

DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA DE MINAS
Escola de Engenharia da Universidade Federal de Minas Gerais

MONOGRAFIA

GRAFENO E A SUA PRODUÇÃO A PARTIR DA GRAFITA NATURAL

Aluno: Leonardo Henrique Paiva Mendonça

Orientador: Prof. Andreia Bicalho Henriques

Junho 2018

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS	2
LISTA DE GRÁFICOS.....	3
1. INTRODUÇÃO	6
1.1 GRAFENO.....	6
1.2 PROPRIEDADES DO GRAFENO	9
1.3 APLICAÇÕES DO GRAFENO	11
2. JUSTIFICATIVA.....	16
3. OBJETIVOS	18
4. DESENVOLVIMENTO	19
4.1 GRAFENO NA CADEIA PRODUTIVA DA MINERAÇÃO.....	19
4.2 PRODUÇÃO DO GRAFENO.....	21
4.2.1 CRSCIMENTO EPITAXIAL EM SiC.....	21
4.2.2 DEPOSIÇÃO QUÍMICA EM FASE DE VAPOR (CVD).....	21
4.2.3 ESFOLIAÇÃO MICROMECAÂNICA	22
4.2.4 ESFOLIAÇÃO QUÍMICA EM FASE LÍQUIDA.....	23
4.3 PESQUISA DE PRODUÇÃO DO GRAFENO EM MINAS GERAIS	29
5. RESULTADOS	33
5.1 PRINCIPAIS IMPACTOS ECONÔMICOS	33
5.2 CADEIA PRODUTIVA DE GRAFENO E SEUS IMPACTOS.....	37
6. CONCLUSÃO	41
7. REFERÊNCIAS.....	43

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Rede hexagonal do grafeno no espaço real	7
Figura 2: Ilustração da resistência do grafeno em espessura de filme plástico.	10
Figura 3: Principais aplicações do grafeno em energia segundo suas propriedades	12
Figura 4: Aplicações potenciais mais práticas e úteis do grafeno.	14
Figura 5: Esquema de cadeia produtiva de mineração.	20
Figura 6: Equipamento para CVD.	22
Figura 7: Esfoliação micro mecânica do HOPG usando uma fita adesiva.	23
Figura 8: Esquema geral do processo de esfoliação química.	24
Figura 9: Esquema do processo de esfoliação do grafite.....	26
Figura 10: As etapas envolvidas no trabalho do Dhakate	28
Figura 11: Grafenos carregados negativamente	29
Figura 12: Modelo de estruturação da Neographene.....	32
Figura 13: Crescimento previsto para a produção de grafeno..	34
Figura 14: Primeiro modelo do mercado de grafeno	35
Figura 15: Segundo modelo do mercado de grafeno.....	35
Figura 16: Investimentos em PD&I no grafeno na Europa.	36
Figura 17: Avanço previsto da nanotecnologia	37
Figura 18: Elos da cadeia produtiva do grafeno.	39

LISTA DE GRÁFICOS

Gráfico 1: Produção brasileira de grafita.....	17
------------------------------------------------	----

RESUMO

Grafeno é um material bidimensional, com espessura nanoatômica, formado por átomos de carbono com hibridização sp^2 . Possui excepcionais propriedades eletrônicas, térmicas, mecânicas e ópticas. Existem alguns métodos conhecidos de obtenção do grafeno e dentre eles, a esfoliação química em fase líquida do grafite natural é muito promissora para se conseguir sucesso em produção de grandes volumes. Devido as diversas aplicações do grafeno e o seu mercado muito interessante, o tema é novo, mas muito importante de ser discutido. A produção do grafeno influencia na mineração e é de se esperar uma cadeia produtiva do grafeno com enormes ganhos econômicos. Ocorre uma pesquisa no CDTN – UFMG em parceria com a Codemig chamado Projeto MG Grafeno, que prevê a otimização da produção a partir da grafita natural e construção de uma planta piloto para produção de grafeno em larga escala. Com isso, a cadeia produtiva do grafeno deve se estabelecer em Minas Gerais e no Brasil, trazendo benefícios de grande valor ao mercado e à sociedade.

Palavras-chave: Grafeno, Propriedades, Produção, Pesquisa, Minas Gerais.

ABSTRACT

Graphene is a 2D material, with nanoatomic thickness, formed by carbon atoms with sp^2 hybridization. It has exceptional electronic, thermal, mechanical and optical properties. There are some known methods of obtaining graphene and among them, the liquid phase chemical exfoliation of natural graphite is very promising to succeed in producing large volumes. Due to the various applications of graphene and its very interesting market, the theme is new, but very important to be discussed. The production of graphene influences mining and one can expect a productive chain of graphene with enormous economic gains. A research is carried out at CDTN - UFMG in partnership with Codemig called Project MG Grafeno, which provides for the optimization of production from natural graphite and construction of a pilot plant for large scale graphene production. Thus, the production chain of graphene must be established in Minas Gerais and Brazil, bringing benefits of great value to the market and society.

Keywords: Graphene, Properties, Production, Research and Minas Gerais.

1. INTRODUÇÃO

O presente trabalho de conclusão do curso de Engenharia de Minas da Universidade Federal de Minas Gerais tem como objeto o grafeno, a sua produção a partir da grafita e como a mineração está inserida na cadeia produtiva. Destacando ainda a pesquisa realizada pelo CDTN, que culmina na abertura de indústria com produção de grafeno em larga escala em Belo Horizonte.

O problema abordado é a produção do grafeno a partir da matéria prima da mineração e como torná-la lucrativa. Será trazida uma revisão de um tema novo e importante, mas já abordado por André Geim, Konstantim Novoselov, Jefferson Nascimento e alguns outros autores.

Quanto à Metodologia empregada, registra-se que, o início conta com uma revisão bibliográfica e é de suma importância no posicionamento das informações. Posteriormente, o trabalho segue a discussão dos métodos de produção do grafeno e apresentação da pesquisa brasileira em Belo Horizonte. Como resultados, há descrição das consequências da produção brasileira de grafeno a partir da grafita na economia e como se sistematiza a cadeia produtiva do grafeno.

1.1 GRAFENO

O rumo de pesquisas para conhecer propriedades de estruturas simples de carbono se deu início no século XIX, ainda com os minerais comuns de grafita. Os estudos pioneiros com a grafita datam de 1840, quando o alemão Schafhaeutl produziu um grafite intercalado e esfoliado com ácido sulfúrico e ácido nítrico. A ideia nesses experimentos era manter a estrutura da grafita, mas aumentar o espaçamento entre as lamelas. (BOEHM & STUMPP, 2007).

Desde então, surgiu uma ciência voltada para o grafite e assim, os estudos teóricos sobre estrutura e propriedades do grafeno foram cada vez mais desenvolvidos para dar suporte ao entendimento do comportamento dos cristais de carbono. Entretanto, apenas em 2004,

André Geim e Konstantim Novoselov, considerados os pais do grafeno, é que começaram a mostrar que esse material podia ser produzido, dando um grande avanço aos estudos de suas propriedades (NASCIMENTO, 2013). O primeiro passo destes cientistas foi conseguir o isolamento de monocamadas de grafeno com tamanho de centenas de micrometros através da esfoliação (ou clivagem) micromecânica de um cristal de grafite pirolítico altamente orientado (HOPG), colocando a produção do grafeno em voga para a comunidade científica (NOVOSELOV et al., 2004).

O grafeno é um material bidimensional com uma espessura monoatômica, o que dá um tamanho menor que 1 nm, formado por átomos de carbono com hibridização sp^2 , em que cada átomo de carbono está ligado a outros três átomos de carbono em uma estrutura hexagonal, que pode ser conhecida como estrutura do tipo de favos de mel, conforme mostra a Figura 1. O grafeno pode ser base de estruturas da grafita, fulerenos e nanotubos de carbono, todos dispostos com um conjunto de várias camadas simples de grafeno. O grafite, por exemplo, é formado por uma pilha de planos de grafenos, ligados por interações de van der Waals (RAO et al., 2009).

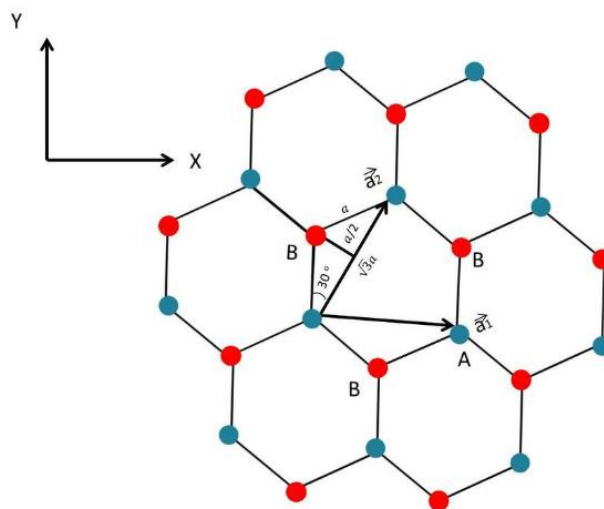


Figura 1: Rede hexagonal do grafeno no espaço real com seus respectivos vetores primitivos a_1 e a_2 . Fonte: DARTORA, et al., 2015.

Os grafenos podem ser definidos em: grafeno de camada simples (single-layer graphene - SG), grafeno de dupla camada (bilayer-graphene - BG) e grafeno de poucas camadas (few-layer graphene - FG) com número de camadas menor ou igual a 10 (RAO et al., 2013).

A estrutura cristalina do grafeno possui átomos de carbono com hibridização sp^2 , na qual eles se ligam entre si através de ligações *sigma* (ligações covalentes) em um ângulo de 120° . O orbital $2p_z$, perpendicular ao plano do grafeno, faz uma ligação *Pi*. Portanto, os elétrons deste orbital p_z estão ligados de maneira mais fraca aos átomos de carbono, fazendo com que eles possam se movimentar na rede cristalina, ou serem excitados para níveis eletrônicos mais energéticos. Este estado eletrônico é chamado de estado eletrônico delocalizado e é o grande responsável pela condutividade elétrica do grafeno, ao contrário do que acontece com o diamante, que possui carbonos com hibridização sp^3 (NASCIMENTO, 2013).

1.1.1 GRAFITA

A grafita natural pode dar origem ao grafeno industrial e é uma forma pura de carbono, cuja estrutura cristalina é formada por camadas mantidas por forças intermoleculares relativamente fracas. De cor cinza, é opaca, e geralmente tem um brilho metálico. A grafita natural é comercialmente produzida em três formas: amorfa (60-85% de C), floco (“flake”) (> 85% de C) e grafite de veio (“lump”) (> 90% de C). O principal mercado da grafita é a indústria tradicional de refratários (tijolos de alta temperatura e revestimentos utilizados na produção de metal, cerâmica, petroquímica e indústrias de cimento). Além desse segmento, a grafita é utilizada em baterias (anodo de grafite), na produção de aço, freio-lonas para veículos e lubrificantes.

A produção mundial de grafita natural é da ordem de 1,5 milhões de toneladas. A produção da China é responsável por cerca de 70% da produção total mundial, seguida pela Índia e Brasil. O Brasil é o 3º lugar entre os principais produtores mundiais de grafita, tem a maior reserva mundial e na América do Sul é a principal ocorrência de grafita com grandes reservas e infraestrutura para permitir o crescimento da produção. As reservas brasileiras estão nos estados de Minas Gerais, Ceará e Bahia.

Em 2013, a produção brasileira de grafita natural beneficiada foi de 91.908 t de minério. A maior empresa produtora de grafita natural beneficiada no Brasil é a Nacional de Grafite Ltda., responsável por 90% da produção brasileira total, estabelecida no Estado de Minas Gerais, nos municípios de Itapeçerica, Pedra Azul e Salto da Divisa.

1.2 PROPRIEDADES DO GRAFENO

1.2.1 PROPRIEDADES ELÉTRICAS

Os portadores de carga do grafeno tem uma natureza incomum e é um dos pontos mais interessantes deste material. Estes portadores de carga se movem a uma velocidade efetiva cerca de 300 vezes menor que a velocidade da luz. Podem ser considerados como elétrons com massa de repouso nula. Devido a isso o grafeno possui alta condutividade elétrica (NASCIMENTO, 2013). Kim e colaboradores apresentaram que os portadores de carga têm mobilidade de $200.000 \text{ cm}^2/\text{VS}$ e densidade de portadores de carga de $2 \times 10^{11} \text{ cm}^{-2}$ para grafeno esfoliado mecanicamente (BOLOTIN et al., 2008).

