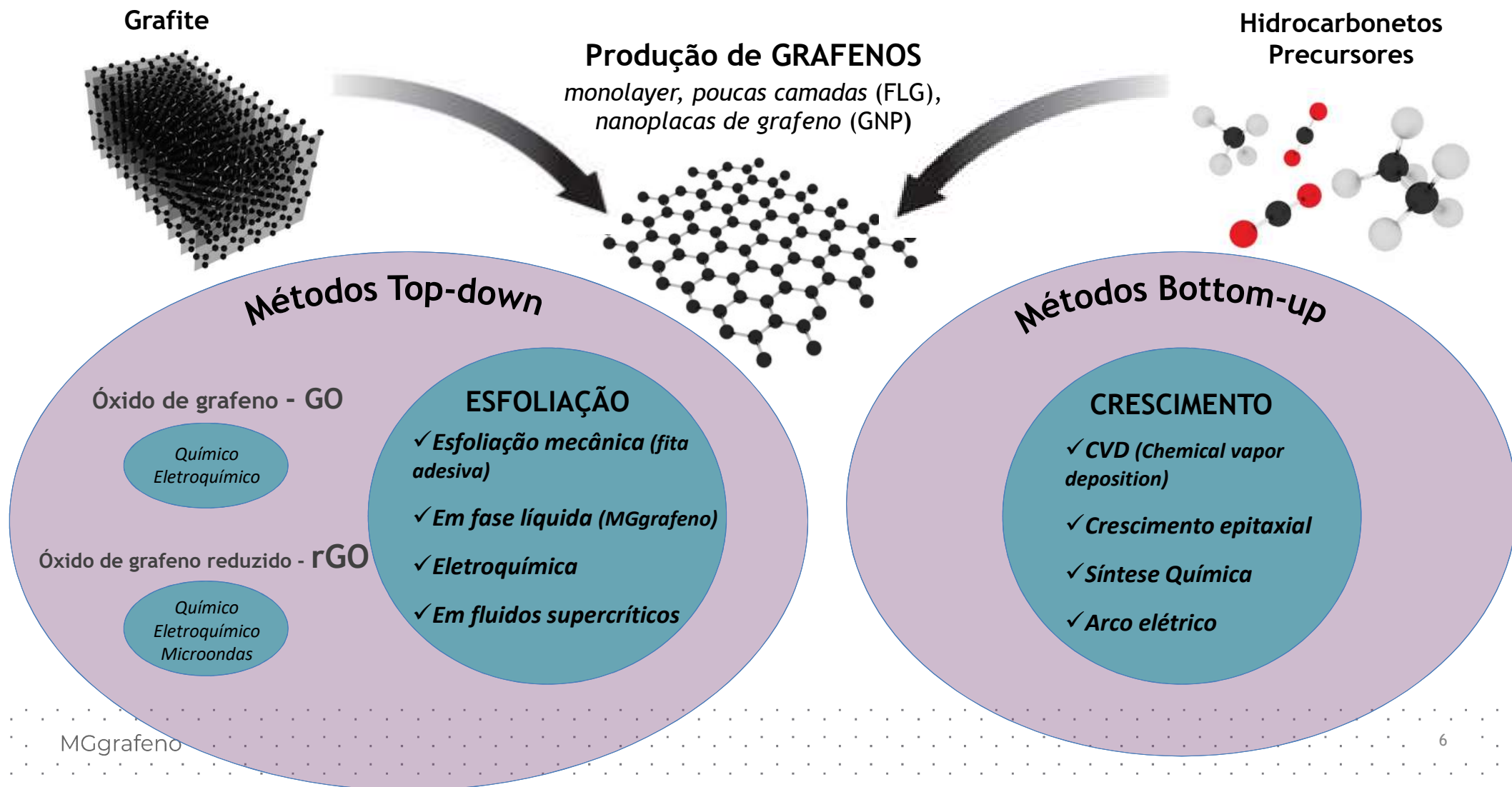
- **Alta resistência mecânica** (Módulo de elasticidade 5x maior e resistência à deformação 100x maior que o aço)
- **Alta mobilidade elétrica** (~150x maior que o silício)
- **Alta condutividade elétrica** (100x maior que o cobre)
- **Suporta densidades elevadas de corrente elétrica** (milhões de vezes superiores ao cobre)
- **Alta condutividade térmica** (próxima ao diamante)
- **Enorme área superficial** (~2700 m²/g)
- **Ultra impermeabilidade** (impermeável mesmo ao hélio)
- **Extremamente fino** (< 4 nm) e **leve** (~2,3 g/cm³)
- **Quimicamente inerte**

Como carga para polímeros

Para 10.000 kg de um plástico isolante se tornar condutor são necessários 6.000 kg de FIBRA DE CARBONO (60%)

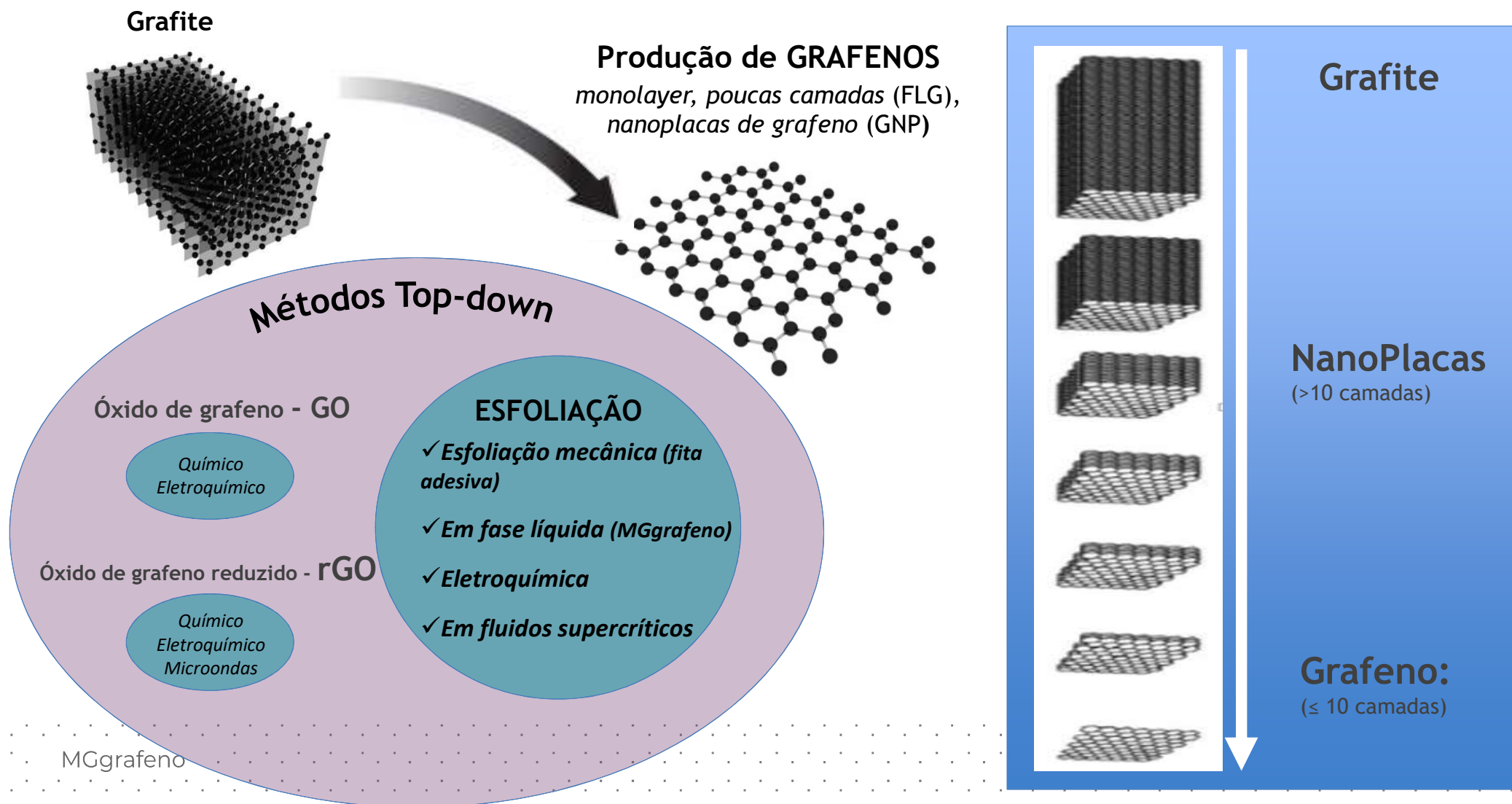
O mesmo ganho é obtido com quantidades bem menores de GRAFENO: 100 a 300 kg (1-3%)

