



MÉTODO DE HUMMERS: SUA IMPORTÂNCIA PARA O ESTUDO DA SÍNTESE QUÍMICA DO OXIDO DE GRAFENO

Mariana Giacomini PALACIO¹
Elton Aparecido Prado dos REIS²

RESUMO: Este artigo trata sobre o principal método de extração de Grafeno, só que de diferentes perspectivas tratou-se do original e seu modificado. Existe muitos estudos para aplicações do grafeno principalmente para a área industrial, na qual é uma área de grande relevância nacional. E para que essas aplicações se tornem viáveis para escala industrial é necessário um volume de grafeno muito grande e para isso muitas pessoas e empresas tem pesquisado qual é o método mais viável em quantidade e custo-benefício. A metodologia de pesquisa utilizada foi a descritiva porque explicou a origem do método de Hummers e suas modificações ao longo dos anos. Além de trazer um problema atual: a dificuldade dos métodos para a extração do material. A abordagem do problema fez uso da pesquisa qualitativa através da evidenciação e de métodos de síntese química do material, por meio de procedimento técnico bibliográfico.

Palavras-chave Grafeno. Síntese química. Método de Hummers. Método de Hummers modificado.

1 INTRODUÇÃO

Na sociedade contemporânea de alta tecnologia e desenvolvimento de novos produtos tecnológicos, o grafeno se tornou um dos materiais mais promissores e de grande valorização no meio científico e industrial devido às suas propriedades excepcionais. Em razão das suas características excelentes que quando comparadas a outros materiais utilizados nas produções são correspondentes. Por exemplo no caso da condutividade elétrica correspondente com a do cobre.

¹ Discente do 4º ano do curso de Engenharia de Produção do Centro Universitário Antônio Eufrásio de Toledo de Presidente Prudente. e-mail: mahpalcio0705@gmail.com Bolsista do Programa de Iniciação Científica TOLEDO 2022.

² Docente do curso Engenharia de Produção e de Engenharia Civil do Centro Universitário Antônio Eufrásio de Toledo de Presidente Prudente. Doutor em Ciência e Tecnologia de Materiais pela Faculdade UNESP-Presidente Prudente e-mail@elton.reis@toledoprudente.edu.br. Orientador do trabalho.

Entretanto a dificuldade de produção em larga escala ainda é uma das principais dificuldades para a fabricação de itens em grandes quantidades como baterias. Em função dessa situação é necessária uma busca por melhores, mais eficientes e produtivos métodos de obtenção do grafeno.

Existem diversos métodos para obtenção do grafeno como exfoliação mecânica, síntese química, deposição química na fase vapor (CVD), CVD por plasma, crescimento epitaxial sobre superfícies eletricamente isolantes, entre outros.

A melhor técnica para obtenção do grafeno em larga escala segundo a bibliografia é pela síntese química. O método consiste em diferentes etapas, desde a oxidação química do grafite, seguida pela conversão do óxido de grafite em óxido de grafeno (GO) e finalizando com redução do GO.

A metodologia da síntese do óxido de grafite aplicada pela primeira vez no ano de 1859 por D.C. Brodie.

Ao longo dos anos, novos cientistas criaram métodos para a sintetização do óxido de grafite sendo os mais conhecidos :Staudenmaier; Holfmann; e Hummers. (DE BARROS; VALERA. , =2016)

O método de Staudenmaier é uma técnica eficiente para produção de óxido de grafite, porém sua dificuldade em controlar a temperatura de reação o torna pouco empregado. (DE BARROS; VALERA. , =2016)

A metodologia aplicada atualmente é a de Hummers que ao longo do tempo teve alterações importantes como a diminuição de reagentes, tornando prático e eficaz sendo conhecido como método de Hummers modificado. Ao se procurar na bibliografia encontram-se diferentes concentrações de reagentes e tempos distintos de reação, não tendo um protocolo padrão. (DE BARROS; VALERA. , =2016)