O grafeno também tem um efeito de campo elétrico ambipolar à temperatura ambiente, sendo mais uma característica importante. Isso quer dizer que quando a estrutura está sob polarização positiva (aplicando-se uma tensão), acontece a promoção de elétrons e assim, a banda de condução se torna mais populosa. Quando está sob polarização negativa, ocorrem buracos na banda de valência. Com isso, a resistência do grafeno depende da tensão aplicada e apresenta um valor mínimo para cada valor de tensão aplicada. De cada lado do valor mínimo de resistência, a condutividade varia linearmente com a tensão aplicada (BOEHM & STUMPP, 2007; NOVOSELOV et al., 2004).

Devido a essas propriedades elétricas, o grafeno é um material em potencial para o desenvolvimento de transistores de efeito de campo (FET – Field Effect Transistor). Os FET's a base de grafeno podem chegar a uma frequência de corte de 100 GHz, superior à frequência de corte dos transistores a base de silício. O transistor a base de grafeno ainda pode ser otimizado e miniaturizado (LIN et al., 2010).

1.2.2 PROPRIEDADES TÉRMICAS

A forte ligação covalente de carbono-carbono leva aos materiais como o grafite, diamante e nanotubos de carbono a terem alta condutividade térmica. Os nanotubos de carbono eram considerados o material com a maior condutividade térmica à temperatura ambiente, porém agora o grafeno entra nesta lista liderando neste aspecto. O grafeno (puro, livre de defeitos) pode chegar a um valor acima de 5000 W/m (BALAND IN, 2011).

O grafeno é um material com potencial enorme para o desenvolvimento de dispositivos eletrônicos. E a condutividade térmica é um fator importante para este tipo de aplicação, já que os componentes eletrônicos geram calor durante sua operação e este calor deve ser dissipado. A alta condutividade térmica do grafeno pode também ser explorada em fluidos de troca térmica e na melhoria de propriedades em materiais compósitos.

1.2.3 PROPRIEDADES MECÂNICAS

Os materiais compostos por carbono, já citados anteriormente, aparecem novamente nas propriedades mecânicas com alta dureza e também um grande valor de módulo de Young. Então, já que o diamante, grafite e nanotubos de carbono têm propriedades mecânicas tão boas, é esperado que o grafeno se assemelhasse a esta situação. No entanto, há uma dificuldade experimental de se medir as propriedades mecânicas do grafeno devido às suas dimensões nanométricas, sendo que os métodos convencionais não conseguem sair do macroscópico. Assim, diversos métodos, como simulações numéricas, são utilizados para se determinar as propriedades mecânicas do grafeno. Utilizando a nanoindentação, relatou-se que o grafeno, livre de defeitos, apresenta módulo de Young de 1,0 TPa e resistência à fratura de 130 Gpa. Um “papel” feito de óxido de grafeno apresentou módulo de Young de cerca de 30 Gpa e resistência à fratura de cerca de 120 Mpa (NASCIMENTO, 2013).

Segundo James Hone, professor da Universidade de Columbia, o grafeno tem se mostrado tão resistente em sua pesquisa que permitiria segurar o peso de um elefante em cima de um lápis, apenas com uma folha de grafeno na espessura de filme plástico, conforme exemplifica a Figura 2.



Figura 2: Ilustração da resistência do grafeno em espessura de filme plástico. Fonte: SCIENTIFICAMERICAN, 2013.

1.2.4 PROPRIEDADES ÓTICAS

A absorção de luz do grafeno varia linearmente com o aumento do número de camadas e é plana na faixa de 300 a 2500 nm, com um pico de absorção apenas em cerca de 250nm. O grafeno absorve 2,3% da luz incidente em uma ampla faixa de comprimento de onda (NASCIMENTO, 2013).

O grafeno tem o comprimento de onda da sua transição eletrônica modificado pela modulação elétrica. O grafeno também pode apresentar fotoluminescência através de gap adequado (SINGH ET al., 2011). Devido a estes pontos que enumeram as propriedades óticas e também propriedades elétricas, o grafeno é um grande potencial de uso a novos dispositivos tecnológicos.

1.3 APLICAÇÕES DO GRAFENO

Desde a descoberta do grafeno em 2004, por pesquisadores da Universidade de Manchester, Andre Geim e Konstantin Novoselov, as aplicações desse material vêm sendo trabalhadas e com inúmeras possibilidades. Estes pesquisadores avançaram tanto que ainda lhes rendeu o Nobel de Física em 2010 e o grafeno se tornou o material do futuro, sendo muito comentado, inclusive com especulações de mais de 50 aplicações revolucionárias.

A superfície do grafeno puro normalmente interage com outras moléculas via adsorção física (π - π interações). Para permitir que a superfície do grafeno seja mais reativa, são geralmente introduzidos defeitos ou grupos funcionais de superfície. Por exemplo, a dopagem química, com átomos como B e N e a introdução de grupos funcionais, tais como carboxila, carbonila e grupos amina podem ajustar as propriedades de superfície e as propriedades eletrônicas do grafeno. (VIEIRA & VILAR, 2017).

A Figura 3 ilustra bem a relação entre as propriedades do grafeno e um dos diversos campos de aplicação. Aplicações que vão desde materiais poliméricos a sensores, transistores, dispositivos eletrônicos portáteis e sistemas de armazenamento de energia eletroquímica.

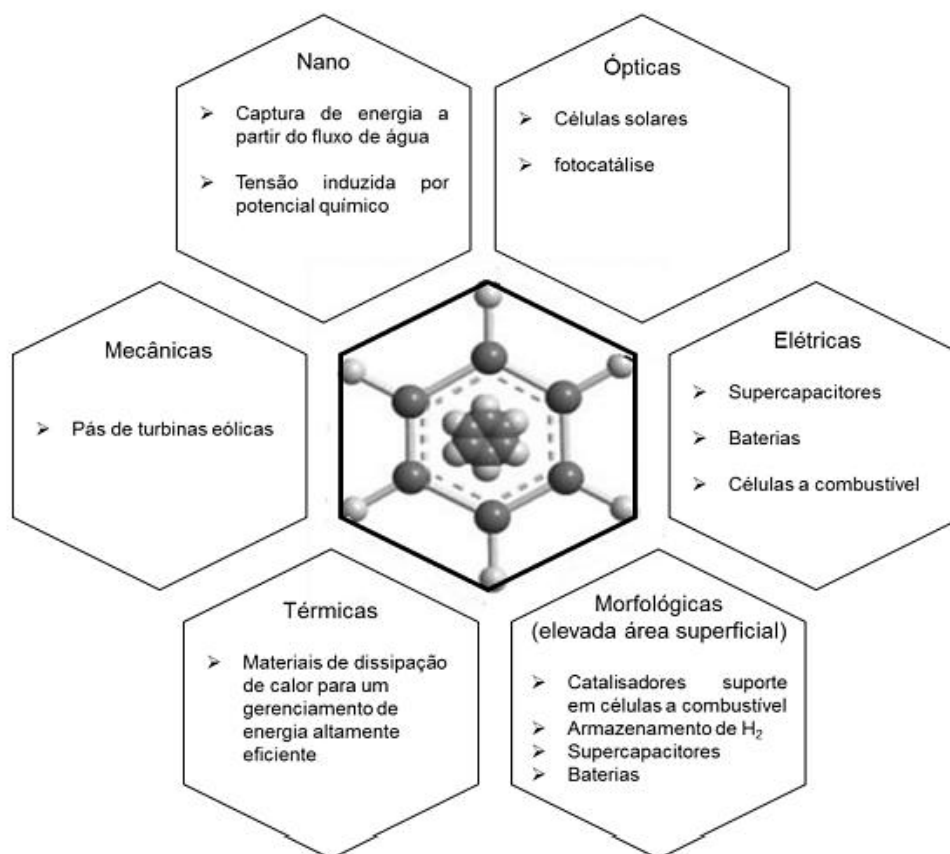


Figura 3: Principais aplicações do grafeno em energia segundo suas propriedades.
Fonte: VIEIRA & VILAR, 2017.

Os avanços nas redes de comunicações da sociedade moderna dependem cada vez mais de sistemas sem fio. Para que isso seja possível, o uso de transistores de radiofrequência que conseguem amplificar sinais e ter um ganho eletrônico em altas frequências é indispensável (MOLITOR et. al., 2007). Assim, os transistores à base de grafeno podem melhorar o desempenho nas aplicações de radiofrequência, devido à elevada mobilidade eletrônica observada no grafeno.

O grafeno também é visto sendo implementado como substrato de sensores, abrangendo a variedade possível de detecção, incluindo moléculas biológicas, gases e compostos orgânicos e inorgânicos, aplicação que avança nos trabalhos de eletroquímica para detecção de energia, detecção de glicose, maltose, dopamina, ácido úrico, aminoácidos, DNA, etc. Isso é possível devido as propriedades condutoras e transparência do grafeno (VIEIRA & VILAR, 2017).

Os supercapacitores são uma classe de dispositivos eletroquímicos para armazenamento e liberação de energia rápida e reversivelmente. Um supercapacitor de alto desempenho deve ter alta densidade de energia e ciclo de vida ultralongo. Assim, os supercapacitores agem como complementos perfeitos para baterias ou células a combustível, e servem de fontes de alimentação promissoras para aplicações versáteis, como automóveis ambientalmente corretos, órgãos artificiais, eletrônicos portáteis de alto desempenho etc (SUN et. Al., 2011).

O grafeno contribui para os supercapacitores com eletrodos de grafeno que podem aumentar de 20 a 30% a capacitância dos supercapacitores. O grafeno possui elevada área superficial e assim possibilita uma maior capacidade de armazenamento de íons utilizados para fabricação destes dispositivos. Além disso, com a espessura nanométrica do grafeno, a transparência óptica, morfologia homogênea e um comportamento de dupla camada elétrica se tornam ideais para aplicações em capacitores (VIEIRA & VILAR, 2017). Este fenômeno daria à próxima geração de tecnologia foto-eletroquímica uma maior adsorvidade, transparência, condutividade e controlabilidade, aumentando o desempenho efetivo. Tudo isso graças ao grafeno e às suas ‘super’ propriedades, que já apresentaram alguns resultados avançados com aplicações em eletrodos condutores transparentes, materiais ativos em células solares, fotocatalisadores para degradação de poluentes, produção de hidrogênio fotocatalítico e redução fotocatalítica de CO₂ em combustíveis.

Na atualidade, a bateria de íons de lítio é considerada uma das baterias mais úteis em equipamentos eletrônicos portáteis, no entanto, com o desenvolvimento de dispositivos eletrônicos, especialmente em veículos elétricos, existem demandas contínuas para baterias com densidades de energia e potência mais elevada e maior ciclo de vida. Assim, o desempenho de uma bateria depende fortemente das estruturas e propriedades dos seus eletrodos. O material anódico utilizado nestas baterias é geralmente grafite, que apresenta limitações na capacidade específica (LIANG & ZHI, 2009). Para superar este problema, o grafeno pode ser a solução, já que possui maior área superficial, é melhor condutor e tem melhores propriedades eletrônicas. Então novamente, os eletrodos de grafeno aparecem com uma aplicação importante, podendo substituir os de grafite, atualmente utilizados (VIEIRA & VILAR, 2017).

Estas foram apenas algumas aplicações importantes que o grafeno pode oferecer, principalmente no campo da energia e na tecnologia do futuro. Existem algumas mais faladas e mais práticas, as quais a Figura 4 apresenta muito bem.



Figura 4: Aplicações potenciais mais práticas do grafeno. Fonte: CODEMIG, 2016.

Já que o grafeno é material do futuro e a utilidade na tecnologia em desenvolvimento é clara, a seguir é apresentada uma lista com algumas aplicações de modo finalístico e concreto, mostrando o grafeno na vida e na rotina das pessoas. Alguns empregos deste material estão em fase de fabricação e outros em pesquisas avançadas, mas o interessante é que a capacidade do grafeno vai desde raquetes de tênis a preservativos. Então, para estender a lista de aplicações da figura anterior, são enumeradas as aplicações práticas do grafeno:

- 1. Aperfeiçoar raquetes.** A fabricante de tênis HEAD anunciou um modelo que contém grafeno na composição, garantindo melhor distribuição do peso e maior velocidade ao saque de jogadores.
- 2. Desintoxicar água.** Estudos de pesquisadores da Rice University identificaram que o óxido de grafeno é capaz de remover material radioativo da água.