GRAFENO - PRINCIPAIS MÉTODOS DE PRODUÇÃO



Adaptado de: Stafford et al. (2018). Towards Scale-up of Graphene Production via Non-Oxidizing Liquid Exfoliation Methods. AIChE Journal. 64. 10.1002/aic.16174.

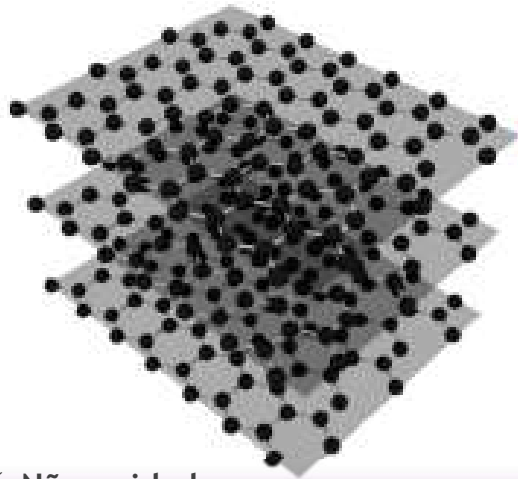
GRAFENO - PRINCIPAIS MÉTODOS DE PRODUÇÃO



Adaptado de: Stafford et al. (2018). Towards Scale-up of Graphene Production via Non-Oxidizing Liquid Exfoliation Methods. AIChE Journal. 64. 10.1002/aic.16174.

GRAFENO versus ÓXIDO DE GRAFENO (GO)

**Multi-layer Graphene
(Few-layer Graphene)**



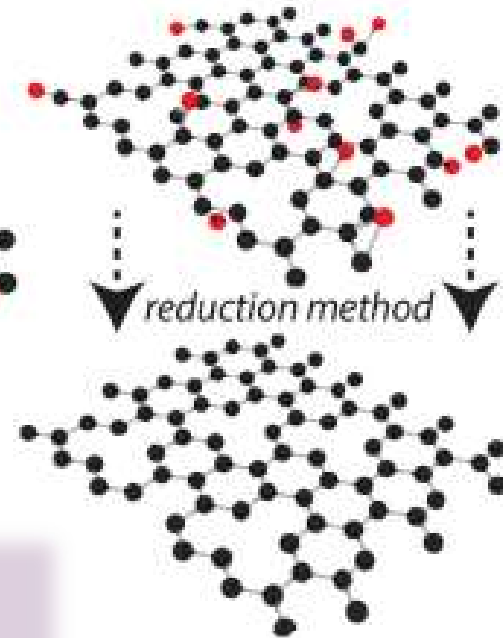
- ✓ Não oxidado
- ✓ Hidrofóbico
- ✓ Plano grafítico com poucos defeitos
- ✓ Condutor
- ✓ Impermeável

Graphene Oxide



- ✓ Altamente oxidado
- ✓ Hidrofílico
- ✓ Plano grafítico com muitos defeitos
- ✓ Pouco condutor ou isolante (depende do nível de oxidação)
- ✓ Permeável

reduced Graphene Oxide



- ✓ Pouco oxidado
- ✓ Hidrofóbico
- ✓ Plano grafítico com muitos defeitos remanescentes
- ✓ Condutor

MGgrafeno

GRAFENO - PRINCIPAIS MÉTODOS DE PRODUÇÃO



CENÁRIO DE PRODUÇÃO NO BRASIL NO ÂMBITO DO PROJETO MGGRAFENO



Projeto
MGgrafeno

UF *m* G

CDTN
CENTRO DE DESENVOLVIMENTO DA TECNOLOGIA NUCLEAR

 **CODEMGE**
Companhia de Desenvolvimento de Minas Gerais

DA MINERAÇÃO DO GRAFITE À PRODUÇÃO DE GRAFENO E APLICAÇÕES

Mining



Processing/
Refining



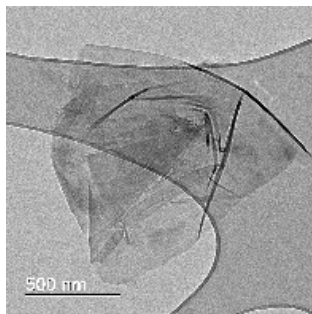
Leaching



Industrial
Application



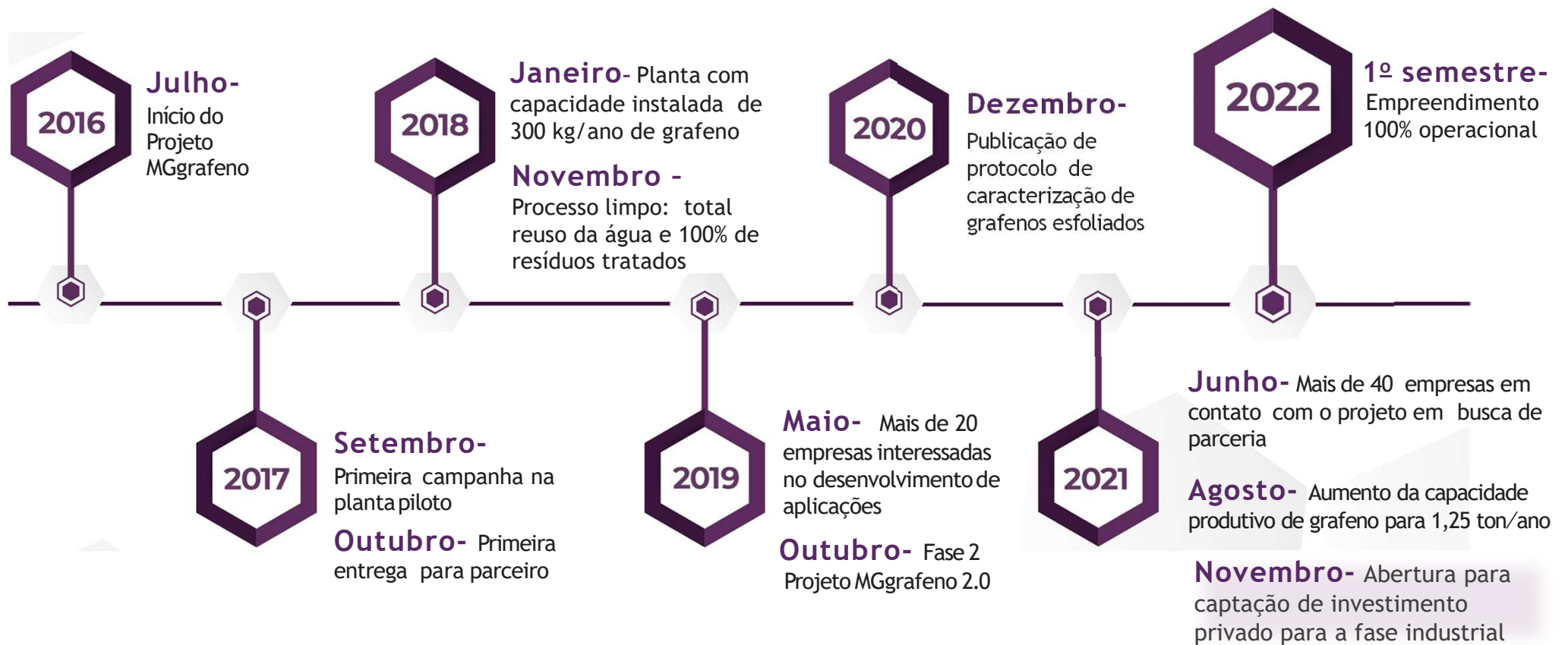
Graphene



Soluções
tecnológicas

**Aplicações
Industriais**

LINHA DO TEMPO



MGgrafeno 2.0

(comunicação@codemge.com.br)