Kim et al., 2015, em sua bibliografia comparou os dois métodos práticos de Staudenmaier e Hummers modificado, para a aplicação em eletrodos. O resultado obtido foi que o óxido de grafeno reduzido (GO_r) pela metodologia de Hummers modificado mostrou-se mais eficaz ao apresentar resistência das folhas de grã-fino e vantagens na transmitância. (DE BARROS; VALERA. , =2016)

Já em outros estudos comparou-se as técnicas de Hummers modifica e Brodie, em relação ao nível de oxidação. A conclusão desses estudos apresentou como a oxidação mais efetiva atreves do método de Hummers modificado, tendo um

valor de 47,8% de oxigênio, comparado com o método de Brodie no qual o óxido apresentou apenas 28,2%. (DE BARROS; VALERA. , =2016)

Ao entende-se a importância desse material para a sociedade e principalmente sua obtenção, precisa-se entender qual era o método de Hummers original e suas modificações ao longo dos anos e seus motivos de segurança, preço e tempo.

2 MÉTODO DE HUMMERS

As informações desse tópico foram obtidas do trabalho "Preparation of Graphitic Oxide" publicado por Hummers e Offeman.

A preparação do óxido de grafeno anteriormente ao de Hummers descritos na literatura era de procedimentos demorados e perigosos

Hummers desenvolveu um método relativamente seguro para obtenção do óxido de grafeno, a partir do grafite, mistura de ácido sulfúrico, nitrato de sódio e por final permanganato de potássio.

Desde Brodie a produção de óxido de grafeno era preparada com fortes misturas oxidantes contendo um ou mais ácidos concentrados além de material oxidante, tornando as reações mais complexas e perigosas.

Hummers em seu trabalho cita as metodologias de Brodie e Staudenmaier e relaciona com a literatura que eram seu elemento de estudo com o perigo das reações de ácidos e oxidantes concentrados. Exemplificando o trabalho do Staudenmaier ele traz que nessa técnica o grafite é oxidado nos ácidos sulfúrico e nítrico, respectivamente, ambos concentrados com clorato de potássio.

O trabalho de Hofmann, Frenzels e Hamdi utilizando o método de Staudenmaier confirmou as dificuldades e o perigo observado por Hummers. Nesse processo, os cientistas envolveram uma reação de ácido sulfúrico concentrado com a adição de clorato de potássio e ácido nítrico concentrado (63%) e por fim o grafite. Apesar do clorato de potássio ser mexido lentamente e com cuidado na mistura, o período da reação durou uma semana de preparo com resfriamento. E teve para cada 1g de grafite tratado 10 g de clorato de potássio. Além do perigo iminente de explosão da reação.

Em seu trabalho Hummers realizou a oxidação do grafite para óxido de grafeno através do tratamento do grafite com uma mistura de ácido sulfúrico

concentrado, nitrato de sódio e permanganato de potássio. Seu processo teve em média duração de menos que duas horas para sua finalização e suas temperaturas foram menores que 45C e principalmente foi realizado com segurança em comparação aos métodos comparados anteriormente.

2.1 Experimento

Para melhor compreensão dos procedimentos realizados será explicado passo a passo do experimento realizado e publicado por Hummer juntamente com Offeman.

A preparação do óxido de grafeno iniciou-se com a agitação de 100g de grafite em pó e 50 g de nitrato de sódio em 2,3 litros de ácido sulfúrico. Esses materiais foram misturados em um pote de 15 litros resfriado e mantido a um banho de gelo como medida de segurança.

Manteve-se à agitação constante, adicionando 300 g de permanganato de potássio a solução. Em razão da reação exotérmica aquecendo o meio, adicionou cuidadosamente e em pequenas quantidades o permanganato de potássio controlando o aumento da temperatura da reação.

Logo em seguida o banho de gelo foi então removido e a temperatura de a suspensão trazida para 2 C, onde foi mantida por 30 minutos. Com o avanço da reação, a mistura diminuía sua efervescência.

Ao final de 20 minutos, a mistura tornou-se uma pasta de cor marrom acinzentada, e com uma mínima quantidade de gás.