3. **Filtrar água.** Na Universidade de Manchester a descoberta foi de que o grafeno é impermeável a todo tipo de resíduo, mas deixa a água o transpor, podendo então, ser usado como filtro.
4. **Embalar alimentos.** Na Universidade de Xangai foi criado um papel anti-bactérias para embalar alimentos, feito à base de grafeno.
5. **Fabricar camisinhas.** A Fundação Bill e Melinda Gates tem dois projetos para a fabricação de preservativos com grafeno, devido a sua impermeabilidade.
6. **Tatuar dentes.** Na Universidade de Princeton está sendo desenvolvido uma pesquisa que teria como objetivo uma tatuagem no dente composta de um sensor de grafeno para monitorar a saúde bucal.
7. **Transmitir FM.** Na universidade americana de Columbia, o grafeno foi usado para desenvolver o menor transmissor de frequência modulada (FM) já feito.
8. **Tirar fotos.** Um sensor para câmeras com grafeno é 10 vezes melhor que os atuais, segundo cientistas da Nanyang Technological University, de Singapura.
9. **Reparar aviões.** Na Universidade de Manchester, estudos avançados para compostos de grafeno que podem estar em reparos de carros e aviões.
10. **Ouvir (bem) música.** Na Universidade da Califórnia, um estudo aponta que o grafeno pode ser utilizado para produção de fones de ouvido muito melhores.
11. **Reforçar smartphones.** A Nokia utiliza de um prêmio de 1,3 bilhão de dólares para desenvolver melhores acabamentos a smartphones, como telas mais finas, resistentes e moldáveis.
12. **Recarregar baterias.** Na Universidade da Califórnia, Richard Kaner mostrou baterias de smartphones e notebooks que recarregam em até 10 segundos.
13. **Melhorar a internet.** Nas Universidades de Bath e Exeter, experimentos apresentaram interruptores óticos de grafeno que aumentam até 100 vezes a velocidade de transmissão de dados.
14. **Sensores.** O grafeno se mostrou útil em sensores de gás, protegendo instalações de acidentes e até de bombas que exalam gases e substâncias químicas.
15. **Armazenar dados.** Na Swinburne University of Technology, pesquisadores desenvolveram um disco capaz de armazenar 3 vezes mais dados que *Blu-ray*.
16. **Acelerar chips.** A IBM utiliza o grafeno e silício combinados para fazer um chip mais potente, estando próximo do resultado e lançamento para o público.
17. **Isolar tumores.** Em teste na Polônia, gliomas em animais foram combatidos com uma rede em torno da célula doente formada por grafeno.

18. Formar músculos. Na Universidade de Duke, o grafeno serviu de matéria prima para um filme elástico de polímero, que compõe músculos artificiais.

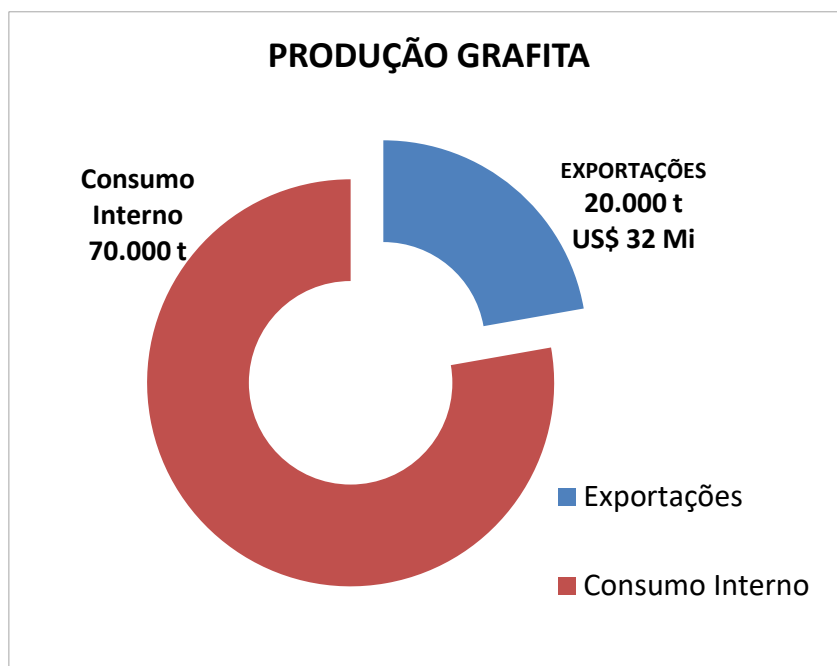
19. Sequenciar DNA. Na Universidade de Harvard e Massachusetts Institute of Technology, pesquisadores utilizaram água, eletricidade, DNA e grafeno para um novo método de sequenciamento de material genético.

2. JUSTIFICATIVA

A grafita é a matéria prima da mineração que pode dar origem ao grafeno industrial. Para mostrar a importância da transformação do minério em tecnologia, é importante discutir como é o mercado que envolve este contexto. Então, o mercado mundial de grafita tem grande participação do Brasil. A importação de bens primários de grafita no país é insignificante, visto que a produção nacional é suficiente para o consumo interno. Porém as importações de manufaturados de grafita em 2013 foram de 25.715 toneladas, totalizando um dispêndio de US\$ 161,5 milhões, conforme registros de importações. As exportações de bens primários atingiram 20.311 toneladas no ano de 2013, gerando faturamento de US\$ 32,2 milhões. Os principais países de destino dos bens primários de grafita com alto teor de carbono após beneficiamento foram: Alemanha, Estados Unidos, Bélgica, Reino Unido e Japão.

Em 2013, o consumo aparente da grafita natural atingiu cerca de 70.000 toneladas. Os preços da grafita natural diferem em função do teor de carbono contido. Assim, os principais parâmetros utilizados para a valorização do produto são o tamanho dos flocos e a sua pureza (% de C), sendo que para produtos modificados de grafita, os preços podem alcançar valores de até US\$ 20.000/t. Entretanto, o preço médio do grafite cristalino mais consumido varia em torno de US\$ 1.700/t.

Gráfico 1: Produção brasileira de grafita. Fonte: DNPM, 2014.



Já para o grafeno, o mercado está aquecido por especulações e diversas pesquisas publicadas. Até 2014, cerca de 50.000 publicações que indicam aplicações do grafeno, inclusive com patentes e métodos de inserção dele na indústria. Isso quer dizer que a demanda pelo grafeno está crescente, devido às diversas utilidades revolucionárias. E as pesquisas estão na tentativa de viabilizar a produção de forma lucrativa.

A China é o país com mais trabalhos publicados, com mais de 15.000. EUA e Coreia do Sul estão logo atrás, na casa de 10.000 patentes cada um. Para que este material ainda novo no mercado consiga se consolidar, além das pesquisas e patentes, as empresas que produzem grafeno necessitam de matéria prima (grafita ou óxidos ricos em carbono), fornecedores de insumos e consumidores finais.

A economia envolvida nesta cadeia prevê que os preços do grafeno possam superar inclusive o preço da grama do ouro. A grafita vendida com preço médio de US\$1.700/t passa pela produção de grafeno e a cada 1 kg de grafita é possível produzir 150 g de grafeno. Cada grama de grafeno é vendida a US\$ 100. Ou seja, 150 g de grafeno custam 15 mil dólares. E a tonelada de grafite, inicialmente vendida a US\$ 1.700 dólares, consegue então, produzir 150 kg de grafeno e render 15 milhões de dólares.

Tendo em vista o potencial do grafeno como material do futuro e a perspectiva de lucro, agora é buscar a viabilidade do processo, superando alguns obstáculos. A sintetização ainda gera muitos resíduos e é relativamente muito cara. Além disso, para se conseguir preços tão altos na venda, a folha produzida de grafeno não pode conter defeitos.

Já que a importância desse material foi justificada, e como o mercado é favorável à situação de inserção dele na indústria, hoje universidades do mundo todo realizam pesquisas e empresas investem pesado nessa tecnologia e já estão em fase de produção do grafeno. O projeto “MGgrafeno: Produção de Grafeno a partir de Grafita Natural e Aplicações” é um exemplo promissor. A parceria entre o CDTN, a UFMG, a Fundep e a Codemig traz o desenvolvimento da tecnologia de produção de grafeno no estado de Minas Gerais e propõe a produção em larga escala. É a partir daí que a relação grafeno e mineração se faz interessante, sendo alvo da discussão do trabalho aqui presente.

3. OBJETIVOS

3.1 OBJETIVOS GERAIS

O objetivo é de estabelecer relação do mercado de grafeno com a engenharia de minas e mostrar impactos na cadeia industrial de mineração. Abordar ainda o grafeno como um material do futuro e enumerar as vantagens para a tecnologia de ponta.

3.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

O principal objetivo é fazer uma revisão que conte a importância do grafeno, como ele pode ser produzido e como a produção a partir da grafita natural pode ser viável e lucrativa. Além disso, a partir da pesquisa realizada pelo CDTN – UFMG, descrever o mercado que envolve a produção de grafeno em larga escala em Belo Horizonte utilizando métodos de análise técnica e macroeconômica com base no histórico, perspectivas de mercado e estudo das principais variáveis que influenciam esse mercado. Com base nesses resultados avaliar os impactos da produção de grafeno na mineração, na economia de Minas Gerais, do país e do mundo.

4. DESENVOLVIMENTO

4.1 GRAFENO NA CADEIA PRODUTIVA DA MINERAÇÃO

Para que todas as potencialidades do grafeno sejam aproveitadas em aplicações e gerem de fato prosperidade social e econômica, o nanomaterial tem que chegar a um custo competitivo e com controle de suas propriedades estruturais, morfológicas, químicas e físicas. Assim, ele se insere na indústria, no comércio e se torna acessível ao consumidor final, desenvolvendo uma nova cadeia produtiva em Minas Gerais e no Brasil.

Muitas vezes a cadeia produtiva da mineração abriga a tecnologia como produto final. E os produtores de grafeno, material presente na tecnologia de ponta, contam com a participação da mineração como matéria prima para sua produção. E esperam ainda que empreendedores do mesmo ramo invistam na transformação da grafita, garantindo uma infraestrutura oportuna.

A cadeia produtiva mineral geralmente inclui, no âmbito da atividade de mineração: extração, transporte, processamento de minérios, transformação mineral e comercialização de produtos primários. Posteriormente se estende a refino, metalurgia, produção de manufaturados, obtenção de produtos finais e tecnologias. O ciclo de produção tem processos de distribuição e serviços, que envolve a extração de matérias primas, seu desdobramento em produtos semi acabados, venda, produção de produtos finais e consumo. A figura 5, a seguir, descreve a cadeia da mineração de forma generalista, apontando essas etapas em que o produto mineral passa, terminando de forma geral na tecnologia.



Figura 5: Esquema de cadeia produtiva de mineração. Fonte: Elaboração própria, 2018.

A cadeia produtiva é um conjunto de atividades que se articulam progressivamente desde os insumos básicos até o produto final, incluindo bens de capital, bens intermediários, distribuição e comercialização. Quando estas atividades têm fatores locais comuns, que as levam a se aglomerar espacialmente, a cadeia produtiva se configura como um complexo industrial (petroquímico, metal-mecânico, cloro-químico, etc.). No modelo primário-exportador, a mineração não é capaz de induzir sozinha cadeias produtivas no país, sendo que usualmente estabelece um elo simples do tipo mina-ferrovia-porto. Quando um país se industrializa, estas cadeias produtivas se adensam e a mineração passa a se destacar como o elo estruturador que viabiliza muitas atividades dinâmicas. Assim sendo, um novo produto final de qualidade utilizados pelos consumidores, aumenta relações inter-setoriais de produção e expande os resultados. Portanto, a produção do grafeno acrescenta mais um setor produtivo da economia, de tal forma que a renda que é distribuída pelos setores produtivos, desde a mineração e seus processos básicos, até a transformação e logística de produtos de tecnologia.

4.2 PRODUÇÃO DO GRAFENO

De modo geral, existem quatro métodos de se produzir grafenos: **crescimento epitaxial em SiC, deposição química da fase vapor (CVD), esfoliação micromecânica e esfoliação química em fase líquida.**

4.2.1 CRESCIMENTO EPITAXIAL EM SiC

O crescimento epitaxial em SiC obtém grafeno através do aquecimento de um substrato de SiC (6H-SiC) sob condições de ultra alto vácuo (UHV - ultrahigh vacuum). Enquanto os átomos de silício se sublimam, os átomos de carbono ficam na superfície e se estruturam como o grafeno. O tempo de recozimento e a temperatura do sistema influenciam no número de camadas do grafeno que irá se obter. Para a produção de grafeno de poucas camadas, alguns minutos de recozimento a 1200 °C já são suficientes. Com o argônio, é possível obter grafeno de camada simples. Outros substratos também são usados, como Ir, Ni, Co e Pt.

