

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 884 773**

51 Int. Cl.:

**C01B 32/23** (2007.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **26.03.2018 PCT/IB2018/052041**

87 Fecha y número de publicación internacional: **04.10.2018 WO18178845**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **26.03.2018 E 18716356 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **14.07.2021 EP 3601163**

54 Título: **Un procedimiento de fabricación de óxido de grafeno reducido a partir de grafito kish**

30 Prioridad:

**31.03.2017 WO PCT/IB2017/000348**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

**13.12.2021**

73 Titular/es:

**ARCELORMITTAL (100.0%)  
24-26 Boulevard d'Avranches  
1160 Luxembourg, LU**

72 Inventor/es:

**VU, THI TAN;  
CABANAS CORRALES, MARIA y  
ALVAREZ-ALVAREZ, ABEL**

74 Agente/Representante:

**PONTI & PARTNERS, S.L.P.**

**ES 2 884 773 T3**

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

## DESCRIPCIÓN

Un procedimiento de fabricación de óxido de grafeno reducido a partir de grafito kish

- 5 **[0001]** La presente invención se refiere a un procedimiento de fabricación de óxido de grafeno reducido a partir de grafito kish. En particular, el óxido de grafeno reducido tendrá aplicaciones en industrias metálicas que incluyen acero, aluminio, acero inoxidable, cobre, hierro, aleaciones de cobre, titanio, cobalto, compuestos metálicos, industrias del níquel, por ejemplo, como recubrimiento o como reactivo de enfriamiento.
- 10 **[0002]** El grafito kish es un subproducto generado en el procedimiento de fabricación de acero, especialmente durante el procedimiento de alto horno o el procedimiento de fabricación de hierro. De hecho, el grafito kish generalmente se produce en la superficie libre del hierro fundido durante su enfriamiento. Proviene del hierro fundido a 1300-1500 °C, que se enfría a una velocidad de enfriamiento entre 0,40 °C/min y 25 °C/h cuando se transporta en el carro torpedo o a velocidades de enfriamiento más altas durante la transferencia de la cuchara. Cada año se produce  
15 un gran tonelaje de grafito kish en una planta siderúrgica.
- [0003]** Dado que el grafito kish comprende una alta cantidad de carbono, generalmente por encima del 50 % en peso, es un buen candidato para producir materiales a base de grafeno. Por lo general, los materiales a base de grafeno incluyen: grafeno, óxido de grafeno, óxido de grafeno reducido o nanografito.  
20
- [0004]** El óxido de grafeno reducido se compone de una o unas pocas capas de láminas de grafeno que contienen algunos grupos funcionales de oxígeno. Gracias a sus interesantes propiedades como una alta conductividad térmica y una alta conductividad eléctrica, el óxido de grafeno reducido, al ser hidrofóbico, tiene muchas aplicaciones como se mencionó anteriormente.  
25
- [0005]** Por lo general, el óxido de grafeno reducido se sintetiza a partir del grafito kish, siendo el producto intermedio el óxido de grafeno. El procedimiento comprende las siguientes etapas:
- la síntesis de óxido de grafeno a partir de grafito kish y
- 30 - la reducción de óxido de grafeno para obtener el óxido de grafeno reducido
- [0006]** La patente KR101109961 describe un procedimiento de fabricación de grafeno, que comprende:
- una etapa de pretratamiento de grafito kish,
- 35 - una etapa de fabricación de óxido de grafito mediante la oxidación del grafito kish pretratado con una solución ácida;
- una etapa de fabricación de óxido de grafeno mediante la exfoliación del óxido de grafito y
  - una etapa de fabricación de óxido de grafeno reducido mediante la reducción del óxido de grafeno con un agente reductor.
- 40 **[0007]** En esta patente coreana, el pretratamiento del grafito kish comprende: un procedimiento de lavado, un procedimiento de purificación utilizando una composición de pretratamiento químico y un procedimiento de separación mecánica (separación por tamaño). Después del procedimiento de purificación, el grafito kish purificado se separa por tamaño, el grafito kish que tiene un tamaño de partícula de 40 mesh o menos, es decir, 420 µm o menos, se mantiene para la fabricación de óxido de grafeno.  
45
- [0008]** Sin embargo, el pretratamiento del grafito kish comprende 2 etapas que utilizan una composición química: la etapa de lavado y el procedimiento de la etapa de purificación. En el Ejemplo del documento KR101109961, la etapa de lavado se realiza con una solución acuosa que comprende agua, ácido clorhídrico y ácido nítrico. A continuación, el procedimiento de purificación se realiza con una composición de pretratamiento que comprende un agente quelante, un eliminador de óxido de hierro, un tensioactivo, un dispersante de polímero aniónico y no iónico y agua destilada. A escala industrial, dos tratamientos químicos son difíciles de gestionar, ya que una gran cantidad de residuos químicos tienen que ser tratados y la estabilidad de dicha composición es difícil de controlar. Además, la composición de pretratamiento necesita una preparación prolongada. Por lo tanto, la productividad se ralentiza. Además, el pretratamiento del grafito kish que incluye el procedimiento de purificación usando la composición de  
50 pretratamiento no es respetuoso con el medio ambiente. Finalmente, en el Ejemplo, la reducción de óxido de grafeno en óxido de grafeno reducido es muy larga ya que se realiza durante 24 horas.  
55
- [0009]** El objeto de la invención es proporcionar un procedimiento fácil de implementar para la fabricación de óxido de grafeno reducido a partir de grafito kish de alta pureza. En particular, el objeto es proporcionar un procedimiento respetuoso con el medio ambiente para obtener óxido de grafeno reducido de buena calidad.  
60
- [0010]** Esto se logra proporcionando un procedimiento según la reivindicación 1. El procedimiento también puede comprender cualquier característica de las reivindicaciones 2 a 22, tomadas solas o en combinación.
- 65 **[0011]** Se definen los siguientes términos y expresiones:

- Óxido de grafeno significa una o unas pocas capas de grafeno que comprenden al menos el 25 % en peso de grupos funcionales de oxígeno,
- Óxido de grafeno reducido significa óxido de grafeno que se ha reducido. El óxido de grafeno reducido comprende una o unas pocas capas de grafeno que tienen menos del 25 % en peso de grupos funcionales de oxígeno,
- Grupos funcionales de oxígeno significa grupos cetona, grupos carboxilo, grupos epoxi y grupos hidroxilo y
- Una etapa de flotación significa un procedimiento para separar selectivamente el grafito kish que es material hidrofóbico de los materiales hidrofílicos.

10 **[0012]** Otras características y ventajas de la invención se harán evidentes a partir de la siguiente descripción detallada de la invención.

**[0013]** Para ilustrar la invención, se describirán diversas realizaciones y ensayos de ejemplos no limitantes, en particular, con referencia a las siguientes Figuras:

15

La Figura 1 ilustra un ejemplo de una capa de óxido de grafeno reducido según la presente invención.

La Figura 2 ilustra un ejemplo de unas pocas capas de óxido de grafeno reducido según la presente invención.

20 **[0014]** La invención se refiere a un procedimiento de fabricación de óxido de grafeno reducido a partir de grafito kish que comprende:

A. El suministro de grafito kish,

B. Una etapa de pretratamiento de dicho grafito kish que comprende las siguientes subetapas sucesivas:

25

i. Una etapa de tamizado donde el grafito kish se clasifica por tamaño de la siguiente manera:

a) Grafito Kish con un tamaño inferior a 50  $\mu\text{m}$ ,

b) Grafito kish con un tamaño superior o igual a 50  $\mu\text{m}$ , eliminándose la fracción a) de grafito kish con un tamaño inferior a 50  $\mu\text{m}$ ,

30

ii. Una etapa de flotación con la fracción b) de grafito kish que tiene un tamaño superior o igual a 50  $\mu\text{m}$ ,

iii. Una etapa de lixiviación ácida donde se añade un ácido de modo que la relación en peso (cantidad de ácido)/(cantidad de grafito kish) esté entre 0,25 y 1,0,

iv. Opcionalmente, el grafito kish se lava y seca,

35

C. Una etapa de oxidación del grafito kish pretratado obtenido después de la etapa B) para obtener óxido de grafeno y

D. Una reducción de óxido de grafeno en óxido de grafeno reducido.

40 **[0015]** Sin querer limitarse a ninguna teoría, parece que el procedimiento según la presente invención permite la producción de óxido de grafeno de buena calidad a partir de grafito kish pretratado de alta pureza. De hecho, el grafito kish obtenido después de la etapa B) tiene una pureza de al menos el 90 %. Además, la etapa de pretratamiento B) es fácil de implementar a escala industrial y es más respetuosa con el medio ambiente que los procedimientos convencionales.

45

**[0016]** Preferentemente, en la etapa A), el grafito Kish es un residuo del procedimiento de fabricación de acero. Por ejemplo, se puede encontrar en una planta de alto horno, en una planta de fabricación de hierro, en el carro torpedo y durante la transferencia de cucharas.

50 **[0017]** En la etapa B.i), la etapa de tamizado se puede realizar con una máquina de tamizado.

