

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 928 754**

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/IB2018/052038**

87 Fecha y número de publicación internacional: **04.10.2018 WO18178842**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **26.03.2018 E 18716355 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **14.09.2022 EP 3601162**

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

30 Prioridad:

**31.03.2017 WO PCT/IB2017/000350**

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

**22.11.2022**

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 2 928 754 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 a partir de grafito Kish

- 5 **[0001]** La presente invención se refiere a un procedimiento de fabricación de óxido de grafeno a partir de grafito Kish. En particular, el óxido de grafeno tendrá aplicaciones en industrias metálicas que incluyen acero, aluminio, acero inoxidable, cobre, hierro, aleaciones de cobre, titanio, cobalto, materiales 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 un gran tonelaje de grafito Kish en una planta siderúrgica.
- 15 **[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 se compone de una o unas pocas capas de láminas de grafeno que contienen grupos funcionales de oxígeno. Gracias a sus interesantes propiedades como una alta conductividad térmica y una alta conductividad eléctrica, el óxido de grafeno tiene muchas aplicaciones como se mencionó anteriormente. Además, la presencia de grupos funcionales de oxígeno lo hace hidrófilo y, por lo tanto, puede dispersarse fácilmente en agua.
- 25 **[0005]** Normalmente, el óxido de grafeno se sintetiza en función del procedimiento de Hummer que comprende las siguientes etapas:
- 30 - la creación de una mezcla de grafito Kish, nitrato de sodio y ácido sulfúrico,  
 - la adición de permanganato de sodio como agente oxidante para oxidar el grafito en óxido de grafito y  
 - la exfoliación mecánica del óxido de grafito en una monocapa o en unas pocas capas de óxido de grafeno.
- [0006]** La patente KR101109961 describe un procedimiento de fabricación de grafeno, que comprende:
- 35 - una etapa de pretratamiento de grafito Kish,  
 - 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 malla 40 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 se debe tratar una gran cantidad de residuos químicos 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.
- 50 Finalmente, el pretratamiento del grafito Kish que incluye el procedimiento de purificación usando la composición de pretratamiento no es respetuoso con el medio ambiente.
- 55 **[0009]** La patente KR10-1382964 describe un procedimiento de separación de grafito Kish que comprende las siguientes etapas:
- 60 - una etapa de clasificación y selección para clasificar los subproductos del procedimiento de fabricación de acero y separar muestras que contienen grafito Kish que tienen un intervalo predeterminado de tamaños de partícula;  
 - una etapa de selección por flotación para hacer que las muestras que contienen grafito Kish estén en una solución acuosa y separar las muestras de grafito Kish que flotan en la parte superior de la solución acuosa;
- 65 - una etapa de trituración para triturar la muestra de grafito Kish por separado para eliminar las partículas de hierro y

óxido de hierro en la muestra; y

- una etapa de separación y recolección para separar y recolectar la muestra de grafito Kish triturada de las partículas de hierro y óxido de hierro.

5 **[0010]** Sin embargo, al realizar la etapa de trituración, que es un procedimiento mecánico o físico, existe el riesgo de dañar las capas de grafito Kish y, por lo tanto, la calidad del óxido de grafeno. Además, en los Ejemplos, la pureza del grafito Kish es de máximo el 90 %. Finalmente, en esta patente, se realiza una etapa de oxidación en el grafito Kish pretratado usando un ácido fuerte concentrado. De hecho, en los Ejemplos, la etapa de oxidación se realiza con ácido sulfúrico o ácido sulfúrico humeante que tiene una concentración de alrededor del 100 %. La etapa de oxidación es muy peligrosa para los seres humanos y difícil de gestionar a escala industrial.

15 **[0011]** También es conocido a través del documento WO2017027731 un procedimiento de producción de óxido de grafito, óxido de grafeno y grafeno a partir de mineral de grafito que comprende las etapas del procedimiento de molienda ultrafina del grafito mineral hasta un tamaño inferior a 150  $\mu\text{m}$ , preferentemente 100-150  $\mu\text{m}$ , purificación por flotación del grafito mineral en agua bidestilada a una temperatura de 90 °C y transformación oxidativa de grafito en óxido de grafito.

20 **[0012]** El objeto de la invención es proporcionar un procedimiento fácil de implementar para la fabricación de óxido de grafeno 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 de buena calidad.