MÉTODO DE PRODUÇÃO: ESFOLIAÇÃO DO GRAFITE EM FASE LÍQUIDA

Grafita:

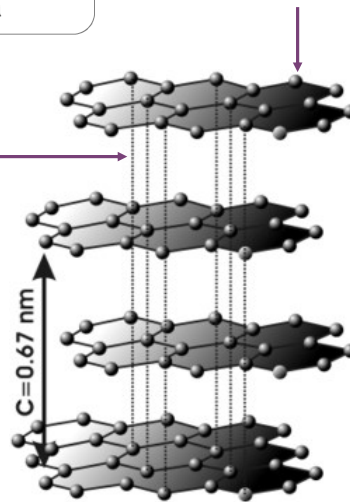
mineral de hábito lamelar



MGgrafeno

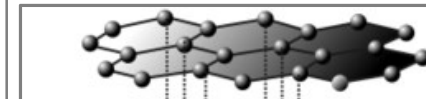
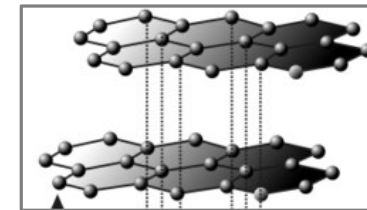
Energia coesiva:
~ 1.500 eV/μm
7,2 MPa

Lig. C=C:
200.000 eV/μm



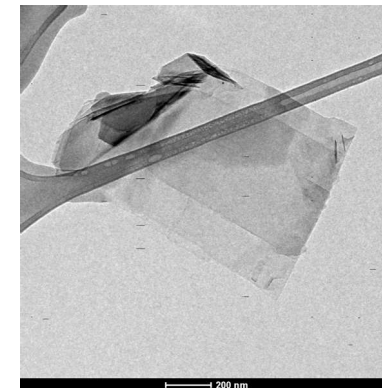
Processo de
esfoliação

Grafeno

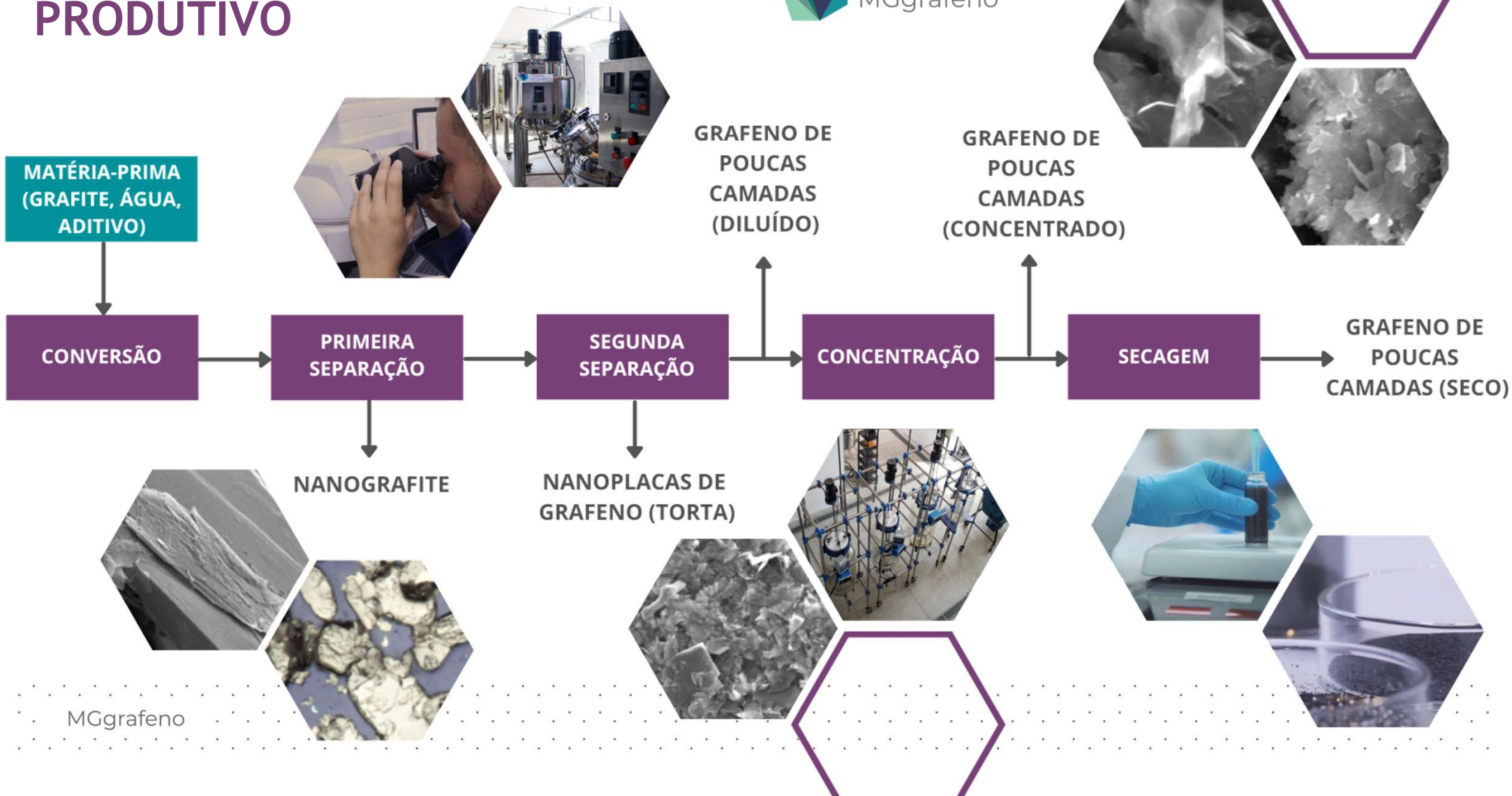


Desafios:

- Clivagem
- Estabilização
- Separação



PROCESSO PRODUTIVO



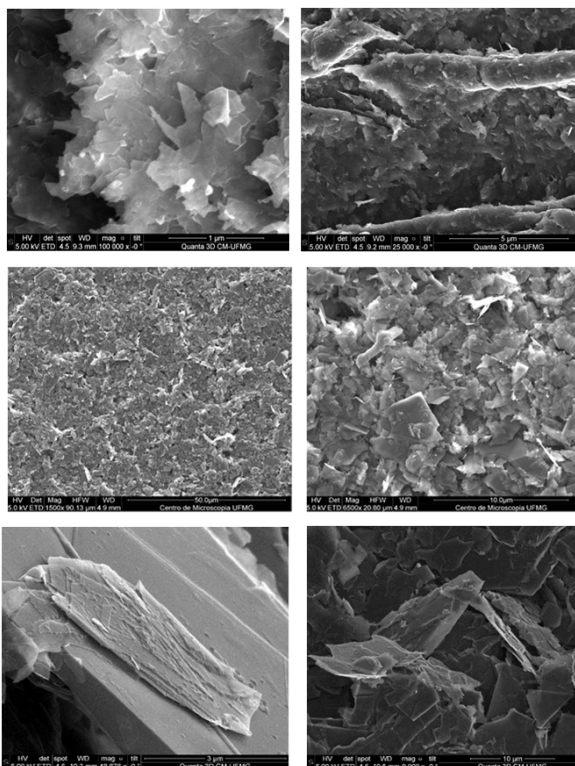
MGgrafeno

NÚMEROS DO PROJETO MGGRAFENO



PRODUTOS: DIFERENTES GRAFENOS

CLASSIFICAÇÃO	PROPRIEDADES
GRAFENO DE POUCAS CAMADAS (Dispersão em água, dispersão concentrada ou pó)	Mais de 80% do material abaixo de 5 camadas, com tamanho lateral médio de 120 nm
NANOPLACAS DE GRAFENO (Produto sólido: pó ou torta)	Grafenos com número médio de 6 camadas (Raman) e tamanho lateral médio de 1 µm
NANOGRAFITE (Produto sólido: pó ou torta)	Flakes de grafite esfoliados acima de 10 camadas