Após 30 minutos 4,6 litros de água foi lentamente adicionado e agitado, causando efervescência e aumento da temperatura. O precipitado diluído, agora de cor marrom, foi mantido a 37C por 15 minutos.

Novamente a solução foi ainda mais diluída com aproximadamente 14 litros de água morna e peróxido de hidrogênio para reduzir o permanganato residual e o dióxido de manganês para sulfato de manganês, no qual ele é solúvel e incolor.

Após o seu tratamento de dissolução com o peróxido a solução se tornou amarela brilhante.

Foi realizada uma filtração do precipitado, resultando em uma massa marrom amarelada.

No caso da filtração teve que ser feita enquanto ainda a solução estava quente para evitar a formação do sal de ácido metílico.

Em seguida a filtração, o precipitado foi diluído novamente em 32 litros de água. Prosseguindo com a separação das impurezas do sal e as retirando.

Finalizando com um processo de centrifugação seguido de desidratação sobre o pentóxido de fósforo a vácuo, concluindo com a formação seca do óxido de grafeno.

Na tabela presente no trabalho publicado de Hummers (tabela 1), consegue-se ter uma melhor compreensão do resultado obtido e sua comparação ao outro método que então utilizado.

Tabela 1- Porcentagem de produto por método feito.

Method	% by weight				Carbon-to-oxygen atomic ratio
	Carbon	Oxygen	Water	Ash	
Acid-permanganate-nitrate	47.06	27.97	22.99	1.98	2.25
Staudenmaier	52.11	23.99	22.22	1.90	2.89

HOUSTON, TEXAS

Fonte: (HUMMERS; OFFEMAN, 1958)

Em perspectiva desse cenário entende-se a utilização desse método e até seu melhoramento, porém cuidados devem ser mantidos nas observações das limitações de temperatura.

3 MÉTODO DE HUMMERS MODIFICADO

O método de Hummers como visto anteriormente possui altas quantidades de cada reagente utilizado na síntese e essas quantidades ao longo do tempo foram modificadas.

Além da estequiometria da reação, ou melhor medidas de reagentes, estudos e experimentos realizaram mudanças na temperatura e parâmetros de tempo de oxidação. (MARCANO et al., 2018)

Atualmente, já existem muitos trabalhos com uma etapa anterior de Hummers com pré-oxidação

Para compreender melhor essas mudanças, buscou-se na literatura trabalhos utilizando o método de Hummers modificado. Nessa busca encontramos o

seguinte trabalho “NOVO PROTOCOLO DE OBTENÇÃO DE ÓXIDO DE GRAFITE” dos seguintes autores N. G. de Barros; T. S. Valera. Publicado no 22º CBECiMat - Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais no ano de 2016. Esse trabalho trouxe essas mudanças em evidência nos procedimentos experimental e pode ser observado nos detalhes do desenvolvimento do método no qual está apresentado a seguir

3.1 Experimento

O primeiro passo feito foi uma pré-oxidação do grafite

Iniciou-se adicionando-se 10g do material a solução de 30mL de ácido sulfúrico (H_2SO_4) concentrado (95 - 98% m/m), 5g de persulfato de potássio ($K_2S_2O_8$) e 5 g de pentóxido de difósforo (P_2O_5).

O sistema permaneceu por 6 horas, com a temperatura estável em 80°C. Logo após ocorreu a filtragem da dispersão, com coloração escura preta-azulada.

O produto da reação, o sólido. Foi submetido a lavagens consecutivas até a obtenção de uma solução de PH neutro (aproximadamente 7).

Finalizando essa etapa com secamento em estufa durante 24 horas com a temperatura em 60°C.

O segundo passo foi a submissão do grafite ao método de Hummers modificado.

Começou com a adição de 460 mL de ácido sulfúrico (H_2SO_4) concentrado (95 - 98% m/m) e 5g de nitrato de sódio ($NaNO_3$) ao grafite pré-oxidado, agitando o sistema e mantendo-o em banho de gelo (a uma temperatura de cerca de 5°C), por 30 minutos.