A indústria de semicondutores tem um interesse muito grande neste método de produção de grafeno, pois se obtém o grafeno sobre substratos de SiC e, assim, não é preciso fazer qualquer tipo de movimentação do grafeno para outro substrato. Porém, existem muitos obstáculos que impedem a aplicação real desta técnica, como, por exemplo, o controle do número de camadas de grafeno na produção de rotina das indústrias. Outro problema é o crescimento do grafeno de poucas camadas, onde algumas camadas crescem com padrões diferentes (empilhamentos diferentes). Este problema influencia diretamente as propriedades físicas e eletrônicas do grafeno.

4.2.2 DEPOSIÇÃO QUÍMICA DA FASE VAPOR (CVD)

O método de produção de grafeno através da deposição química da fase vapor ocorre de maneira que o crescimento de grafeno acontece sobre superfícies metálicas de Ni, Co ou Cu. Logo depois, através de um ataque químico do substrato metálico, os grafenos podem ser transferidos para outro substrato sem um tratamento mecânico ou químico

complicado. Esta técnica consiste em colocar o substrato metálico (por exemplo, o Ni) numa câmara CVD sob vácuo de 10^{-3} Torr na presença de gases diluídos de hidrocarbonetos e temperatura abaixo de $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$. Nessas condições, uma quantidade limitada de átomos de carbono incorpora ao substrato, semelhante ao um processo de carburação. Em seguida, o substrato é submetido a um resfriamento rápido. Como a solubilidade do carbono diminui com a temperatura, os átomos de carbono difundem-se para a superfície do Ni se organizando na estrutura do grafeno. O número de camadas do grafeno é controlado pela temperatura de resfriamento do substrato. Este é o mecanismo de obtenção do grafeno em substratos (Ni e Co, por exemplo) com alta solubilidade média de carbono ($> 0,1\%$ de carbono) (REINA et al., 2009; BHAVIRIPUDI et al., 2010).



Figura 6: Equipamento para CVD. Fonte: Mecânica Industrial, 2017.

Usando o Níquel como substrato, se obtém grafenos de duas e três camadas. O mecanismo de produção do grafeno por CVD no Cobre é diferente, e pode produzir grafenos de camada simples e dupla camada. Basicamente, ele se baseia no crescimento de “ilhas” de grafeno na superfície do cobre saturada ou supersaturada com espécies de hidrocarbonetos.

4.2.3 ESFOLIAÇÃO MICROMECAÂNICA

A esfoliação micromecânica é um método de produção simples onde se “descama” um cristal de grafite, utilizando uma fita adesiva (scotch tape), assim como descrito na Figura 7. Posteriormente, os flocos finos são movidos a um substrato, como o de Silício. As

primeiras amostras foram produzidas com grafite pirolítico altamente orientado (HOPG) de 5 μm de espessura, mas a técnica já foi adaptada para vários outros tipos de grafites cristalinos. Com este processo, obtêm-se grafenos de camada simples, dupla camada e poucas camadas com dimensões laterais na ordem de dezenas de micrômetros (NASCIMENTO, 2013).



Figura 7: Esfoliação micro mecânica do HOPG usando uma fita adesiva (scotch tape) (SINGH et al., 2011).

Esta técnica de obtenção permitiu a Andre Geim e Konstantin Novoselov desenvolverem estudos das propriedades eletrônicas do grafeno. Foi assim, que os autores foram premiados com o Prêmio Nobel de Física de 2010, criando a técnica e estabelecendo resultados das propriedades do grafeno. Os grafenos de alta qualidade cristalográfica obtidos por esfoliação micromecânica são muito interessantes para estudos fundamentais de física de transporte e outras propriedades. Porém a produção a partir deste método é um tanto limitada e não é possível para a produção de grafeno em escala industrial.

4.2.4 ESFOLIAÇÃO QUÍMICA EM FASE LÍQUIDA

A esfoliação química em fase líquida produz dispersões coloidais de grafeno a partir da grafita e uma variedade de solventes. Este processo basicamente acrescenta o grafite (natural, expandido, oxidado, etc.) em, solventes orgânicos ou soluções aquosas e, em seguida, expor estas misturas a uma fonte de energia (geralmente ondas ultrassônicas - bonificação) por um determinado tempo. Ao se expor esta mistura ao ultrassom,

consegue-se esfoliar o grafite (vencendo as interações de van der Waals que existem entre os planos de grafeno no grafite) e, com isso o, obtém-se uma polidisperso de grafenos de números de camadas variadas. Posteriormente, esta mistura passa por um processo de centrifugação para se retirar os agregados de grafite que não são esfoliados. Etapas sucessivas e/ou com forças diferentes de centrifugação possibilitam a separação de amostras com menor distribuição da dimensão e do número de camadas de grafenos (NASCIMENTO, 2013).

A esfoliação química em fase líquida é o método de produção de grafeno mais promissor, pois pode ser escalonado, possibilitando a produção de grandes volumes. Além disso, é muito versátil em termos de funcionalização química do grafeno e produção de filmes finos (Figura 8).

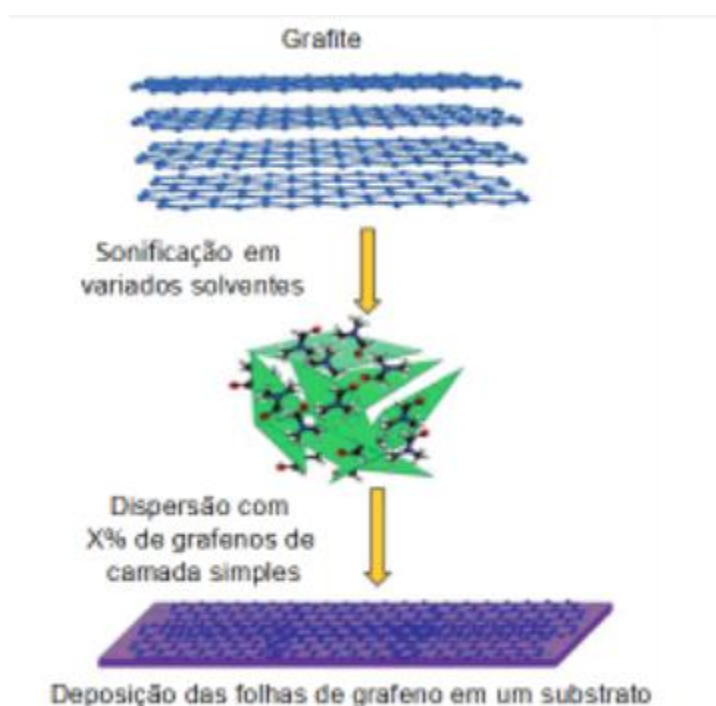


Figura 8: Esquema geral do processo de esfoliação química em fase líquida do grafite para obtenção de grafenos (NASCIMENTO, 2013).

4.2.4.1 ESFOLIAÇÃO EM FASE LÍQUIDA DO ÓXIDO DE GRAFITE

O grafeno pode ser obtido a partir da redução do óxido de grafeno. Assim, o óxido de grafeno é obtido a partir da esfoliação e sonificação do óxido de grafite preparado pelo

método de Brodie, Staudenmaier, Hummers ou alguma variação desses métodos (SUNGJIN & RODNEY, 2009). O método de Brodie e Staudenmaier consiste em oxidar o grafite com uma combinação de clorato de potássio (KClO_3) com ácido nítrico (HNO_3). Já o método de Hummers envolve o uso de permanganato de potássio (KMnO_4) e ácido sulfúrico (H_2SO_4) na oxidação do grafite (SOLDANO et al., 2010).

O grafite oxidado apresenta um aumento da distância entre camadas de grafeno, fazendo com que sua esfoliação posterior em solventes por sonificação seja mais eficiente. O óxido de grafeno tem a grande vantagem de poder ser facilmente disperso em solventes orgânicos com concentrações acima de um mg/mL e em água com concentrações acima de 7 mg/mL (CUI et al., 2011). Um problema do processo de oxidação é que se produzem defeitos na estrutura do grafite.

Existem muitos modelos que explicam a estrutura do óxido de grafeno. Devido aos grupos funcionais no óxido de grafeno, há uma ruptura na estrutura eletrônica conjugada do grafeno, fazendo com que o óxido de grafeno seja isolante em comparação com o gap nulo do grafeno puro. Com isso, é necessária a redução química do óxido de grafeno para se obter um grafeno com valores de condutividade ainda abaixo da ordem de magnitude do grafeno puro obtido por esfoliação micromecânica, por exemplo. A redução química do óxido de grafeno é realizada com diversos agentes redutores como a hidrazina (N_2H_4), hidroquinona ($\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2$), boro hidreto de sódio (NaBH_4) e ácido ascórbico ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$).

Devido a defeitos causados pelo processo de oxidação do grafite, às propriedades eletrônicas diferentes daquelas do grafeno puro e a não redução dos grupos das bordas, autores costumam nomear o grafeno obtido a partir do óxido de grafeno de várias formas, como óxido de grafeno reduzido e óxido de grafeno quimicamente reduzido (DREYER et al., 2010). Wang e colaboradores utilizaram chá verde para realizar a redução do óxido de grafeno. O método consiste na adição de óxido de grafite em uma solução de chá verde. Esta solução é levada a um ultrassom de banho e, em seguida, a dispersão é seca, adquirindo um pó de óxido de grafeno reduzido que foi usado para produzir um compósito com quitosana. Segundo os autores, o óxido de grafeno é reduzido pelos polifenóis presentes no chá verde (NASCIMENTO, 2013).

4.2.4.2 ESFOLIAÇÃO EM FASE LÍQUIDA DO GRAFITE NATURAL

Como já dito, a esfoliação em fase líquida pode ser o método mais promissor para a obtenção do grafeno e é a partir do grafite natural que está uma das rotas mais viáveis para se obter dispersões coloidais de folhas de grafeno em grandes escalas. A qualidade estrutural dos grafenos obtidos por este método é superior à das folhas obtida pela redução do óxido de grafeno, principalmente devido à ausência dos grupos funcionais de oxigênio e os defeitos causados pelo processo de oxidação. O grafite natural pode ser esfoliado através de sonificação e centrifugação em diversos solventes orgânicos que são conhecidos por dispersar outros compostos, como os nanotubos de carbono.

É demonstrado que o sucesso destas dispersões coloidais só acontece quando a interação solvente-grafeno é maior do que a interação grafeno-grafeno no grafite. Portanto, a energia de superfície do solvente deve ser similar ou menor que a do grafite.

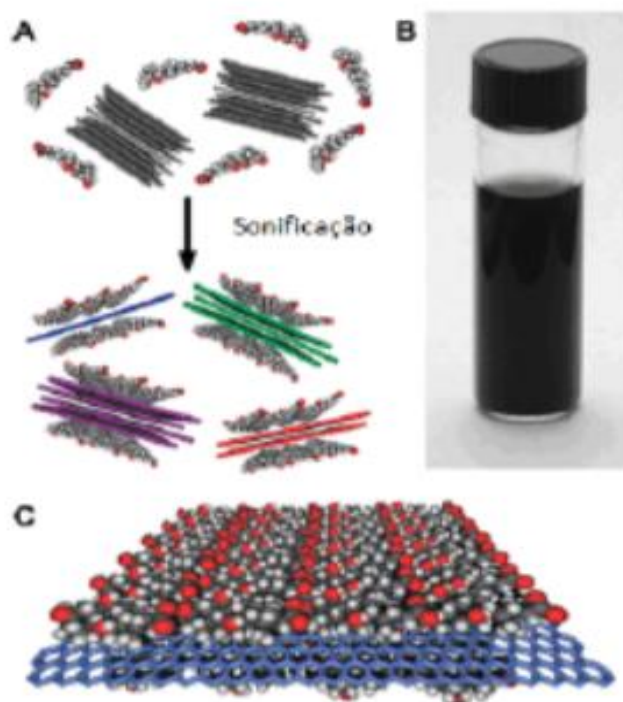


Figura 9: Esquema do processo de esfoliação do grafite em meio aquoso com o uso de surfactantes. a) Sonificação do grafite. b) Dispersão de grafenos. c) Grafeno de camada simples. Fonte: SINGH et al., 2011.