**[0018]** Después del tamizado, se elimina la fracción a) de grafito kish que tiene un tamaño inferior a 50  $\mu\text{m}$ . De hecho, sin querer limitarse a ninguna teoría, se cree que el grafito kish que tiene un tamaño inferior a 50  $\mu\text{m}$  contiene una cantidad muy pequeña de grafito, por ejemplo, menos del 10 %.

55

**[0019]** Preferentemente en la etapa B.ii), la etapa de flotación se realiza con un reactivo de flotación en una solución acuosa. Por ejemplo, el reactivo de flotación es un espumador seleccionado de entre: metil isobutil carbinol (MIBC), aceite de pino, poliglicoles, xilenol, tritiocarbonato de S-bencil-S'-n-butilo, tritiocarbonato de S,S'-dimetilo y tritiocarbonato de S-etil-S'-metilo. Ventajosamente, la etapa de flotación se realiza usando un dispositivo de flotación.

60

**[0020]** Preferentemente, en la etapa B.i), se elimina la fracción a) de grafito kish que tiene un tamaño inferior a 55  $\mu\text{m}$  y en la etapa B.ii), la fracción b) de grafito kish tiene un tamaño superior o igual a 55  $\mu\text{m}$ . Más preferentemente, en la etapa B.i), se elimina la fracción a) de grafito kish que tiene un tamaño inferior a 60  $\mu\text{m}$  y donde en la etapa B.ii), la fracción b) de grafito kish tiene un tamaño superior o igual a 60  $\mu\text{m}$ .

65

**[0021]** Preferentemente, en las etapas B.i) y B.ii), la fracción b) de grafito kish tiene un tamaño inferior o igual a 300 µm, eliminándose cualquier fracción de grafito kish que tenga un tamaño superior a 300 µm antes de la etapa B.ii).

5 **[0022]** Más preferentemente en las etapas B.i) y B.ii), la fracción b) de grafito kish tiene un tamaño inferior o igual a 275 µm, eliminándose cualquier fracción de grafito kish que tenga un tamaño superior a 275 µm antes de la etapa B.ii).

10 **[0023]** Ventajosamente, en las etapas B.i) y B.ii), la fracción b) de grafito kish tiene un tamaño inferior o igual a 250 µm, eliminándose cualquier fracción de grafito kish que tenga un tamaño superior a 250 µm antes de la etapa B.ii).

15 **[0024]** En la etapa B.iii), la relación en peso (cantidad de ácido)/(cantidad de grafito kish) está entre 0,25 y 1,0, ventajosamente entre 0,25 y 0,9, más preferentemente entre 0,25 y 0,8. Por ejemplo, la relación (cantidad de ácido)/(cantidad de grafito kish) en peso está entre 0,4 y 1,0, entre 0,4 y 0,9 o entre 0,4 y 1. De hecho, sin querer limitarse a ninguna teoría, parece que si la relación (cantidad de ácido)/(cantidad de grafito kish) está por debajo del intervalo de la presente invención, existe el riesgo de que el grafito kish comprenda muchas impurezas. Además, se cree que si la relación (cantidad de ácido)/(cantidad de grafito kish) está por encima del intervalo de la presente invención, existe el riesgo de que se genere una gran cantidad de residuos químicos.

20 **[0025]** Preferentemente, en la etapa B.iii), el ácido se selecciona entre los siguientes elementos: ácido clorhídrico, ácido fosfórico, ácido sulfúrico, ácido nítrico o una mezcla de los mismos.

25 **[0026]** El grafito kish pretratado obtenido después de la etapa B) del procedimiento según la presente invención tiene un tamaño superior o igual a 50 µm. El grafito kish pretratado tiene una alta pureza, es decir, al menos del 90 %. Además, se mejora el grado de cristalinidad en comparación con los procedimientos convencionales, lo que permite mayores conductividades térmicas y eléctricas y, por lo tanto, mayor calidad.

**[0027]** Preferentemente, la etapa C) comprende las siguientes subetapas:

30 i. La preparación de una mezcla que comprende el grafito kish pretratado, un ácido y opcionalmente nitrato de sodio, manteniéndose la mezcla a una temperatura inferior a 5 °C,

ii. La adición de un agente oxidante en la mezcla obtenida en la etapa C.i),

35 iii. Después de alcanzar el nivel objetivo de oxidación, la adición de un elemento para detener la reacción de oxidación,

iv. Opcionalmente, la separación del óxido de grafeno de la mezcla obtenida en la etapa C.iii),

40 v. Opcionalmente, el lavado del óxido de grafeno,

vi. Opcionalmente, el secado del óxido de grafeno y

vii. La exfoliación del óxido de grafeno.