**[0013]** Esto se logra proporcionando un procedimiento según la reivindicación 1. El procedimiento también puede comprender cualquier característica de las reivindicaciones 2 a 18, tomadas solas o en combinación.

25 **[0014]** 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,

- Grupos funcionales de oxígeno significa grupos cetona, grupos carboxilo, grupos epoxi y grupos hidroxilo y

30 - Una etapa de flotación significa un procedimiento para separar selectivamente el grafito Kish que es material hidrofóbico de los materiales hidrofílicos.

35 **[0015]** Otras características y ventajas de la invención se harán evidentes a partir de la siguiente descripción detallada de la invención.

**[0016]** Para ilustrar la invención, se describirán diversas realizaciones y ensayos de ejemplos no limitantes, en particular, con referencia a las siguientes Figuras:

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

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

**[0017]** La invención se refiere a un procedimiento de fabricación de óxido de grafeno a partir de grafito Kish que comprende:

45 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:

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

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

55 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 se seca, y

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

**[0018]** 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.

**[0019]** 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  
5 torpedeo y durante la transferencia de cucharas.

**[0020]** En la etapa B.i), la etapa de tamizado se puede realizar con una máquina de tamizado.

**[0021]** Después del tamizado, se elimina la fracción a) de grafito Kish que tiene un tamaño inferior a 50 µm. De  
10 hecho, sin querer limitarse a ninguna teoría, se cree que el grafito Kish que tiene un tamaño inferior a 50 µm contiene una cantidad muy pequeña de grafito, por ejemplo, menos del 10 %.

**[0022]** Preferentemente en la etapa B.ii), la etapa de flotación se realiza con un reactivo de flotación en una  
15 solución acuosa. Por ejemplo, el reactivo de flotación es un espumador seleccionado de entre: metil isobutil carbinol (MIBC), aceite de pino, poliglicoles, xilenol, tritocarbonato de S-bencil-S'-n-butilo, tritocarbonato de S,S'-dimetilo y tritocarbonato de S-etil-S'-metilo. Ventajosamente, la etapa de flotación se realiza usando un dispositivo de flotación.

**[0023]** Preferentemente, en la etapa B.i), se elimina la fracción a) de grafito Kish que tiene un tamaño inferior  
20 a 55 µm y en la etapa B.ii), la fracción b) de grafito Kish tiene un tamaño superior o igual a 55 µm. Más preferentemente, en la etapa B.i), se elimina la fracción a) de grafito Kish que tiene un tamaño inferior a 60 µm y donde en la etapa B.ii), la fracción b) de grafito Kish tiene un tamaño superior o igual a 60 µm.

**[0024]** Preferentemente, en las etapas B.i) y B.ii), la fracción b) de grafito Kish tiene un tamaño inferior o igual  
25 a 300 µm, eliminándose cualquier fracción de grafito Kish que tenga un tamaño superior a 300 µm antes de la etapa B.ii).

**[0025]** Más preferentemente en las etapas B.i) y B.ii), la fracción b) de grafito Kish tiene un tamaño inferior o  
30 igual a 275 µm, eliminándose cualquier fracción de grafito Kish que tenga un tamaño superior a 275 µm antes de la etapa B.ii).

**[0026]** 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).

**[0027]** En la etapa B.iii), la relación en peso (cantidad de ácido)/(cantidad de grafito Kish) está entre 0,25 y 1,0,  
35 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  
40 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.

**[0028]** Preferentemente, en la etapa B.iii), el ácido se selecciona entre los siguientes elementos: ácido  
45 clorhídrico, ácido fosfórico, ácido sulfúrico, ácido nítrico o una mezcla de los mismos.

**[0029]** El grafito Kish pretratado obtenido después de la etapa B) del procedimiento según la presente invención  
50 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.

**[0030]** Preferentemente, la etapa C) comprende las siguientes subetapas:

- 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,
- 55 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,
- 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,
- 60 vi. Opcionalmente, el secado del óxido de grafeno y
- vii. La exfoliación del óxido de grafeno.

**[0031]** Preferentemente en la etapa C.i), el ácido se selecciona entre los siguientes elementos: ácido  
65 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.

**[0032]** 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.

**[0033]** 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.

**[0034]** 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:



**[0035]** 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.

**[0036]** 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 grafeno se separa mediante centrifugación, decantación o filtración.