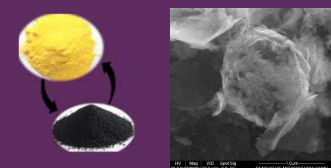
Imagens de microscopia eletrônica de varredura de regiões representativas de lotes de grafeno de poucas camadas, nanoplacas de grafeno e de nanografite, respectivamente.



PRODUTOS CUSTOMIZADOS

HÍBRIDO ENXOFRE-GRAFENO

APLICAÇÕES EM BATERIAS DE Li-S



GRAFENOS FUNCIONALIZADOS:

- GRAFENO OXIGENADO
- GRAFENO NITROGENADO



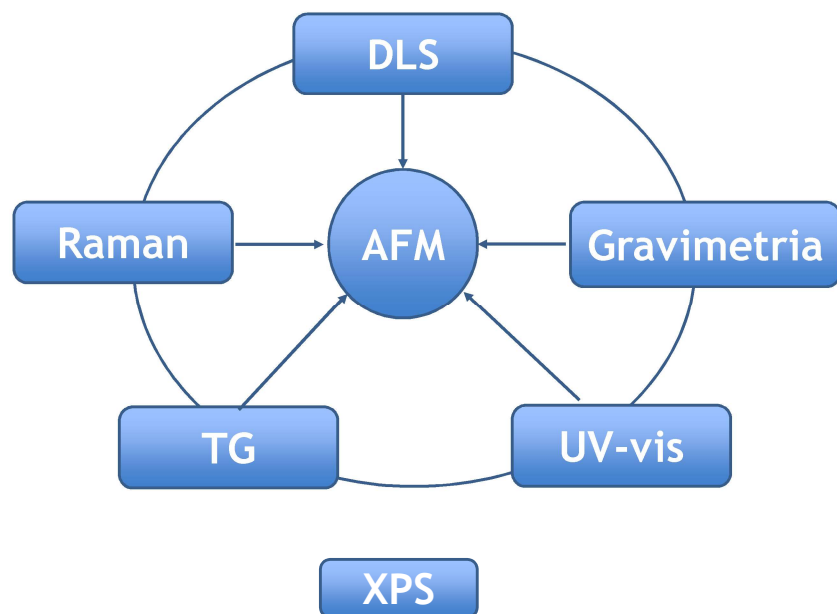
TINTA CONDUTORA



CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS PRODUZIDOS

❖ GRAFENOS DE POUCAS CAMADAS

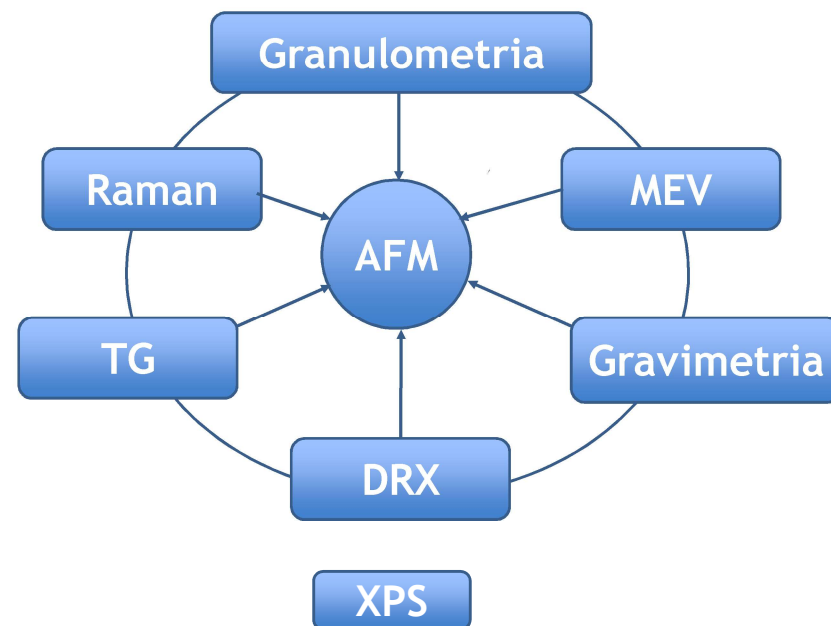
- Dispersão diluída
- Dispersão concentrada



❖ NANOPLACAS DE GRAFENO (NPG)