45 **[0028]** Preferentemente en la etapa C.i), el ácido se selecciona entre los siguientes elementos: ácido clorhídrico, ácido fosfórico, ácido sulfúrico, ácido nítrico o una mezcla de los mismos. En una realización preferida de la invención, la mezcla comprende el grafito kish pretratado, ácido sulfúrico y nitrato de sodio. En otra realización preferida de la invención, la mezcla comprende el grafito kish pretratado, ácido sulfúrico y ácido fosfórico.

50 **[0029]** Preferentemente en la etapa C.ii), el agente oxidante se elige entre: permanganato de sodio (KMnO<sub>4</sub>), H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, O<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub>, H<sub>2</sub>SO<sub>5</sub>, KNO<sub>3</sub>, NaClO o una mezcla de los mismos. En una realización preferida de la invención, el agente oxidante es permanganato de sodio.

55 **[0030]** A continuación, ventajosamente en la etapa C.iii), el elemento utilizado para detener la reacción de oxidación se elige entre: un ácido, agua no desionizada, agua desionizada, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> o una mezcla de los mismos.

60 **[0031]** En una realización preferida de la invención, cuando se utilizan al menos dos elementos para detener la reacción, se utilizan sucesiva o simultáneamente. Preferentemente, se utiliza agua desionizada para detener la reacción y, a continuación, se utiliza H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> para eliminar el resto del agente oxidante. En otra realización preferida de la invención, se utiliza ácido clorhídrico para detener la reacción y, a continuación, se utiliza H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> para eliminar el resto del agente oxidante. En otra realización preferida de la invención, se utiliza H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> para detener la reacción y eliminar el resto del agente oxidante mediante la siguiente reacción:

65 
$$2\text{KMnO}_4 + \text{H}_2\text{O}_2 + 3\text{H}_2\text{SO}_4 = 2\text{MnSO}_4 + \text{O}_2 + \text{K}_2\text{SO}_4 + 4\text{H}_2\text{O}$$

- [0032]** Sin querer limitarse a ninguna teoría, parece que cuando el elemento para detener la reacción se añade a la mezcla, existe el riesgo de que esta adición sea demasiado exotérmica, lo que resulta en una explosión o salpicaduras. Por lo tanto, preferentemente en la etapa C.iii), el elemento utilizado para detener la reacción se añade lentamente a la mezcla obtenida en la etapa C.ii). Más preferentemente, la mezcla obtenida en la etapa C.ii) se bombea gradualmente en el elemento utilizado para detener la reacción de oxidación. Por ejemplo, la mezcla obtenida en la etapa C.ii) se bombea gradualmente en agua desionizada para detener la reacción.
- [0033]** Opcionalmente en la etapa C.iv), el óxido de grafito se separa de la mezcla obtenida en la etapa C.iii). Preferentemente, el óxido de grafito se separa mediante centrifugación, decantación o filtración.
- [0034]** Opcionalmente en la etapa C.v), el óxido de grafito se lava. Por ejemplo, el óxido de grafito se lava con un elemento elegido de entre: agua desionizada, agua no desionizada, un ácido o una mezcla de los mismos. Por ejemplo, el ácido se selecciona entre los siguientes elementos: ácido clorhídrico, ácido fosfórico, ácido sulfúrico, ácido nítrico o una mezcla de los mismos.
- [0035]** En una realización preferida de la invención, las etapas C.iv) y C.v) se realizan sucesivamente, es decir, la etapa C.iv) seguida de la etapa C.v). En otra realización preferida de la invención, las etapas C.v) se realizan antes de C.iv).
- [0036]** Por ejemplo, las etapas C.iv) y C.v) se realizan al menos dos veces independientemente entre sí.
- [0037]** Opcionalmente en la etapa C.vi), el óxido de grafito se seca, por ejemplo, con aire o a alta temperatura en la condición de vacío.
- [0038]** Preferentemente en la etapa C.vii), la exfoliación se realiza mediante el uso de ultrasonido o exfoliación térmica. Preferentemente, la mezcla obtenida en la etapa C.iii) se exfolia en una o unas pocas capas de óxido de grafito.
- [0039]** Después de la etapa C), se obtiene óxido de grafito que tiene un tamaño lateral medio entre 5 y 50  $\mu\text{m}$ , preferentemente entre 10 y 40  $\mu\text{m}$  y más preferentemente entre 20 y 35  $\mu\text{m}$  que comprende al menos una lámina de capa.
- [0040]** A continuación, preferentemente, en la etapa D), el óxido de grafito se reduce parcial o completamente para obtener un óxido de grafito reducido que tiene del 0,4 % al 25 % en peso, más preferentemente del 1 al 20 % de grupos oxígeno.
- [0041]** Preferentemente, la etapa D) comprende las siguientes subetapas:
- i. La reducción de óxido de grafito con un agente reductor,
  - ii. La agitación de la mezcla obtenida en la etapa D.i),
  - iii. Opcionalmente, el lavado del óxido de grafito reducido y
  - iv. Opcionalmente, el secado del óxido de grafito reducido.
- [0042]** En la etapa D.i), preferentemente, el agente reductor se selecciona entre: ácido ascórbico, urea o hidrato de hidracina. Más preferentemente, el agente reductor es ácido ascórbico ya que el ácido ascórbico es más respetuoso con el medio ambiente.
- [0043]** Ventajosamente, en la etapa D.ii), la mezcla se mantiene a una temperatura entre 50 y 120 °C, más preferentemente entre 60 y 95 °C y ventajosamente entre 80 y 95 °C. Preferentemente, la agitación se realiza durante menos de 24 horas, más preferentemente durante menos de 15 horas y ventajosamente durante 1 a 10 horas.
- [0044]** Al aplicar el procedimiento según la presente invención, se obtiene el óxido de grafito reducido que tiene un tamaño lateral medio entre 5 y 50  $\mu\text{m}$ , preferentemente entre 10 y 40  $\mu\text{m}$  y más preferentemente entre 20 y 35  $\mu\text{m}$  que comprende al menos una lámina de capa.
- [0045]** La Figura 1 ilustra un ejemplo de una capa de óxido de grafito reducido según la presente invención. El tamaño lateral significa la longitud más alta de la capa a través del eje X, el espesor significa la altura de la capa a través del eje Z y el ancho de la nanoplaqueta se ilustra a través del eje Y.
- [0046]** La Figura 2 ilustra un ejemplo de unas pocas capas de óxido de grafito reducido según la presente invención. El tamaño lateral significa la longitud más alta de la capa a través del eje X, el espesor significa la altura de la capa a través del eje Z y el ancho de la nanoplaqueta se ilustra a través del eje Y.
- [0047]** El óxido de grafito reducido obtenido tiene buena calidad ya que se produce a partir del grafito kish