**[0037]** Opcionalmente en la etapa C.v), el óxido de grafito se lava. Por ejemplo, el óxido de grafeno 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.

**[0038]** 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).

**[0039]** Por ejemplo, las etapas C.iv) y C.v) se realizan al menos dos veces independientemente entre sí.

**[0040]** 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.

**[0041]** 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 grafeno.

**[0042]** Al aplicar el procedimiento según la presente invención, se obtiene el óxido de grafeno que tiene un tamaño lateral medio entre 5 y 50 μm, preferentemente entre 10 y 40 μm y más preferentemente entre 20 y 35 μm que comprende al menos una lámina de capa.

**[0043]** La Figura 1 ilustra un ejemplo de una capa de óxido de grafeno 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.

**[0044]** La Figura 2 ilustra un ejemplo de unas pocas capas de óxido de grafeno 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.

**[0045]** El óxido de grafeno obtenido tiene buena calidad ya que se produce a partir del grafito Kish pretratado de la presente invención. Además, el óxido de grafeno que tiene una gran área superficial específica de 500 m<sup>2</sup>g<sup>-1</sup>, es fácilmente dispersable en agua y otros disolventes orgánicos debido a la presencia de las funcionalidades de oxígeno.

**[0046]** Preferentemente, el óxido de grafeno se deposita en acero de sustrato metálico para mejorar algunas propiedades tales como la resistencia a la corrosión de un sustrato metálico.

**[0047]** En otra realización preferida de la invención, el óxido de grafeno 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.

**[0048]** Por ejemplo, el sustrato metálico se selecciona de entre: aluminio, acero inoxidable, cobre, hierro, aleaciones de cobre, titanio, cobalto, compuestos metálicos, níquel.

10 **[0049]** La invención se explicará ahora en ensayos realizados únicamente con fines informativos. No son limitantes.

Ejemplos:

15 **[0050]** 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 que tiene un tamaño inferior a  $< 63 \mu\text{m}$  y
- b) Grafito Kish que tiene un tamaño superior o igual a  $63 \mu\text{m}$ .

20

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

**[0051]** 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:

25

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

35 **[0052]** A continuación, los Ensayos 1 y 2 se lixiviaron con el ácido clorhídrico en solución acuosa. Los ensayos se lavaron a continuación con agua desionizada y se secaron con aire a  $90 \text{ }^\circ\text{C}$ .

**[0053]** 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.

40

**[0054]** Después de 3 horas, los Ensayos se bombearon gradualmente en agua desionizada. La temperatura de las mezclas fue de  $70 \text{ }^\circ\text{C}$ .

45 **[0055]** 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  $\text{H}_2\text{O}_2$ .

**[0056]** A continuación, los Ensayos se exfoliaron usando ultrasonido para obtener una o dos capas de óxido de grafeno.

50

**[0057]** Finalmente, el óxido de grafeno de los Ensayos 1 y 2 se separó de la mezcla por centrifugación, se lavó con agua y se secó con aire.

55 **[0058]** El Ensayo 3 es el Ejemplo 3 preparado según el procedimiento de la patente coreana KR101382964.

**[0059]** El Ensayo 4 es el Ejemplo descrito preparado según el procedimiento de la patente coreana KR101109961.

60 **[0060]** 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 4. Finalmente, el óxido de grafeno obtenido con el Ensayo 1 tiene una alta pureza y alta calidad.

65

La Tabla 1 muestra los resultados obtenidos con los Ensayos 1 a 4.

Procedimiento		Ensayo 1*	Ensayo 2	Ensayo 3 (KR101382964)	Ensayo 4 (KR101109961)
Origen del grafito Kish		Planta siderúrgica	Planta siderúrgica	Procedimiento siderúrgico	Subproducto de acería
Pretratamiento del grafito Kish	Etapa de tamizado	Realizada, grafito Kish que tiene un tamaño superior o igual a 63 µm conservado	Realizada, grafito Kish que tiene un tamaño superior o igual a 63 µm conservado	Realizada, grafito Kish que tiene un tamaño de partícula medio entre 0,15 mm y 2 mm	Realizada con una solución de HCl y HNO <sub>3</sub> en agua
	Etapa de flotación	Realizada	No realizada	Realizada	Procedimiento de purificación usando una etapa de composición de pretratamiento
	Etapa de lixiviación ácida	Realizada con HCl, la relación en peso (la cantidad de ácido)/(cantidad de grafito Kish) es de 0,78	Realizada con HCl, la relación en peso (la cantidad de ácido)/(cantidad de grafito Kish) es de 1,26	Realizada usando molino de bolas y un imán	Realizada, grafito Kish que tiene un tamaño inferior o igual a malla 40, es decir, 420 µm, conservado
Pureza de grafito Kish pretratado		95 %	74,9 %	90 %	Al menos el 90 %
Etapa de preparación de la oxidación		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 ácido sulfúrico (104 %)	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>