A próxima fase do método foi a adição com cuidado e lentamente de 30g de permanganato de potássio ($KMnO_4$) durante 30 minutos. Após a adição ainda manteve a reação refrigerada por mais 30 minutos.

Com o final deste tempo, o sistema foi aquecido a temperatura de 40°C, por um período de 2 horas

Logo após, acrescentou-se 920 mL de água deionizada ao sistema e colocou-se em agitação por mais 15 minutos.

Em seguida incorporou 50 mL de solução aquosa de peróxido de hidrogênio(H_2O_2) (30% m/m) ao sistema, o qual permaneceu sob agitação por um período de mais 30 minutos. A dispersão obteve uma coloração amarela.

Ao ponto dessa coloração o sistema foi filtrado em funil de Büchner, em sistema a vácuo.

O sólido mantido no funil, passou-se por outra lavagem utilizando 1 L de solução aquosa de ácido clorídrico (HCl) (10% m/m).

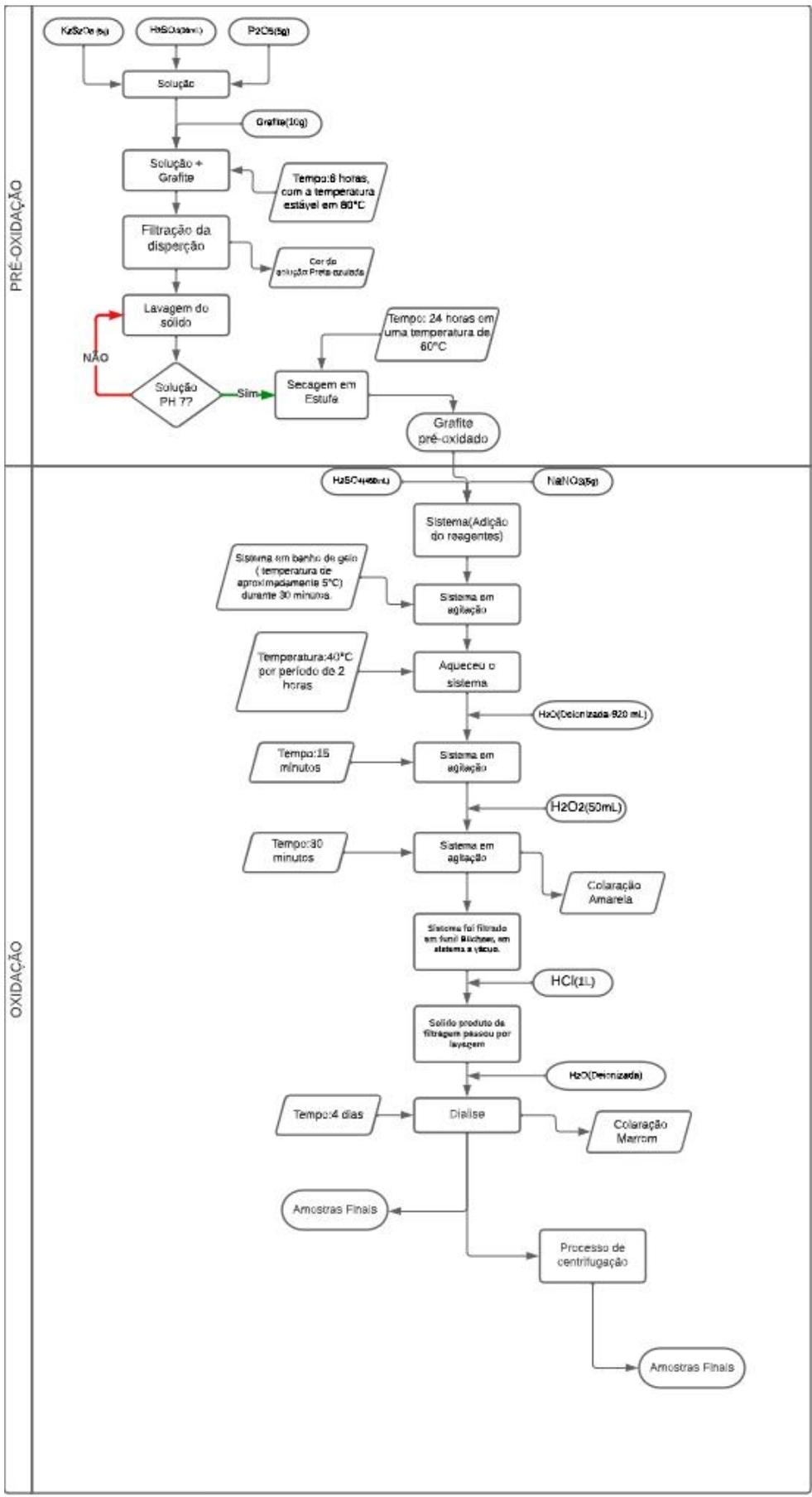
Diálise utilizando água deionizada foi o próximo passo durante 4 dias para neutralização do PH