pretratado de la presente invención. Además, el óxido de grafeno reducido es hidrofóbico, estable a alta temperatura, debido a la pérdida de la mayoría de las funcionalidades de oxígeno, alta conductividad térmica y eléctrica.

5 **[0048]** Preferentemente, el óxido de grafeno reducido obtenido se deposita en acero de sustrato metálico para mejorar algunas propiedades tales como la resistencia a la corrosión de un sustrato metálico.

10 **[0049]** En otra realización preferida de la invención, el óxido de grafeno reducido obtenido se utiliza como reactivo de enfriamiento. De hecho, se puede añadir óxido de grafeno a un fluido de enfriamiento. Preferentemente, el fluido de enfriamiento se puede elegir de entre: agua, etilenglicol, etanol, aceite, metanol, silicona, propilenglicol, compuestos aromáticos alquilados, Ga líquido, In líquido, Sn líquido, formiato de potasio y una mezcla de los mismos. En esta realización, el fluido de enfriamiento se puede utilizar para enfriar un sustrato metálico. Por ejemplo, el sustrato metálico se selecciona de entre: aluminio, acero inoxidable, cobre, hierro, aleaciones de cobre, titanio, cobalto, compuestos metálicos, níquel.

15 **[0050]** La invención se explicará ahora en ensayos realizados únicamente con fines informativos. No son limitantes.

Ejemplos:

20 **[0051]** Los Ensayos 1 y 2 se prepararon proporcionando grafito kish de una planta siderúrgica. A continuación, el grafito kish se tamizó para clasificarse por tamaño de la siguiente manera:

a) Grafito kish con un tamaño inferior a  $<63 \mu\text{m}$  y

25 b) Grafito kish con un tamaño superior o igual a  $63 \mu\text{m}$ .

Se eliminó la fracción a) de grafito kish que tiene un tamaño inferior a  $63 \mu\text{m}$ .

30 **[0052]** Para el Ensayo 1, se realizó una etapa de flotación con la fracción b) de grafito kish que tiene un tamaño superior o igual a  $63 \mu\text{m}$ . La etapa de flotación se realizó con una máquina de flotación Humboldt Wedag con MIBC como espumador. Se aplicaron las siguientes condiciones:

- Volumen celular (l): 2,
- Velocidad del rotor (rpm): 2000,
- 35 - Concentración de sólidos (%): 5-10,
- Espumador, tipo: MIBC,
- Espumador, adición (g/T): 40,
- Tiempo(s) de acondicionamiento: 10 y
- Condiciones del agua: pH natural, temperatura ambiente.