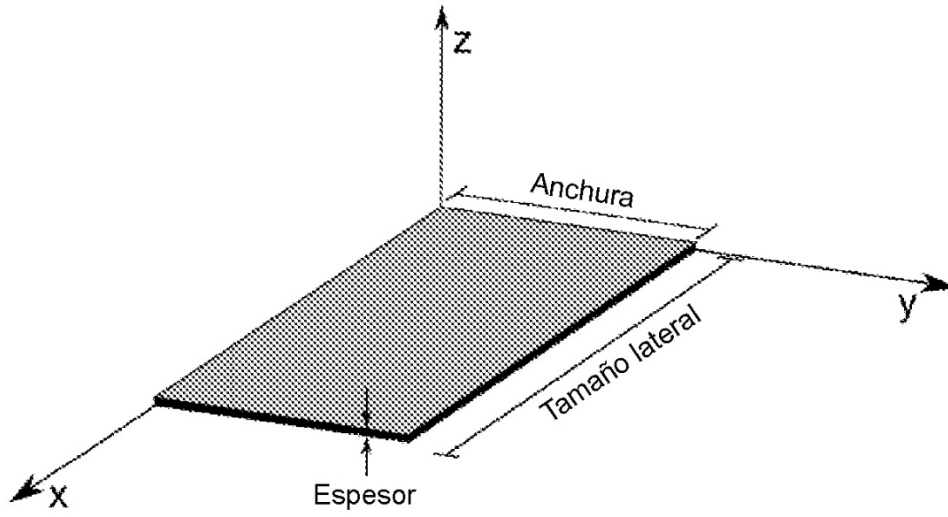
	Elemento para detener la reacción	Agua seguida de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	Agua seguida de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	Agua seguida de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>
	Exfoliación	Ultrasonido	Ultrasonido	Ultrasonido
	Producto obtenido	Óxido de grafeno que tiene un tamaño lateral medio de 20 a 35 µm con una pureza del 99,5 %	Óxido de grafeno que tiene un tamaño lateral medio de 20 a 35 µm con una pureza del 99,0 %	Óxido de grafeno que tiene un tamaño medio entre 12 y 20,5 µm y un espesor medio entre 5 y 120 nm
		Calentamiento	Gráfico Kish exfoliado que tiene un área superficial específica de 128 m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup>	
* según la presente invención				

## REIVINDICACIONES

1. Procedimiento de fabricación de óxido de grafeno 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:
- 10 i. Una etapa de tamizado donde el grafito Kish se clasifica por tamaño de la siguiente manera:
- a) Grafito Kish que tiene un tamaño inferior a 50  $\mu\text{m}$ ,  
b) Grafito Kish que tiene un tamaño superior o igual a 50  $\mu\text{m}$ , eliminándose la fracción a) de grafito Kish que tiene 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 se seca, y
- 20 C. Una etapa de oxidación del grafito Kish pretratado obtenido después de la etapa B) para obtener óxido de grafeno.
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 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 una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, donde en la etapa B.iii), la relación en peso (cantidad de ácido)/(cantidad de grafito Kish) está entre 0,25 y 0,9.
- 45 8. Procedimiento según la reivindicación 7, donde en la etapa B.iii), la relación en peso (cantidad de ácido)/(cantidad de grafito Kish) está entre 0,25 y 0,8.
9. Procedimiento según una 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 una 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 °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.
- 65

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.
- 10 14. Procedimiento según una 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 una 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.
- 15 16. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 10 a 15, donde en la etapa C.iv), el óxido de grafeno se separa mediante centrifugación, decantación o filtración.
- 20 17. Procedimiento según una 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 una 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.
- 25

**Figura 1**



**Figura 2**