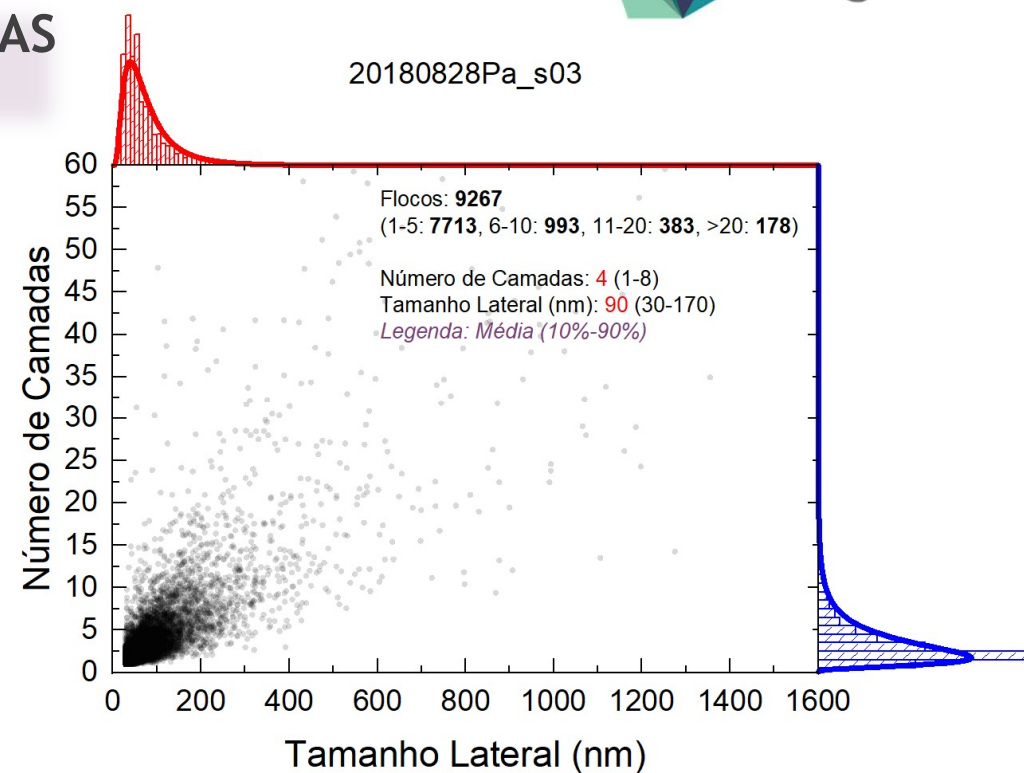
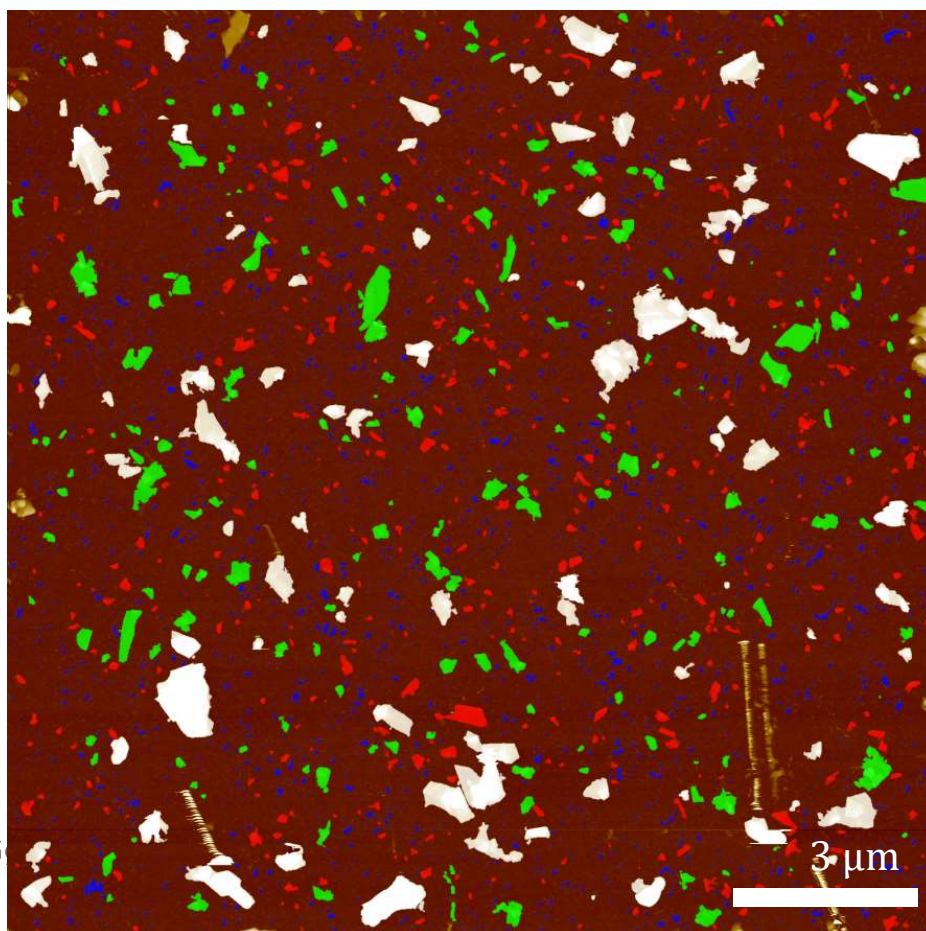
❖ NANOGRAFITE

- Pó
- Pasta



INOVAÇÃO NOS PROTOCOLOS DE CARACTERIZAÇÃO

Levantamento das DISTRIBUIÇÕES ESTATÍSTICAS
tamanho lateral vs. número de camadas

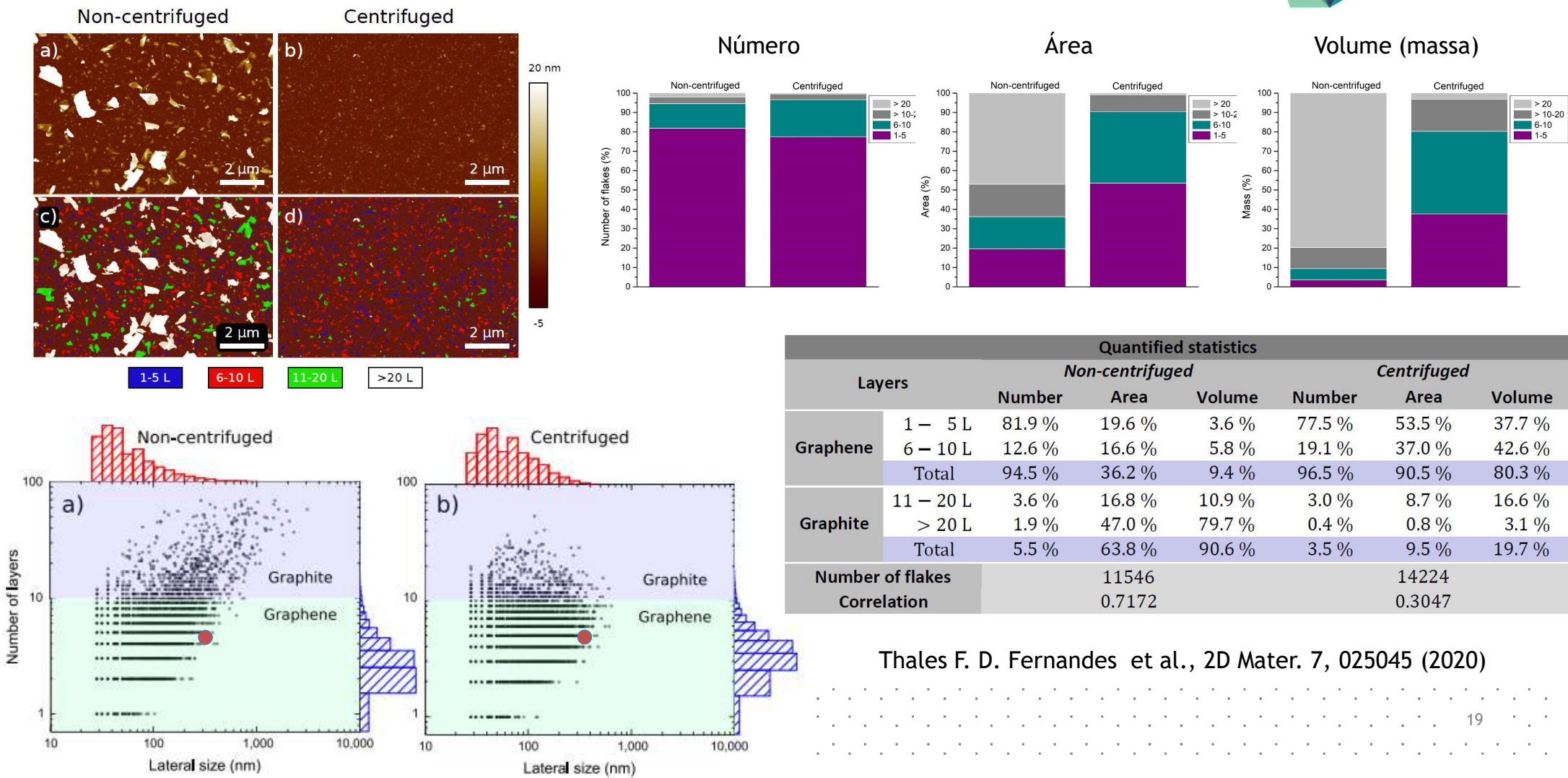


Camadas	
1-5	Blue
6-10	Red
11-20	Green
>20	White

Medidas com validade
estatística garantida!