40 **[0053]** A continuación, los Ensayos 1 y 2 se lixiviaron con el ácido clorhídrico en solución acuosa. A continuación, los ensayos se lavaron con agua desionizada y se secó en el aire a  $90 \text{ }^\circ\text{C}$ .

45 **[0054]** Después, los Ensayos 1 y 2 se mezclaron con nitrato de sodio y ácido sulfúrico en un baño de hielo. Se añadió lentamente permanganato de potasio a los Ensayos 1 y 2. A continuación, las mezclas se transfirieron al baño de agua y se mantuvieron a  $35 \text{ }^\circ\text{C}$  durante 3 h para oxidar el grafito kish.

50 **[0055]** Después de 3 horas, los Ensayos se bombearon gradualmente en agua desionizada. La temperatura de las mezclas fue de  $70 \text{ }^\circ\text{C}$ .

**[0056]** Después de detener la reacción de oxidación, se retiró el calor y se añadieron alrededor de 10-15 mL de  $\text{H}_2\text{O}_2$  en solución acuosa hasta que no hubo producción de gas y las mezclas se agitaron 10 minutos para eliminar el resto de  $\text{H}_2\text{O}_2$ .

55 **[0057]** A continuación, los Ensayos se exfoliaron usando ultrasonido para obtener una o dos capas de óxido de grafeno. El óxido de grafeno de los Ensayos 1 y 2 se separaron de la mezcla por centrifugación, se lavó con agua y se secó con aire.

60 **[0058]** Se mezcló ácido L-ascórbico con una solución acuosa de los Ensayos 1 y 2. Las mezclas de reacción se agitaron a  $90 \text{ }^\circ\text{C}$  durante 3 horas para reducir las láminas de óxido de grafeno.

**[0059]** A continuación, los Ensayos 1 y 2 se lavaron y secaron para obtener polvo de óxido de grafeno reducido.

65 **[0060]** El Ensayo 3 es el Ejemplo descrito preparado según el procedimiento de la patente coreana KR101109961.

La Tabla 1 muestra los resultados obtenidos con los Ensayos 1 a 3.

Procedimiento		Ensayo 1*	Ensayo 2	Ensayo 4 (KR101109961)	
Origen del grafito kish		Planta siderúrgica	Planta siderúrgica	Subproducto de la acería	
Pretratamiento del grafito Kish	Etapas de tamizado	Realizada, grafito kish con un tamaño superior o igual a 63 µm conservado	Realizada, grafito kish con un tamaño superior o igual a 63 µm conservado	Etapas de lavado	Realizada con una solución de HCl y HNO <sub>3</sub> en agua
	Etapas de flotación	Realizada	No realizada	Procedimiento de purificación usando una etapa de composición de pretratamiento	Realizado con una solución de pretratamiento que comprende sal de EDTA, Na <sub>2</sub> SO <sub>3</sub> , tensioactivo, dispersante de polímero aniónico y no iónico y agua destilada
	Etapas de lixiviación ácida	Realizada con HCl, la relación (la cantidad de ácido)/(cantidad de grafito kish) en peso es de 0,78	Realizada con HCl, la relación (la cantidad de ácido)/(cantidad de grafito kish) en peso es de 1,26	Etapas de separación mecánica	Realizada, grafito kish con un tamaño inferior o igual a 40 mallas, es decir, 420 µm, conservado
Pureza de grafito kish pretratado		95,5 %	74,9 %	Al menos el 90 %	
Etapas de oxidación	preparación de la mezcla	Realizada con H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> y NaNO <sub>3</sub>	Realizada con H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> y NaNO <sub>3</sub>	Realizada con H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> y NaNO <sub>3</sub>	
	Adición de un agente oxidante	KMnO <sub>4</sub>	KMnO <sub>4</sub>	KMnO <sub>4</sub>	
	Elemento para detener la reacción	Agua seguida de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	Agua seguida de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	Agua seguida de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	
	Exfoliación	Ultrasonido	Ultrasonido	Ultrasonido	
Óxido de grafeno		Óxido de grafeno con un tamaño lateral medio de 20 a 35 µm con una pureza del 99,5 %	Óxido de grafeno con un tamaño lateral medio de 20 a 35 µm con una pureza del 99,0 %	Óxido de grafeno con un tamaño medio entre 12 y 20,5 µm y un espesor medio entre 5 y 120 nm	
Etapas de reducción		Realizada con ácido ascórbico durante 3 horas	Realizada con ácido ascórbico durante 3 horas	Realizada con hidracina (N <sub>2</sub> H <sub>2</sub> ) durante 24 horas	
Óxido de grafeno reducido		Óxido de grafeno reducido con un tamaño lateral medio de 20 a 30 µm con una pureza del 99,5 % y un espesor medio de 1-6 nm	Óxido de grafeno reducido con un tamaño lateral medio de 20 a 30 µm con una pureza del 99,0 % y un espesor medio de 1-6 nm	Óxido de grafeno reducido con un tamaño medio entre 12-25 µm y un espesor medio de 2-120 nm	
* según la presente invención					