Autores de pesquisas com grafeno já conseguiram dispersões com concentrações acima de 63 mg/mL em que 19% do material disperso eram os de grafenos de poucas camadas,

porém estas dispersões são pouco estáveis. Estas concentrações elevadas foram alcançadas através do seguinte procedimento: primeiramente, o grafite foi adicionado em NMP e sonificado por um determinado tempo. Em seguida, esta dispersão foi filtrada e o material disperso foi seco e adicionado em um novo NMP e sonificado novamente.

Existe algumas técnicas diferentes de produzir dispersões de grafeno em fase líquida, como por exemplo, usando a troca de solventes. Dessa maneira o grafite é disperso em NMP usando sonificação e centrifugação; em seguida, o sobrenadante é filtrado e o material seco resultante foi re-disperso em etanol. Concentrações da dispersão acima de 0,04 mg/mL foram produzidas, em que grande parte do material disperso era de grafenos com espessura abaixo de 10 nm (ZHANG et al., 2010).

Existem ainda diversos trabalhos que tem diversas variações destas esfoliações em meio líquido do grafite natural. São muitos promissores e que aparentam uma concentração alta do grafeno em poucas camadas. Alguns utilizam de solventes mais brandos ou mais voláteis, cada um com uma estabilidade diferente das camadas dispersas do grafeno. As larguras e espessuras obtidas também tendem a ser diferentes. Mas o interessante é que neste método existe a grande capacidade de variação nos procedimentos e ingredientes utilizados, podendo ainda escalonar e produzir em escalas maiores.

4.2.4.3 ESFOLIAÇÃO EM FASE LÍQUIDA DO GRAFITE EXPANDIDO

Temperatura alta ou micro-ondas têm sido empregadas para expandir (aumentar a distância interplacar) o grafite e melhorar sua esfoliação em fase líquida. Neste método, introduzem-se moléculas entre os planos do grafite através de reações químicas. Em seguida, o grafite intercalado por essas moléculas (grafite expansível - GICs – graphite intercalation compounds) passa por tratamento térmico (aquecimento rápido) ou microondas para que as moléculas que decompõem produzissem gases que se expandem e conseqüentemente aumentam o espaço interplanar dos planos de grafeno no grafite. Então, o grafite expandido (EG – expanded graphite) é esfoliado em fase líquida através de sonificação e centrifugação. Moléculas como H_2SO_4 , H_2O_2 e ácido acético são usadas para expandir grafite (SINGH et al., 2011).

O grafite expansível sem passar pelo tratamento térmico ou com microondas também é muito usado como material de partida para a esfoliação nos solventes (CUI et al., 2011). Wei e Jian produziram dispersões de grafeno em vários solventes orgânicos com adição de NaOH. Eles observaram que o NaOH intercala entre os planos de grafeno do grafite, aumentando a distância interplanar e melhorando a eficiência da esfoliação cerca de 20 vezes (LIU et al., 2011). Dhakate e colaboradores produziram dispersões com grafenos de camada simples e dupla camada através da re-intercalação e re-esfoliação de grafite expandido (DHAKATE et al., 2011). Primeiramente, produziu-se grafite expandido (EG) através de intercalação com H_2SO_4 e HNO_3 e tratamento térmico. Em seguida, esfoliou-se o EG em DMF através de sonificação e centrifugação e o sobrenadante da centrifugação foi coletado. Finalmente, o sobrenadante passou novamente pelo processo de re-intercalação re-esfoliação (Figura 12). Nesse trabalho, cerca de 4 a 5% do material disperso da dispersão final era de grafenos de camada simples e dupla camada.

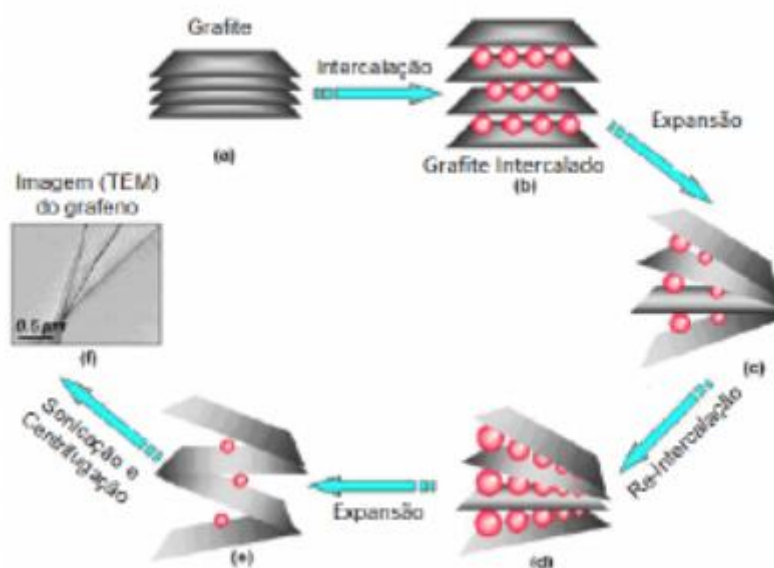


Figura 10: As etapas envolvidas no trabalho do Dhakate (DHAKATE et al., 2011).

4.2.4.4 ESFOLIAÇÃO EM FASE LÍQUIDA LIVRE DE SONIFICAÇÃO

Existem basicamente três métodos de esfoliação química em fase líquida que não têm em seu procedimento a sonificação. A primeira é a esfoliação com CO_2 supercrítico. Nesse método, o grafite é adicionado a uma atmosfera de CO_2 supercrítico por um tempo

(intercalação do CO_2 supercrítico nos interplanos do grafite) e, depois de um a rápida depressurização do sistema, o fluido supercrítico expande o grafite produzindo grafenos que são coletados em meio aquoso com surfactantes (PU et al., 2009). O segundo método é a esfoliação eletroquímica. Nele é montada um a célula eletroquímica com eletrodos de grafite (anodo e catodo), onde se usa como eletrólito uma mistura de água e líquidos iônicos. Através da aplicação de um potencial elétrico entre os dois eletrodos, há deposição de folhas de grafeno no anodo. O mecanismo de esfoliação envolve uma complexa combinação entre a oxidação anódica da água e a intercalação aniônica do líquido iônico no grafite (LU et al., 2009). O terceiro e último método é a auto-esfoliação do grafite em fase líquida. Nesse método, o grafite entra em um processo de auto-esfoliação em fase líquida devido a fortes forças repulsivas induzidas por moléculas que estão intercaladas entre os planos de grafeno do grafite. Por exemplo, grafite intercalado por moléculas de $\text{K}(\text{tetrahydrofurano})\text{x}\text{C}_{24}$ pode ser esfoliado espontaneamente em NMP sem sonificação, devido a fortes repulsões dos próprios planos de grafeno que ficam carregados negativamente com a redução por metais alcalinos. (Figura 11) (VALLÉS et al., 2008).

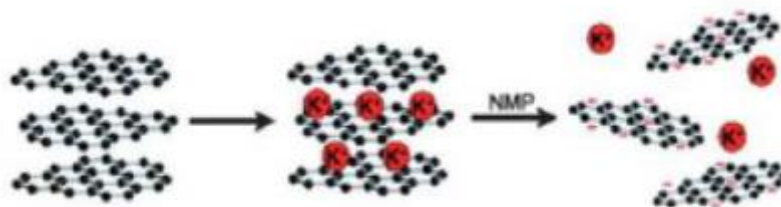


Figura 11: Grafenos carregados negativamente devido à intercalação de moléculas de $\text{K}(\text{tetrahydrofurano})\text{x}\text{C}_{24}$ (VALLÉS et al., 2008).

4.3 PESQUISA DE PRODUÇÃO DO GRAFENO EM MINAS GERAIS (CDTN)

Os investimentos em nanotecnologia no Brasil são cada vez maiores e visam apoiar projetos de pesquisa e desenvolvimento de novos produtos, processos ou prestação de serviços, de forma cooperativa entre empresas públicas ou privadas e grupos de pesquisa atuantes na área. O Ministério da Ciência, Tecnologia e Inovação (MCTI) criou a Iniciativa Brasileira de Nanotecnologia (IBN) para alavancar a área de nanotecnologia do País. Atualmente, o MCTI apoia 25 redes cooperativas, incluindo Nanotoxicologia e

Nanoinstrumentação. Os Institutos Nacionais de Ciência e Tecnologia (ICT's) são mais específicos e apresentam organização e porte de financiamento mais significativo. No Brasil existem 122 ICT's onde 16 desenvolvem pesquisas em nanotecnologia (NANO, 2014).

Estes incentivos e investimentos no grafeno, material tão promissor e com tantas aplicações, pode mudar o contexto industrial mineiro. É no estado de Minas Gerais que as pesquisas do Centro de Tecnologia Nuclear – CDTN, da UFMG ocorrem com grande avanço e propõem ter em funcionamento a primeira planta em escala comercial do Brasil.

Os investimentos no projeto são de R\$ 21,3 milhões para inicialmente desenvolver o processo de obtenção do grafeno e posteriormente implantar a produção em escala piloto. Na próxima etapa de crescimento do projeto, os investimentos passam para R\$ 100 milhões. A planta piloto no CDTN é prevista para uma produção de 30kg de grafeno por ano. Os recursos são da Companhia de Desenvolvimento Econômico de Minas Gerais (Codemig), que buscou parceria com a Universidade Federal de Minas Gerais (UFMG) e com o Centro de Desenvolvimento de Tecnologia Nuclear (CDTN), unidade de pesquisas da CNEN, para a planta piloto. O projeto é o “MGgrafeno – Produção de Grafeno a Partir da Esfoliação Química de Grafite Natural e Aplicações” e terá a participação ainda da Fundep, na gestão administrativa-financeira do projeto.

Minas já é um ponto estratégico para o projeto, pois já tem minas de grafite e linhas de produção para grafite de alta qualidade e diferentes variedades. Na verdade são as maiores reservas de grafite de alta qualidade e é referência no grafite cristalino e produção do grafite expandido. De acordo com o Departamento Nacional de Produção Mineral, as reservas mundiais de grafita são de aproximadamente 131,4 milhões de toneladas, dos quais 59,5 milhões estão localizados no Brasil, o que constitui a maior reserva mundial. Como a indústria mineira está concentrada na extração mineral e materiais de menor valor, a novidade traz força para a economia mineira, abrangendo uma nova cadeia produtiva, que poderá se estabelecer por completo dentro do estado.

Transformar grafita em grafeno agrega enorme valor ao mineral, cujo preço final pode alcançar US\$100,00 por grama, dependendo da aplicação. Além disso, a produção atrai

empresas de alta tecnologia para utilizar a nova matéria prima em produtos inovadores, completando a cadeia que vem desde a extração mineral.

A equipe do CDTN, liderada pelas pesquisadoras Clascídia Furtado (coordenadora) e Adelina Pinheiro Santos, é responsável pelo desenvolvimento da tecnologia de produção do grafeno, separação e demonstração de aplicações em baterias de íon lítio e compósitos poliméricos. Na UFMG, Luiz Gustavo Cançado, Daniel Cunha Elias e Flávio Orlando Plentz Filho são responsáveis pela caracterização dos materiais produzidos, o que garante a qualidade do produto, e por demonstrar sua adequação a filmes finos condutores, sensores e dispositivos. (CDTN, 2017)

A planta produtora de grafeno vem sendo discutida há alguns anos e as pesquisas previstas para 3 anos. Até 2020 é possível ter a produção em larga escala funcionando a grande potência e empurrando a cadeia produtiva da indústria do estado.

O projeto tem como objetivo adequar o material produzido para se aplicar em baterias, compostos poliméricos, filmes finos e condutores, sensores e dispositivos. Dito isso, a partir dos 30 kg produzidos na escala piloto a tendência é que se consiga a produção de algumas centenas de quilos de grafeno por ano.

Segundo a Codemig, atualmente o projeto está com ações de aquisição de equipamentos e adequações de laboratórios para a montagem e a operação da planta piloto. Em 2019 ou mais tardar 2020, a unidade piloto já deverá estar em funcionamento. (CODEMIG, 2017).