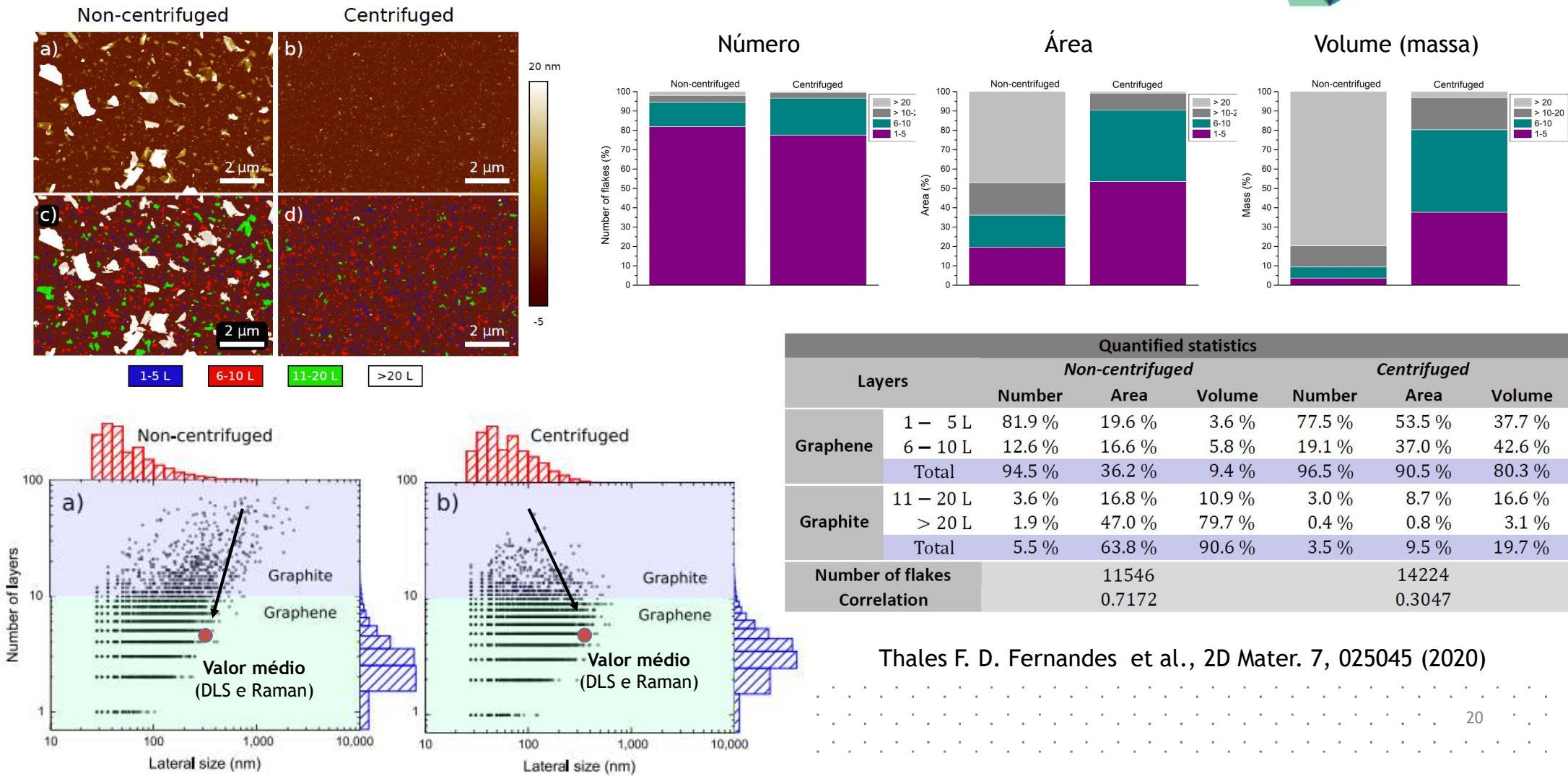
Thales F. D. Fernandes et al.,
2D Mater. 7, 025045 (2020).

INOVAÇÃO NOS PROTOCOLOS DE CARACTERIZAÇÃO



Thales F. D. Fernandes et al., 2D Mater. 7, 025045 (2020)

INOVAÇÃO NOS PROTOCOLOS DE CARACTERIZAÇÃO



INOVAÇÃO NOS PROTOCOLOS DE CARACTERIZAÇÃO

FOLHAS DE DADOS COMPLETAS PARA CADA PRODUTO

DATASHEET - GRAFENO DE POUCAS CAMADAS (Dispersão aquosa)

Tabela 1. Características do grafeno produzido em condições padrão no âmbito piloto do projeto MGgrafeno.

Técnica	Parâmetro	Definição	Resultado
Espectroscopia Raman	L_c [nm]	Tamanho de cristalito no plano	~44
	L_a [nm]	Distância média entre defeitos pontuais	~26
	ρ [10^{10} cm $^{-2}$]	Densidade superficial de defeitos pontuais	3
Microscopia de Força Atômica - AFM	N	Número de camadas *	5
	L [nm]	Tamanho lateral *	95
Espectroscopia dinâmica de luz - DLS	D_h [nm]	Diâmetro hidrodinâmico	117
Potencial zeta	ζ [mV]	Potencial zeta	-22
Gravimetria (massa úmida)	C [g/L]	Concentração de grafeno na dispersão	0,78
Termogravimetria (massa seca)	Carbono [%]	Porcentagem de carbono	61
	Resíduo [%]	Porcentagem de resíduo inorgânico	3
	T [°C]	Temperatura de combustão	604
	PWTM [°C]	Largeza à meia altura	124

* Valor médio calculado a partir das distribuições do tamanho e número de camadas das partículas.

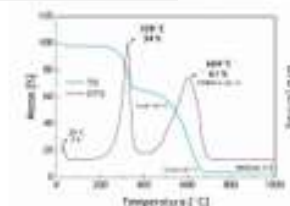


Figura 1. Curvas termogravimétrica (TG) e curva termogravimétrica derivada (DTG). Análise realizada em atmosfera de ar sintético de alta pureza com razão de aquecimento de 10 °C/min.

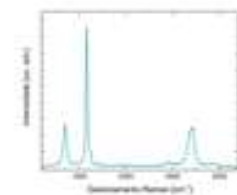


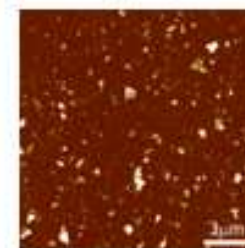
Figura 2. Espectro Raman característico de amostras de grafeno. Medida realizada com laser de comprimento de onda de 532 nm.



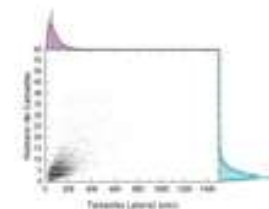
Figura 3. Imagens de microscopia eletrônica de transmissão das partículas de grafeno. A) difracto e B) imagem amplificada de 50nm, de Grande Vácuo e Acorreio de contrasto de uma folha de grafeno.

Tabela 2. Porcentagem de número, área e volume das partículas de grafeno obtidas por AFM em função das camadas de número de camadas.

Tipo de estatística	1-5 camadas (%)	6-10 camadas (%)	11-20 camadas (%)	>20 camadas (%)
N° partículas	77,7	14,3	5,3	3,6
Área	23,2	20,4	19,2	37,2
Volume	5,4	9,7	15,4	68,6

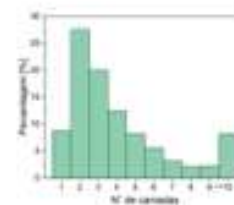


(A)

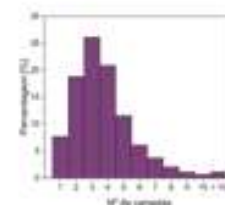


(B)

Figura 4. Imagens de AFM obtidas para o produto de grafeno (A) e distribuição (variância do tamanho lateral e número de camadas das partículas de grafeno de interesse) por AFM (B).



(A)



(B)

Figura 5. Distribuição de número de camadas determinadas por AFM (A) e pelo método de varredura de espectro Raman (B) de uma dispersão de partículas de grafeno depositado sobre substrato de SiO $_2$ /Si.