[0061] El grafito kish pretratado obtenido con el Ensayo 1, es decir, mediante la aplicación del procedimiento

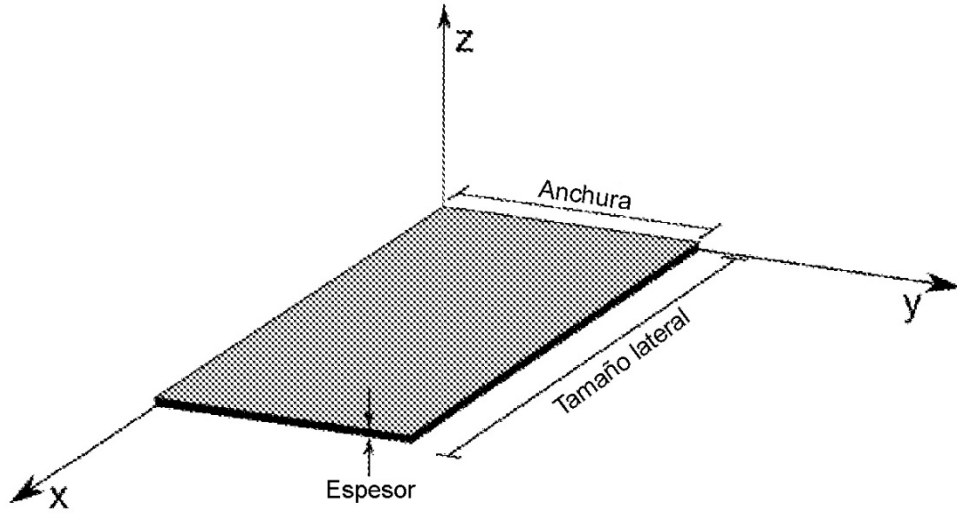
según la presente invención, tiene una pureza mayor en comparación con los Ensayos 2 y 3. Además, el procedimiento del Ensayo 1 es más respetuoso con el medio ambiente que el procedimiento utilizado para el Ensayo 3. Finalmente, el óxido de grafeno reducido obtenido con el Ensayo 1 tiene una alta pureza y alta calidad.