Para a produção do grafeno em Belo Horizonte, é utilizada a técnica de obtenção de grafeno e óxido de grafeno em solventes orgânicos e meio aquoso a partir da esfoliação química em fase líquida do grafite e óxido de grafite. O projeto conta ainda com a caracterização destas técnicas de esfoliação química em fase líquida de alguns compostos grafitosos, utilizando espectroscopia Raman, espectroscopia de absorção no infravermelho e UV/Vis, potencial Zeta, espalhamento dinâmico de luz (DLS), microscopia eletrônica de transmissão e varredura.

No plano de negócios do Projeto MG Grafeno, com um *scale up*, a segunda fase, que viabilizará a produção em larga escala, participando então, de um comércio de grafeno.

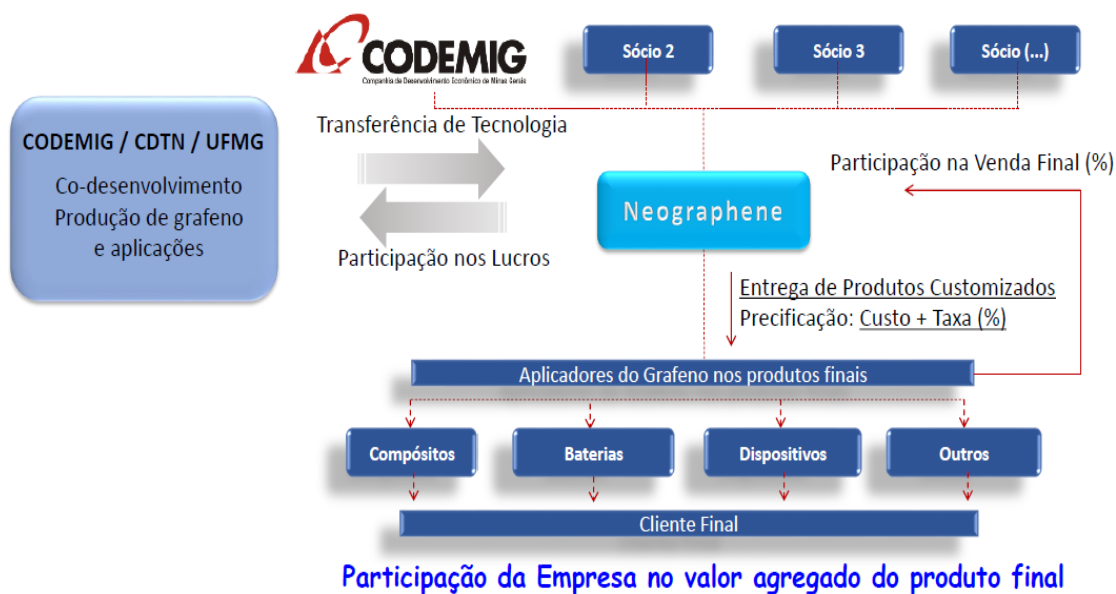


Figura 12: Modelo de estruturação da Neographene. Fonte: Codemig, 2017.

A produção do material será feita pela empresa chamada de Neographene. Ela será composta dos investimento da Codemig e os resultados do projeto de produção do grafeno a partir da grafita. Além disso, entram outros sócios com investimento privado, que acrescentam muito no valor de capital da empresa. Os lucros virão da venda de grafeno a empresas de tecnologia que aplicarão o grafeno e ainda, há a proposta de participação dos lucros no valor agregado do produto final. Com o completo investimento no projeto, o valor previsto é de 100 milhões de reais aplicados para o início da produção em larga escala.

5. RESULTADOS

5.1 PRINCIPAIS IMPACTOS ECONÔMICOS

Uma série de novas tecnologias estão começando a ter um impacto significativo no mercado. A demanda por essas novas tecnologias, combinada com sérios problemas de suprimento na China, permitem antever uma dinâmica de oferta/demanda muito interessante no futuro. A produção de grafeno a partir da grafita natural agrega enorme valor e tecnologia a esse mineral: enquanto uma tonelada métrica de grafita é hoje comercializada por aproximadamente US\$ 1.700 no mercado internacional, uma tonelada métrica de grafeno é comercializada por cerca de 500 vezes esse valor, sendo que, dependendo da qualidade do grafeno e da aplicação, o preço pode chegar a US\$ 100 ou US\$ 200 por grama.

Segundo a pesquisadora Adelina Pinheiro, do laboratório de química de nanoestruturas de carbono do Centro de Desenvolvimento da Tecnologia Nuclear/Comissão Nacional de Energia Nuclear (CDTN/CNEN), o ideal é que grafeno chegue a custar apenas dez vezes mais do que o grafite. Assim, as vantagens são mais da eficiência na sua aplicação do que somente financeiras.

Os investimentos na pesquisa mineira na UFMG já permitiram a contratação de uma equipe com pelo menos 30 pesquisadores e técnicos. Estão ainda previstos investimentos em equipamentos e na adequação de laboratórios necessários para a instalação da planta piloto. Ao consolidar as competências técnico-científicas existentes em Minas Gerais, o projeto possibilitará a criação de um ambiente propício à inovação em produtos, processos e serviços, à pesquisa e à formação de recursos humanos altamente especializados.

Isso mostra que a os investimentos já trouxeram consequências locais, com geração de alguns empregos na área acadêmica e estimulação do comércio de equipamentos laboratoriais de ponta. Além disso, aspectos ambientais tendem a ser discutidos, para mitigar os impactos da produção de grafeno, o que ainda gera mais renda ao setor ambientalista, inserido na engenharia.

O plano de negócios da parceria entre CODEMIG, CDTN e UFMG já prevê um crescimento do projeto de produção de grafeno. Este crescimento tem como objetivo a criação e implantação da Companhia do Grafeno. É desse modo que a produção em larga escala é possível, gerando mais empregos e aquecendo o mercado de tecnologias em Minas Gerais.



Figura 13: Crescimento previsto para a produção de grafeno. Fonte: Macedo, 2017.

O crédito BNDES de 100 milhões de reais ampara ideias de 6 projetos diferentes, que integram a Companhia de Grafeno. O primeiro projeto, de Minas Gerais, já conta com iniciativas privadas, que agregam como sócios da produção de grafeno. Isso mostra o dinheiro aplicado na nova cadeia de produção de grafeno, que surge naturalmente, dinamizando a economia mineira. No contexto nacional, os incentivos do governo a demais projetos tem por objetivo alavancar novos investidores no grafeno, aquecendo a economia brasileira.

No mundo, há cerca de 100 empresas relacionadas ao grafeno, sendo que a maioria atua tanto na produção quanto na exploração de aplicações desse novo e extraordinário nano material. As previsões para o mercado mundial de grafeno indicam uma Taxa de Crescimento Anual Composta (CARG) de 44% até 2020. As recentes movimentações financeiras nos países à frente dos investimentos em grafeno dão uma ideia de sua crescente importância econômica: US\$ 21,5 bilhões em 2018, incluindo investimentos em PD&I), investimentos produtivos e a criação de novas empresas e aquisições.

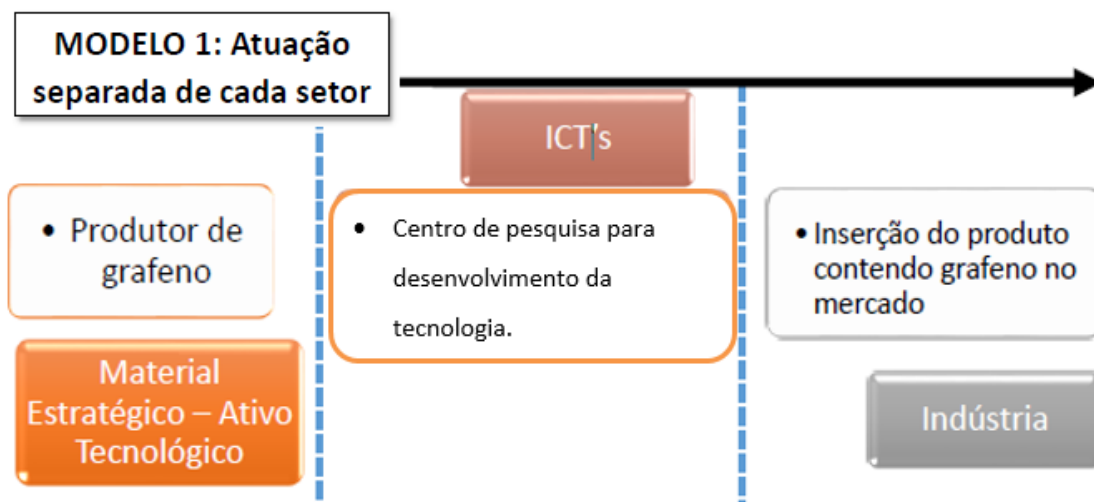


Figura 14: Primeiro modelo do mercado de grafeno. Fonte: Macedo e Codemig, 2017.

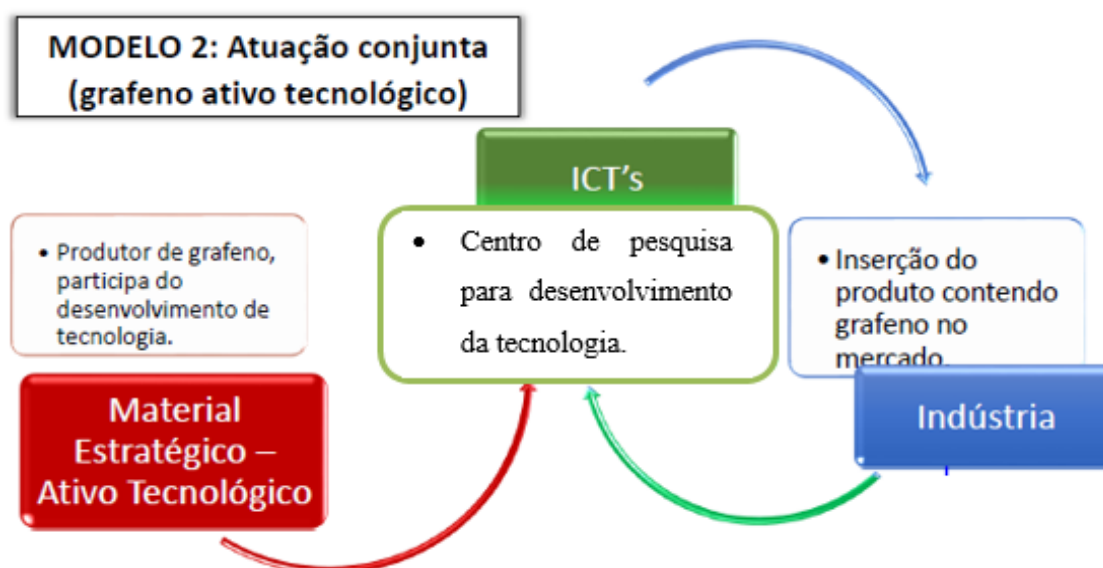


Figura 15: Segundo modelo do mercado de grafeno. Fonte: Macedo e Codemig, 2017.

Todo esse investimento previsto para o mercado que envolve o grafeno, se encontra desde a extração de matéria prima, nos produtores de grafeno, instituições de ciência e tecnologia (ICT's) e na indústria que aplica o grafeno ao produto final. No primeiro modelo de como o mercado pode funcionar, estão os produtores separadamente da ciência e desenvolvimento da tecnologia, que também trabalham independente do que a indústria propõe no produto final. Já no segundo modelo, os centros de inovação tecnológica lideram o funcionamento do mercado, com participação efetiva dos produtores e da

indústria, que incentivam o desenvolvimento da tecnologia, tanto para otimizar a produção do grafeno quanto na inovação de aplicações nos produtos finais.

O investimento no grafeno como material do futuro ocorre pelo mundo todo. E na Europa este investimento é enorme. Podendo passar de 1 bilhão de euros até 2023, apenas em pesquisa e desenvolvimento de tecnologia.