Nossas folhas de dados contemplam as distribuições estatísticas

STANDARDIZATION

❖ Tradução da norma ISO/TS 21356-1 para caracterização de grafenos publicada em março/2021
(em andamento - estágio avançado)

ISO TS 21356-1:2021 - Nanotechnologies — Structural characterization of graphene — Part 1: Graphene from powders and dispersions



ISO Technical Committee - TC 229
(Nanotechnologies)
Joint Working Group 2 - WG2
(Measurement and characterization)

ABNT - Comissão de Estudos especiais -
CEE 089 (Nanotecnologias)
(comissão espelho da ISO)



Pesquisador responsável:
Dr. Luiz Gustavo Cançado - LabNS/Física/UFMG



❖ Padronização dos novos protocolos do MGgrafeno dentro das normas metrológicas (ISO/IEC 17025:2017)
(LabNS/UFMG - em processo de associação com o Inmetro)



MINISTÉRIO DA ECONOMIA
INSTITUTO NACIONAL DE METROLOGIA, QUALIDADE E TECNOLOGIA - INMETRO
E-mail: nit@inmetro.gov.br – Tel. (21) 2679-9533

Doravante denominado UFMG

2. DESCRIÇÃO DO PROJETO

TÍTULO DA PROPOSTA	PERÍODO DE EXECUÇÃO	
	INÍCIO	TÉRMINO
Associação do LabNS à rede de Laboratórios Associados ao Inmetro para Inovação e Competitividade (LAIIC) para caracterização e metrologia de grafenos e seus derivados	08/2021	07/2026

DIFERENCIAIS DO PROCESSO DE PRODUÇÃO

- ❖ SISTEMA DE TRATAMENTO DE RESÍDUOS IMPLEMENTADO
- ❖ SUSTENTABILIDADE AMBIENTAL

➤ O sistema implementado é capaz de tratar 100% dos resíduos gerados pela produção de grafeno

Pesquisador responsável:

Dr. Guilherme Lenz - POLI/USP



ÁGUA DISPONÍVEL PARA REUSO

LÍQUIDOS

RESÍDUO I

GRAFENOS, NANOPLACAS E ADITIVOS

1.903 L
TRATADOS
2021

100%
TRATADO

RESÍDUO II

GRAFENOS COM NOVOS ADITIVOS, SUBSTÂNCIAS E SOLVENTES

126 L
TRATADOS
2021

100%
INCINERADO

SÓLIDOS

RESÍDUO III

GRAFENO EM PÓ SOLTOS (NÃO FIXOS EM MATRIZ)