**REIVINDICACIONES**

1. Procedimiento de fabricación de óxido de grafeno reducido a partir de grafito kish que comprende:
  - 5 A. El suministro de grafito kish,
  - B. Una etapa de pretratamiento de dicho grafito kish que comprende las siguientes subetapas sucesivas:
    - i. Una etapa de tamizado donde el grafito kish se clasifica por tamaño de la siguiente manera:
      - 10 a) Grafito Kish con un tamaño inferior a 50  $\mu\text{m}$ ,
      - b) Grafito kish con un tamaño superior o igual a 50  $\mu\text{m}$ , eliminándose la fracción a) de grafito kish con un tamaño inferior a 50  $\mu\text{m}$ ,
    - 15 ii. Una etapa de flotación con la fracción b) de grafito kish que tiene un tamaño superior o igual a 50  $\mu\text{m}$ ,
    - iii. Una etapa de lixiviación ácida donde se añade un ácido de modo que la relación en peso (cantidad de ácido)/(cantidad de grafito kish) esté entre 0,25 y 1,0,
    - iv. Opcionalmente, el grafito kish se lava y seca,
  - 20 C. Una etapa de oxidación del grafito kish pretratado obtenido después de la etapa B) para obtener óxido de grafeno y
  - D. Una reducción de óxido de grafeno en óxido de grafeno reducido.
2. Procedimiento según la reivindicación 1, donde en la etapa B.i), se elimina la fracción a) de grafito kish que tiene un tamaño inferior a 55  $\mu\text{m}$  y en la etapa B.ii), la fracción b) de grafito kish tiene un tamaño superior o igual a 55  $\mu\text{m}$ .
3. Procedimiento según la reivindicación 2, donde en la etapa B.i), se elimina la fracción a) de grafito kish que tiene un tamaño inferior a 60  $\mu\text{m}$  y donde en la etapa B.ii), la fracción b) de grafito kish tiene un tamaño superior o igual a 60  $\mu\text{m}$ .
- 30 4. Procedimiento según la reivindicación 3 donde en las etapas B.i) y B.ii) la fracción b) de grafito kish tiene un tamaño inferior o igual a 300  $\mu\text{m}$ , eliminándose cualquier fracción de grafito kish que tenga un tamaño superior a 300  $\mu\text{m}$  antes de la etapa B.ii).
- 35 5. Procedimiento según la reivindicación 4 donde en las etapas B.i) y B.ii) la fracción b) de grafito kish tiene un tamaño inferior o igual a 275  $\mu\text{m}$ , eliminándose cualquier fracción de grafito kish que tenga un tamaño superior a 275  $\mu\text{m}$  antes de la etapa B.ii).
6. Procedimiento según la reivindicación 5, donde en las etapas en las etapas B.i) y B.ii), la fracción b) de grafito kish tiene un tamaño inferior o igual a 250  $\mu\text{m}$ , eliminándose cualquier fracción de grafito kish que tenga un tamaño superior a 250  $\mu\text{m}$  antes de la etapa B.ii).
- 40 7. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, donde en la etapa B.iii), la relación de cantidad de ácido/cantidad de grafito kish en peso está entre 0,25 y 0,9.
- 45 8. Procedimiento según la reivindicación 7, donde en la etapa B.iii), la relación de cantidad de ácido/cantidad de grafito kish en peso está entre 0,25 y 0,8.
9. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, donde en la etapa B.iii), el ácido se selecciona entre los siguientes elementos: ácido clorhídrico, ácido fosfórico, ácido sulfúrico, ácido nítrico o una mezcla de los mismos.
- 50 10. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, donde la etapa C) comprende las siguientes subetapas:
  - 55 i. La preparación de una mezcla que comprende el grafito kish pretratado, un ácido y opcionalmente nitrato de sodio, manteniéndose la mezcla a una temperatura inferior a 5  $^{\circ}\text{C}$ ,
  - ii. La adición de un agente oxidante en la mezcla obtenida en la etapa C.i),
  - iii. Después de alcanzar el nivel objetivo de oxidación, la adición de un elemento para detener la reacción de oxidación,
  - 60 iv. Opcionalmente, la separación del óxido de grafeno de la mezcla obtenida en la etapa C.iii),
  - v. Opcionalmente, el lavado del óxido de grafeno,
  - vi. Opcionalmente, el secado del óxido de grafeno y
  - vii. La exfoliación del óxido de grafeno.

11. Procedimiento según la reivindicación 10, donde en la etapa C.ii), el agente oxidante se elige entre: permanganato de sodio,  $H_2O_2$ ,  $O_3$ ,  $H_2S_2O_8$ ,  $H_2SO_5$ ,  $KNO_3$ ,  $NaClO$  o una mezcla de los mismos.
12. Procedimiento según la reivindicación 10 u 11, donde en la etapa C.iii), el elemento utilizado para detener la reacción de oxidación se elige entre: un ácido, agua no desionizada, agua desionizada,  $H_2O_2$  o una mezcla de los mismos.
13. Procedimiento según la reivindicación 12, donde cuando se eligen al menos dos elementos para detener la reacción, se utilizan sucesiva o simultáneamente.
14. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 10 a 13, donde en la etapa C.iii), la mezcla obtenida en la etapa C.ii) se bombea gradualmente en el elemento utilizado para detener la reacción de oxidación.
15. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 10 a 14, donde en la etapa C.vii), la exfoliación se realiza mediante el uso de ultrasonido o exfoliación térmica.
16. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 10 a 15, donde en la etapa C.iv), el óxido de grafeno se separa mediante centrifugación, decantación o filtración.
17. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 10 a 16, donde las etapas C.iv) y C.v) se realizan al menos dos veces independientemente entre sí.
18. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 10 a 17, donde en la etapa C.i), el ácido se selecciona entre los siguientes elementos: ácido clorhídrico, ácido fosfórico, ácido sulfúrico, ácido nítrico o una mezcla de los mismos.
19. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 18, donde la etapa D) comprende las siguientes subetapas:
- i. La reducción de óxido de grafeno a óxido de grafeno reducido con un agente reductor,
  - ii. La agitación de la mezcla obtenida en la etapa D.i),
  - iii. Opcionalmente, el lavado del óxido de grafeno reducido y
  - iv. Opcionalmente, el secado del óxido de grafeno reducido.
20. Procedimiento según la reivindicación 19, donde en la etapa D.i), el ácido se elige entre: ácido ascórbico, urea o hidrato de hidracina.
21. Procedimiento según la reivindicación 19 o 20, donde en la etapa D.ii), la mezcla se mantiene a una temperatura entre 50 y 120 °C.
22. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 18 a 21, donde en la etapa D.ii), la agitación se realiza durante menos de 24 horas.

**Figura 1**



**Figura 2**