Grandes Investimentos em PD&I - O exemplo do *Graphene*

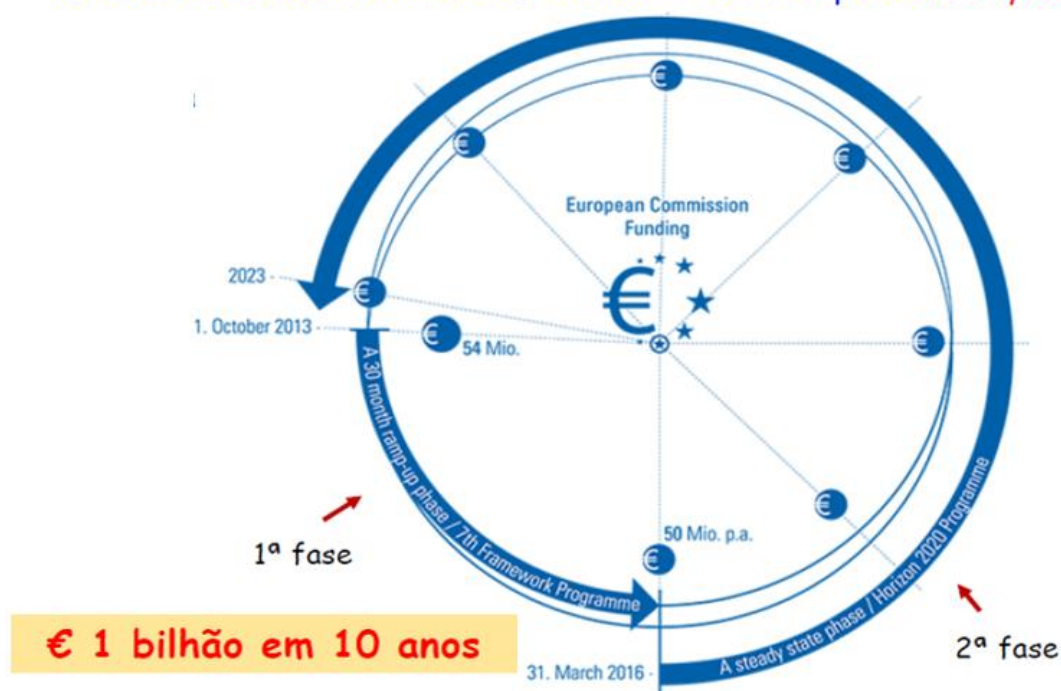


Figura 16: Investimentos em PD&I no grafeno na Europa. Fonte: Macedo, 2017.

Deste valor, de 1 bilhão de euros investidos, 50% deve vir da comunidade europeia e os outros 50 % de projetos de parcerias regionais, nacionais e transacionais. Em 2013, já haviam 150 grupos acadêmicos e industriais em 23 países europeus, e a tendência é que esse número continue subindo, no mínimo nos próximos 10 anos.

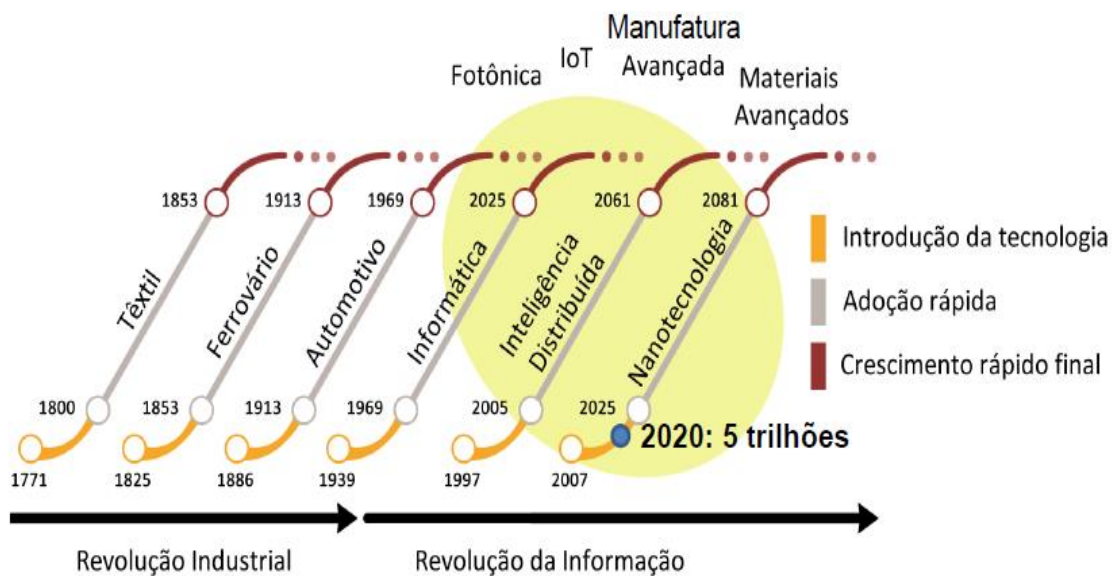


Figura 17: Avanço previsto da nanotecnologia. Fonte: LuxResearch, 2014.

Desde a revolução industrial no século XVIII, o desenvolvimento de tecnologias tem seu crescimento acelerado e posteriormente uma estabilização. O contexto atual conta com a informática na segunda metade do seu crescimento, a inteligência distribuída em crescimento avançado e a nanotecnologia na introdução da tecnologia. O grafeno está inserido no desenvolvimento da nanotecnologia e segundo a previsão, até 2020 serão gerados 5 trilhões no setor. Deste valor, uma grande fatia pode fazer parte da cadeia produtiva do grafeno.

5.2 CADEIA PRODUTIVA DE GRAFENO E SEUS IMPACTOS

A adição de valor econômico aos materiais brutos por meio de estratégias de diferenciação e de diversificação de produtos, permite gerar cadeias produtivas, a partir de vantagens competitivas dinâmicas de natureza locacional. Uma das contribuições da mineração para o desenvolvimento brasileiro, por exemplo, é a de ser o elo articulador de setores-chave da nossa economia que têm a capacidade de potencializar ciclos de expansão de maior grandiosidade para a geração de renda, de emprego, de tributos e de excedentes exportáveis no País.

Sendo assim, para completo aproveitamento de todas as excepcionais potencialidades do grafeno, faz-se necessário melhoramento nas técnicas de obtenção e manipulação,

visando principalmente viabilidade econômica. Os meios de produção mais utilizados já foram citados e a esfoliação em fase líquida é o meio mais esperado para se obter a produção em larga escala em Minas Gerais. Da pesquisa em inovação e da produção mineira, naturalmente deve surgir o restante da cadeia produtiva, formando um complexo industrial e dinamizando a economia regional.

A cadeia produtiva pode ser definida como o conjunto de componentes interligados no objetivo de suprir o consumidor final de determinados produtos ou serviços. Cadeias produtivas podem apresentar variações em sua composição, mas basicamente, podem ser citados como principais elos: fornecedores de matérias primas e equipamentos, sistema de produção e indústrias de processamento e transformação, agentes de distribuição e comercialização, e os consumidores finais (CASTRO, 2001).

O modelo de cadeia produtiva para grafeno tem como foco o produto final. Os principais componentes e fluxos da cadeia produtiva são instituições interligadas, que englobam **pesquisa e desenvolvimento** de equipamentos, **técnicas para síntese e purificação**, e posterior **comercialização**. Composto o sistema produtivo, existem as instituições que compram o grafeno para produção de componentes de dispositivos eletrônicos e outras aplicações variadas.

O principal meio de caracterização desta cadeia é a prospecção de publicações técnico-científicas e documentos de patentes e analisar a cadeia produtiva do grafeno, identificando quais são as empresas componentes do sistema produtivo.

O sistema produtivo é composto pela instituição que desenvolve a produção do grafeno (CDTN-UFMG), pela empresa que produz grafeno (Neographene), empresa que fornece grafite cristalino (Nacional de Grafite Ltda.), empresas que provêm insumos e equipamentos, empreendedores que compram o grafeno e aplicam nos devidos produtos finais e por fim, consumidores finais.

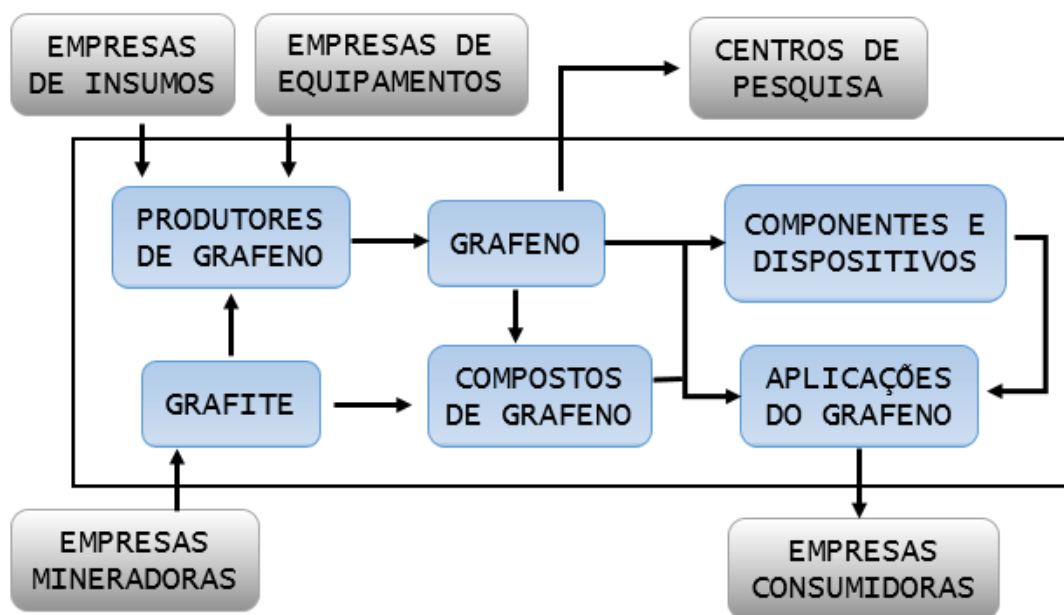


Figura 18: Elos da cadeia produtiva do grafeno. Elaboração própria. 2018.

Os fornecedores de insumos, como reagentes e gases, são as indústrias químicas de forma geral. Os fornecedores de equipamentos consistem em poucas empresas que possuem em seu portfólio sistemas automatizados capazes de produzir grafeno com boa qualidade em solução. O grafeno pode ser obtido a partir de cristais de grafite oriundos de indústrias mineradoras, no caso, a principal fornecedora seria a Nacional de Grafite Ltda. Na posse desses cristais pode-se obter grafeno através das técnicas de microesfoliação mecânica e/ou químicas. As empresas consumidoras de grafeno são variadas, frente a grande potencialidade do nanomaterial e suas inúmeras aplicações, mas podem ser citadas multinacionais como Samsung e IBM, além dos inúmeros centros de pesquisas.

O fornecedor de matéria prima da mineração, Nacional de Grafite Ltda., é o principal produtor de grafite cristalino do Brasil, produzindo até 80.000 toneladas por ano. A empresa Nacional de grafite é uma empresa brasileira, fundada em 1939, concentra suas atividades na mineração e no beneficiamento do grafite natural cristalino de alta qualidade e mantém convênios técnicos com universidades e institutos de pesquisa, utilizando seus profissionais e equipamentos para desenvolvimento dos seus projetos de pesquisa. Possui polos de mineração em Itapecerica, Pedra Azul e Salto da Divisa, todos em Minas Gerais. A empresa é o potencial maior fornecedor de grafita para a produção de grafeno, devido à proximidade, à quantidade produzida e à qualidade da grafita.

As principais empresas que fabricam e comercializam equipamentos utilizados em processos parecidos com o que se pretende utilizar em Belo Horizonte, na produção em larga escala, seriam a PlanarTECH (EUA), CVD Equipment (EUA), Aixtron (Alemanha), DME Nanotechnologie GmbH (Alemanha), *Structured Materials Industries Inc* e a *Blue Wave Semiconductors* (EUA).

Para os insumos, os candidatos principais para competitividade dentro da cadeia do grafeno são as indústrias químicas, as quais podem ser grandes multinacionais atuantes no país ou ainda empresas menores de capital nacional. Alguns exemplos podem ser a BASF e Merck KGaA, alemãs, mas com atuações enormes no Brasil e BioMark (Minas Gerais).

Grafeno pode ser comercializado de várias formas: óxido em solução, em pó ou flocos e em bolachas metálicas. Caso o objetivo seja compor um dispositivo eletrônico, por exemplo, o ideal é que o grafeno esteja sobre suporte metálico. No grupo das maiores produtoras de grafeno, até 2015, estão a Graphene Square Inc (Coreia do Sul), Graphenea (Espanha), Graphensic (Suécia), AMO GmbH Aachen (Alemanha), Graphene Supermarket (EUA), Varbeck Material (EUA) e XG Sciences (EUA). O projeto mineiro, da UFMG e Codemig, com a empresa Neographene, pretende consolidar uma planta piloto com produção de 30 kg de grafeno por ano e assim, já se tornar uma das maiores produtoras do mundo.