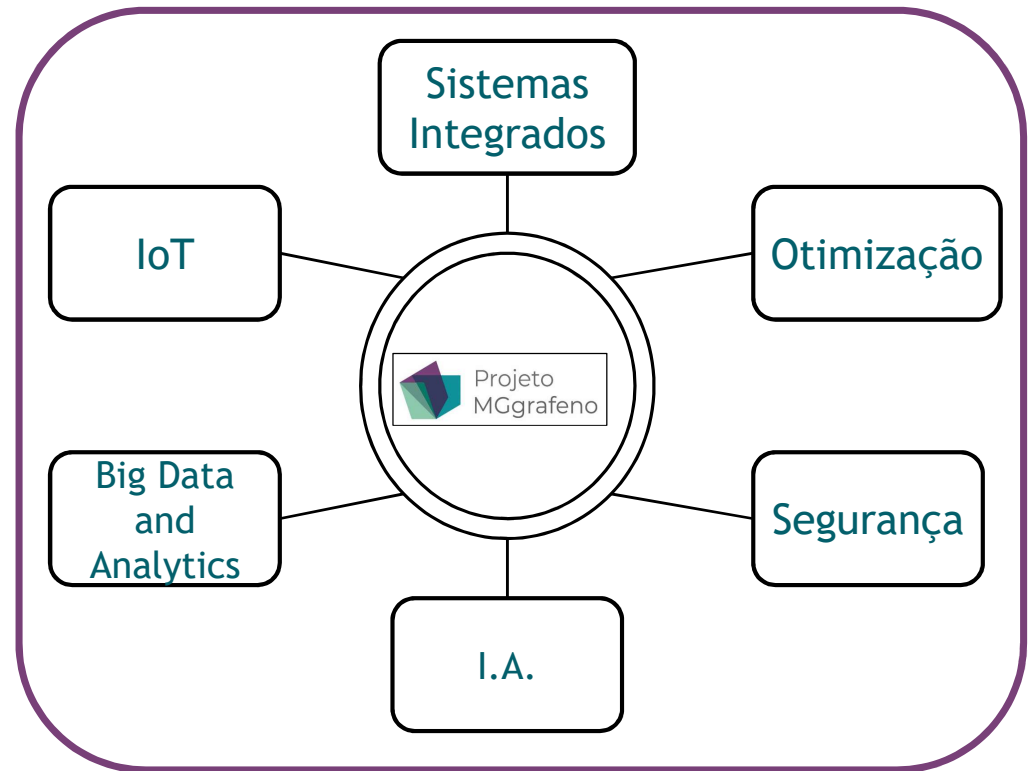
100%
INCINERADO

22,32 kg
TRATADOS
2021

DIFERENCIAIS DO PROCESSO DE PRODUÇÃO

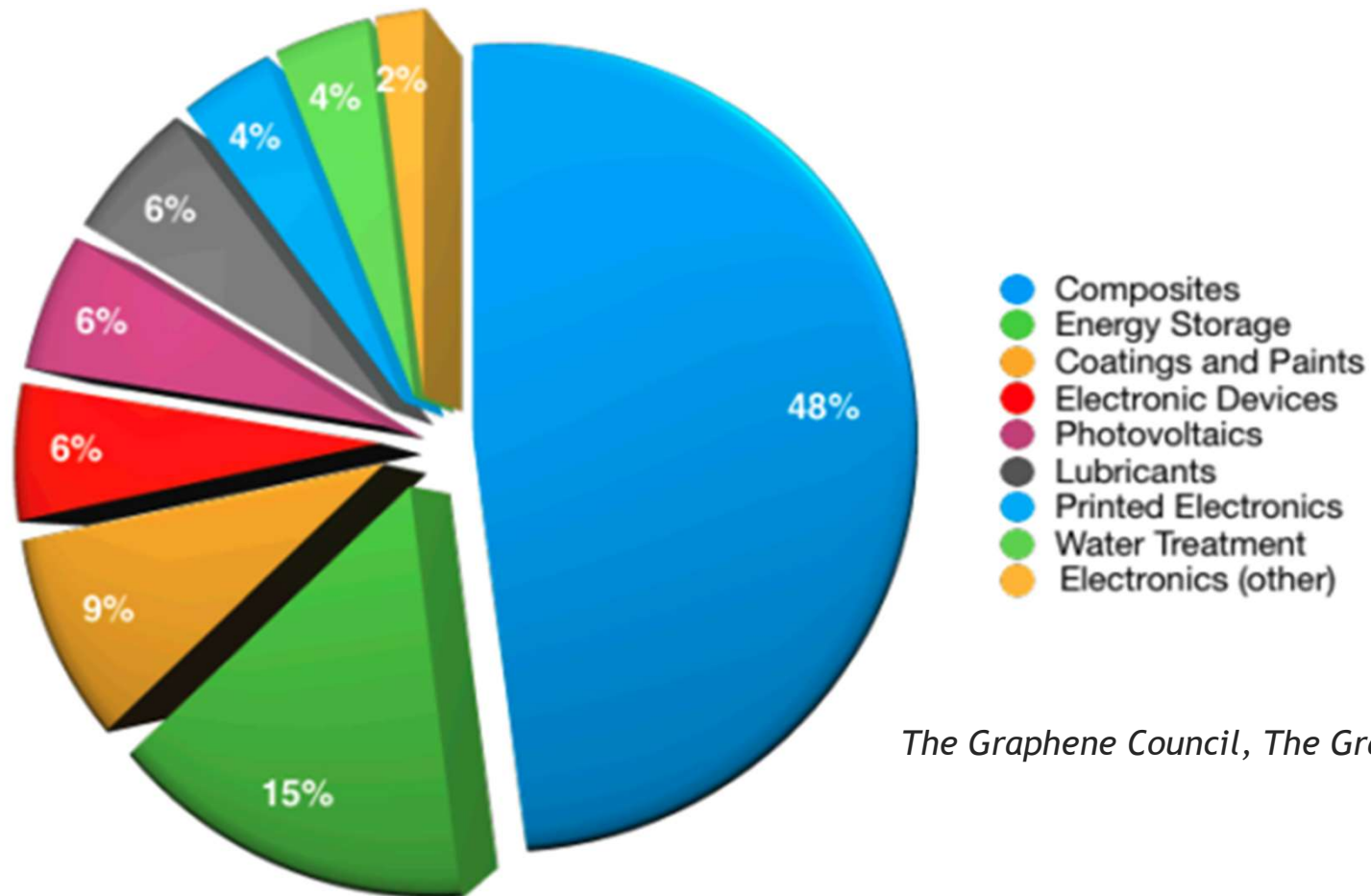
❖ SISTEMA MG-SMART

- Desenvolvimento de um *processo inteligente* para produção de grafeno.
- Produção dentro do contexto da **Indústria 4.0**:
 - Aquisição e tratamento de dados de forma instantânea
 - Rastreabilidade e monitoramento remoto
 - Tomadas de decisões em tempo real
 - Modularidade permitindo acoplamento direcionado de serviços



Pesquisador responsável:
Dr. Omar Paranaíba - DCC/UFMG

APLICAÇÕES DO GRAFENO POR SEGMENTOS (2024)



The Graphene Council, The Graphene Report, 2021.

MERCADO DE COMPÓSITOS POLIMÉRICOS CONTENDO GRAFENO

Esportes



Eletrônicos

MGgrafeno 2.0



Manufatura aditiva



Máscaras faciais

planarTECH first graphene



Roupas especiais

V O L L E B A K



© Vollebak

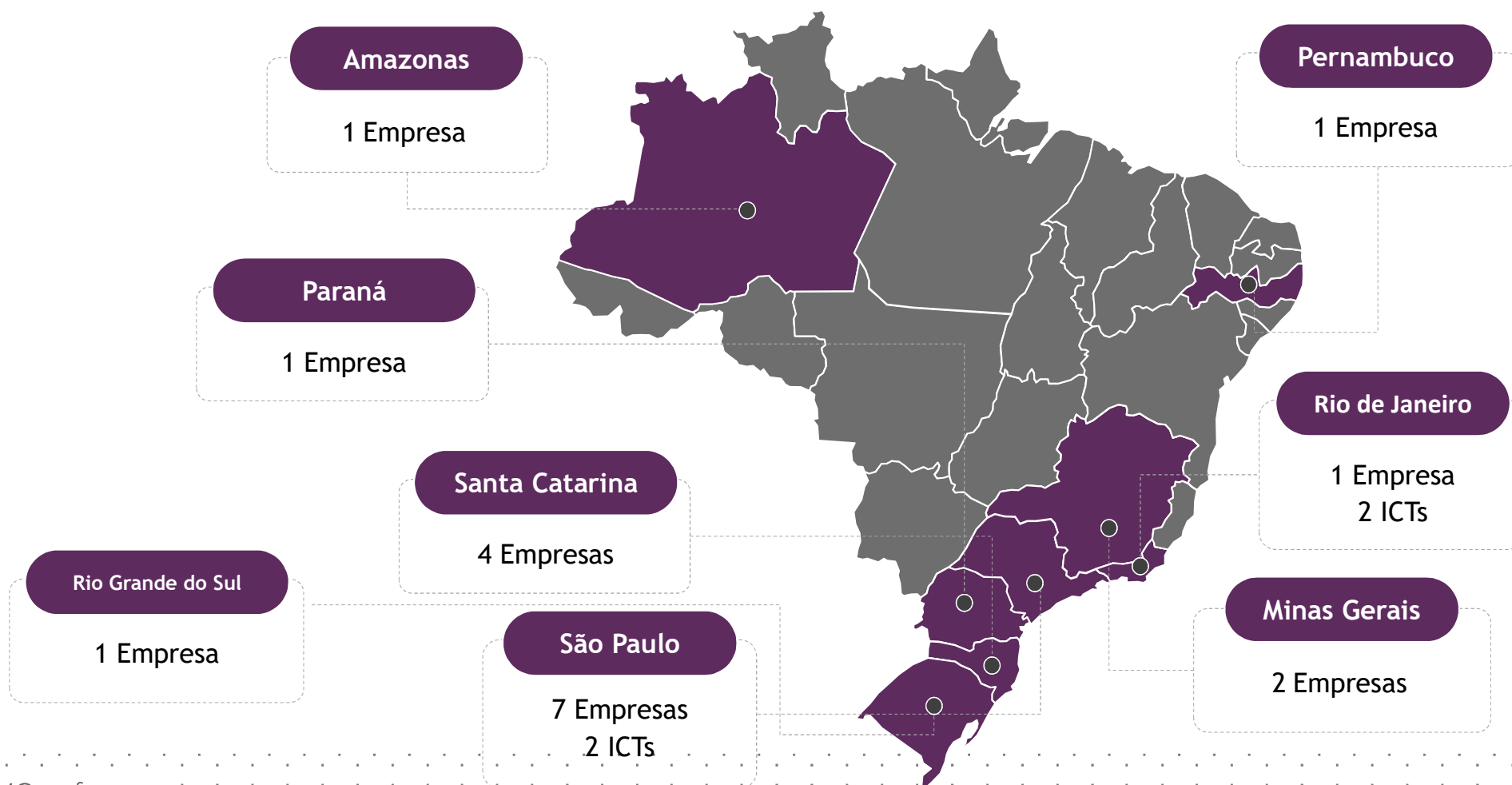
Relógio de luxo



Automotivo



MAPA DAS PARCERIAS (em estágio avançado de desenvolvimento)



GRAFENO EM POLÍMEROS

ROTAS DE OBTENÇÃO DE COMPÓSITOS GRAFENO/POLÍMEROS

- ✓ Misturadores
- ✓ Moinhos
- ✓ Processadores ultrassônicos



**POLIMERIZAÇÃO
IN SITU**
(na presença do grafeno)

**MISTURA DIRETA EM
RESINA**
(Líquida ou sólida)

**DISSOLUÇÃO EM
SOLVENTE**
(mistura por SOLUÇÃO)

EXTRUSÃO
(mistura por FUSÃO)



Extrusão / Injeção / Sopro

MGgrafeno

Compósitos
Grafeno-polímeros



PRINCIPAIS GANHOS EM PROPRIEDADES

MECÂNICAS/TRIBOLÓGICAS

- ✓ Modo de elasticidade
- ✓ Resistência à fratura
- ✓ Resistência à flambagem
- ✓ Resistência ao desgaste
- ✓ Redução do coeficiente de atrito

ELÉTRICAS

- ✓ Condutividade

ELETROMAGNÉTICAS

- ✓ Blindagem

IMPERMEABILIDADE

- ✓ Barreira a oxigênio e H₂O (embalagens)

TÉRMICAS

- ✓ Condutividade e difusividade
- ✓ Estabilidade



1º dia- <https://www.youtube.com/watch?v=XUnSNaMmeMM>

2º dia- <https://www.youtube.com/watch?v=si7adrC0vJc>

3º dia- https://www.youtube.com/watch?v=_V-_PhoZVrI



Projeto
MGgrafeno

contato@mggrafeno.com.br

OBRIGADA!