Com a diálise a coloração amarela se transformou em marrom.

Em seguida, dividiu-se as amostras uma parte foi submetido a centrifugação por 15 minutos com uma rotação de 2000 RPM.

O processo de centrifugação utilizou-se para remover as partículas precipitadas, que não foram oxidadas, com o objetivo de ter um óxido de grafite mais puro.

Imagem 1- Fluxograma do experimento.



Fonte: (PALACIO, 2022)

4 CONCLUSÃO

O grafeno é um material de grande relevância ao se considerar suas excelentes propriedades principalmente aplicações via industrial. O único problema desse material é a extração dele que ainda está em pesquisa e estudo para considerar uma extração em escala industrial, além de tornar sua extração mais acessível. (PALACIO; REIS, 2021)

Como observado anteriormente, os métodos apresentados ainda possuem uma grande dificuldade quando pensados em escala industrial. Pelos sistemas propostos e seus materiais para uma grande escala. Porém ainda ao se compara a outros métodos e sínteses a de Hummers possui o maior custo-benefício. O problema com sua extração ainda é seu grande empecilho de ser usado em muitas aplicações atualmente. No momento que a extração desse material tiver em escala industrial ele poderá ser a causa de uma nova revolução tecnológica nos dias atuais (PALACIO; REIS, 2021)

Ao se analisar, os métodos de extração do material e seu grande potencial, além do fato de que as sínteses químicas de extração do material são através do grafite. Existem pesquisas em desenvolvimento sobre o resíduo de grafite utilizado na fabricação de sementes, com o intuito de usar esse resíduo como matéria prima para extração de oxido de grafeno. Pressupondo as mesmas características do grafite. (PALACIO; REIS, 2021)

REFERÊNCIAS

BRASIL. Constituição (1988). **Constituição da República Federativa do Brasil**. Brasília: Senado, 1988.

CENTRO UNIVERSITÁRIO “ANTONIO EUFRÁSIO DE TOLEDO” de Presidente Prudente. **Normalização de apresentação de monografias e trabalhos de conclusão de curso**. 2007 – Presidente Prudente, 2007, 110p.

DE BARROS, N. G.; VALERA. , T. S. NOVO PROTOCOLO DE OBTENÇÃO DE ÓXIDO DE GRAFITE. **22º CBECiMat - Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais** , [s. l.], =2016. PDF.

HUMMERS, WILLIAM S.; OFFEMAN, RICHARD E. Preparation of Graphitic Oxide. **THE BAROID DIVISION**, [s. l.], 28 mar. 1958.

MARCANO, Daniela C *et al.* Correction to Improved Synthesis of Graphene OxideAC. **ACS Publications**, [s. l.], 12 jan. 2018. PDF.

PALACIO, Mariana Giacomini; REIS, Elton Aparecido Prado dos. GRAFENO:O NOVO MATERIAL DE GRANDE PONTENCIAL PARA ÁREA INDUSTRIAL. **ETIC** , [s. l.], 2021. PDF.