Fechando a cadeia com o consumo de grafeno estão grandes multinacionais, que oferecem produtos finais ao consumidor, além do setor de pesquisa que abrange um grande número de centros de pesquisas, tanto em universidades, quanto em empresas. As maiores empresas consumidoras de grafeno no mundo são a IBM (EUA), produzindo componentes eletrônicos e materiais para uso na informática; a SAMSUNG, produzindo componentes eletrônicos; a BASF (Alemanha), que utiliza o grafeno para compósitos e materiais poliméricos, a SANDISK (Canadá), para uso em componentes eletrônicos e a Bayer Material Science (Alemanha), que trabalha com desenvolvimento e inovação do grafeno. A empresa BASF abriu em 2012 um instituto de pesquisa de grafeno em conjunto com o Instituto Max Planck, que investiga materiais poliméricos. A empresa Bayer Material Science é líder mundial em produção de nanotubos de carbono e amplia seu foco de atuação para pesquisas com grafeno.

Nos próximos 20 anos veremos o grafeno cada vez mais presente em diversas tecnologias do cotidiano, com um amplo suporte de Pesquisa, Desenvolvimento e Inovação (PD&I). A China, por exemplo, já possui cerca de 2.204 patentes registradas em produtos com grafeno, seguida dos EUA, com 1.754, e da Coreia do Sul, com 1.160. Apenas a Samsung (gigante sul-coreana de tecnologia) tem mais de 500 patentes. Na Europa o desenvolvimento também já é avançado. No contexto mundial, a cadeia produtiva do grafeno está surgindo com as grandes empresas que vendem equipamentos e com as empresas consumidoras que aplicam no produto final.

A cadeia produtiva no Brasil ainda não está sistematizada, mas muitos laboratórios já adquirem quantidades pequenas de grafeno para suas pesquisas em nível de bancada. Os consumidores internacionais já absorvem a possível produção brasileira, porém não é descartada o desenvolvimento de novos empreendedores que possam aplicar o grafeno no Brasil. As empresas que podem subsidiar a cadeia com os insumos e equipamentos são diversas, principalmente provinda das grandes multinacionais, sendo que no país, a indústria química tem potencial para participar desta cadeia de produção do grafeno.

6. CONCLUSÃO

O grafeno é um material de grande potencial para uso nas tecnologias futuras e sua produção tem métodos conhecidos, mas que dependem de desenvolvimento para serem aplicados na indústria. É importante tratar deste tema, pois é um assunto novo, que tem consequências próximas e reais para o uso em tecnologias e que se insere num mercado muito interessante para a produção de grafeno. A indústria da mineração deve ser impactada pela produção deste material, já que produz a grafita como matéria prima.

O CDTN e UFMG trabalham num projeto em parceria com a Codemig para desenvolver a técnica de produção de grafeno a partir da grafita em larga escala, e com isso se forma a empresa Neographene, que pretende atuar em Belo Horizonte, Minas Gerais. A implementação do projeto e posteriormente fábrica de produção de grafeno em Belo Horizonte tem muita influência na economia, tanto da mineração, quanto do comércio

internacional. Além disso surge uma cadeia produtiva do grafeno que pode ter início e fim no país, alavancando a economia regional.

O mercado de grafita, que já é de valor para a economia brasileira, principalmente a mineira, é de interesse dos produtores de grafeno, pois a valorização da grafita na transformação para o grafeno é enorme. O valor agregado do material do futuro acresce na indústria de mineração, que normalmente já abastece o ramo da tecnologia. O que acontece então é que o resultado na economia é evidente e rápido, visto que se a cadeia do grafeno se instalar em Minas Gerais, é possível que o dinheiro gire no mercado interno, desde a extração de grafita, produção de grafeno, fabricação de insumos, disponibilização de equipamentos e na infraestrutura, com transporte e suporte da área produtora.

Com o surgimento natural desta cadeia produtiva de grafeno, é esperado ainda que empreendedores que atuam na área de aplicação do grafeno nos produtos finais (tecnologia) busquem investir ainda mais no mercado brasileiro. Podendo surgir empresas novas em Minas Gerais e no Brasil, tanto multinacionais, quanto inovações brasileiras. A esperança é de que o Brasil se desenvolva na parte final da cadeia, com mais dinheiro girando em empresas de tecnologia.

O que isso quer dizer, é que há grandes chances de a matéria prima provinda da mineração não seja apenas vendida para o exterior e o país não continue importando produtos manufaturados. Se obtiver sucesso, a cadeia produtiva do grafeno terá início, meio e fim no Brasil. Portanto o dinheiro investido na mineração não sai do país para voltar mais caro. A grafita se torna grafeno, as empresas produzem insumos no território brasileiro e aplicam na tecnologia ainda no Brasil. Por fim, o consumo de tecnologias virá do mercado interno, diminuindo o gasto em importações e crescendo o ganho em exportações.

Brasil deve investir ainda mais, devido ao que se espera do mercado de grafeno e nanotecnologias. Quando os investimentos obtiverem sucesso, o valor agregado em produtos finais aumentará os frutos da indústria, permitindo que mais dinheiro fique no país por mais processos, gerando mais empregos e mais renda.

7. REFERÊNCIAS

CARVALHO, C. Conheça o material que vai revolucionar a tecnologia do futuro. 2014. Disponível em: <canaltech.com.br/produtos/grafeno-conheca-o-material-quevai-revolucionar-a-tecnologia-do-futuro-25436/> Acesso em: 10 mai 2018.

CASTRO, N.A.H., GUINEA, F. PERES, N.M.R. NOVOSELOV, K.S., GEIM A.K. Rev. Mod. Phys 81, 109, 2009.

CHEN, G. Carbon. [S.l]: [s.n.]Vol 41, 2003. p. 579-625.

CORREA D. R. N. A síntese do Grafeno: O premeio Nobel de Física de 2010 – 2010

DARTORA, C.A.; CABRERA G.G., Phys. Lett. A 377, 907, 2013.

DARTORA, C.A.; CABRERA G.G., Phys. Rev. B 87, 165416, 2013.

DAS SARMA, S. Das Sarma, S. Adam, E. H. Hwang and E. Rossi, Rev. Mod. Phys. 83, 407, 2011.

EUSTAQUIO, J.; DAVIS, J. Grafeno – Aplicações Tecnológicas. 2017.

FIM, A C. Síntese e Propriedades de Nanocompósitos de Polietileno/Nanolâminas de grafeno Obtidos Através de Polimerização In Situ. 2012. 90p. Tese (Doutorado) – faculdade de Ciência dos Materiais, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2012.

FRAZIER, Rachel M., DALY, Daniel T., SWATLOSKI, Richard P., HATHCOCK, Kevin W. Recent Progress in Graphene-Related Nanotechnologies. Recent Patents on Nanotechnology, 3, p.164-176, 2009.

GEIM, A. K. e NOVOSELOV, K.S.; The rise of graphene; Nature; 2007, vol 6.

GEIM, A.K., MACDONALD A.H. Physics Today 60, 35-41, 2007.

JIMENEZ, S. M., DARTORA, C.A. *Physica E* 59, 1, 2014.

KARASINSKI, L. Como o grafeno poderá mudar o mundo. 2013. Disponível em: <www.tecmundo.com.br/grafeno/38557-6-formas-como-o-grafeno-poderamudar-o-mundo>. Acesso em: 13 mai. 2018.

KASTNELSON, M.I., NOVOSELOV, K.S., *Solid State Communications* 143, 3-13, 2007.

NASCIMENTO, J. P. - Esfoliação do Grafite Natural em N-metilpirrolidona e Clorofórmio para Obtenção de Grafenos, 2013.

NASCIMENTO, J.P. Esfoliação Química do Grafite Natural em mistura de solventes orgânicos: a obtenção de grafenos de poucas camadas. Dissertação de Mestrado CDTN, 2013.

NOVOSELOV, K.S. GEIM, A.K. MOROZOV, S.V. JIANG D., ZHANG Y., DUBONOS, S.V., GRIGORIEVA, I.V., FIRSOV, A.A., *Science* 306, 666, 2004.

NOVOSELOV, K.S., JIANG D., SCHEDIN F., BOOTH T.J., KHOTKEVICH V.V., MOROZOV S.V., GEIM A.K., *PNAS* 102, 10451, 2005.

PROACTIVE INVERTORS. Kibaran resources inks MOU for graphene use in 3D printing. 2014. Disponível em: <<http://www.proactiveinvestors.com.au/companies/news/55821/kibaran-resources-inks-mou-for-grapheneuse-in-3d-printing-55821.html>>. Acesso em: 28 out. 2017.

QINGDAO H. Company profile. Disponível em: <<http://www.hgky.net/en/col.jsp?id=123>>. Acesso em: 20 abr. 2018.

ROHDE, A. R. *Metalografia Preparação De Amostras - Uma Abordagem Pratica* – 2010.

SANTOS, M. Brasil vai cair 2 posições para 9ª maior economia, diz FMI. 2015. Disponível em: <<http://exame.abril.com.br/economia/noticias/brasil-vai-cair-2-posicoes-para-9a-maior-economia-diz-fmi>>. Acesso em: 10 mar. 2018.

SCHULZ, P. Nanotecnologia: uma história um pouco diferente. *Ciência de Hoje*, Rio de Janeiro, out. 2013. p.26-29.

SEERS, K.; PETERSEN, A.; BOWMAN, D. The social and economic impacts of nanotechnologies: a literature review. Disponível em: <http://www.innovation.gov.au/Industry/Nanotechnology/NationalEnablingTechnologiesStrategy/Documents/SocialaEconomicImpacts_LiteratureReview.pdf>. Acesso em: 19 mar. 2018.

SEMENOFF, G.W. *Phys. Rev. Lett.* 53, 2449, 1984.

SILVA, C. R. e SCAPIN, K. Síntese do Grafeno e Produção de Nanocompósitos Poliméricos. Trabalho de conclusão de curso - Centro Universitário das Faculdades Associadas de Ensino – UNIFAE, 2013.

SLEEPYHEAD. Graphene. Disponível em: <<https://www.sleepyhead.co.nz/whysleepyhead/coretechnologies/graphene>>. Acesso em: 06 jun. 2018.

THE UNIVERSITY OF MANCHESTER. The story of graphene. Disponível em: <<http://www.graphene.manchester.ac.uk/explore/the-story-of-graphene/>>. Acesso em: 2 mai. 2018.

UFMG. Evento internacional sobre grafeno reúne especialistas em BH. 2010. Disponível em: <<https://www.ufmg.br/online/arquivos/017642.shtml>>. Acesso em: 10 out. 2017.

USPTO. Results of search in US patent collection for: graphene AND “International Business Machines Corporation”. Disponível em: <<http://patft.uspto.gov/netacgi/nph/Parser?Sect1=PTO2&Sect2=HITOFF&p=1&u=%2Fnetacgi%2FPTO%2Fsearch-bool.html&r=0&f=S&l=50&TERM1=graphene&FIELD1=&co1=AND&TERM2=Inter>>

national+Business+Machines+Corporation&FIELD2=&d=PTXT>. Acesso em: 15 jun. 2018.

VIEIRA SEGUNDO J. E. D., VILAR E. O. Revista Eletrônica de Materiais e Processos, v. 11, n. 2 54–57, 2017.

WAN, F. Metals of Africa produces high-quality graphene from Mozambique site. 2015. Disponível em: <<http://newmaterialsnews.com/graphene-news/metals-of-africa-produces-high-quality-graphenefrom-mozambique-site>>. Acesso em: 10 abr. 2018.

Xiaosong Wu, Mike Sprinkle, Xuebin Li, Fan Ming, Claire Berger and Walt A. de Heer, Phys. Rev. Lett. 101, 2008.

YUNG, R. Grafeno Pode Tornar Conexões Até 100 Vezes Mais Rápidas. Disponível em: <<http://codigofonte.uol.com.br/noticias/grafenopodetornar-conexoes-ate-100-vezes-mais-rapidas>>. Acesso em: 20 de nov 2017.

ZAP & GO. Frequently asked questions. Disponível em: <<https://www.zapandgocharger.com/frequentlyasked-questions.html>>. Acesso em: 13 mai. 2018.

ZICA, A. S. Esfoliação Eletroquímica, Deposição Eletroforética e Caracterização de Nanofolhas de Óxido de Grafite. – Dissertação apresentada à Universidade Federal de Viçosa, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Física Aplicada, para obtenção do título de Magister Scientiae – 2013.