

ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA DE ÓXIDO DE GRAFENO COM DIFERENTES NÍVEIS DE OXIDAÇÃO*

Géssica Seara Faria¹
Andreza Menezes Lima²
Wagner Anacleto Pinheiro³

Resumo

Dispersões de óxido de grafeno com diferentes tempos de oxidação (4,5 h, 24 h, 3 dias, 7 dias e 10 dias de oxidação) foram produzidas pelo método de Hummers modificado. As dispersões foram caracterizadas por análise termogravimétrica (TGA) e difração de raios X (DRX). Com o aumento do tempo de oxidação foi detectado o aumento de perda de massa no primeiro estágio bem como da massa total. Tempos superiores de oxidação resultaram no aumento da distância interplanar entre as camadas de carbono, facilitando a perda de massa no primeiro estágio, que consiste na remoção de água adsorvida. O aumento da perda de massa foi, também, atribuído ao maior grau de esfoliação para as dispersões mais oxidadas, sendo estes efeitos mais evidenciados para dispersões com sete e dez dias de oxidação. Com o auxílio das análises de difração de raios X verificou-se o deslocamento do pico referente ao plano (002) do carbono para menores valores de 2θ , associado a redução gradual a intensidade dos picos à medida que o tempo de oxidação foi aumentado. O sucessivo deslocamento dos picos e redução da intensidade corroboraram os resultados de TGA, reforçando o aumento da distância interplanar e nível de esfoliação conforme o tempo de oxidação foi aumentado.

Palavras-chave: óxido de grafeno; nível de oxidação; análise termogravimétrica; TGA

THERMOGRAVIMETRIC ANALYSIS OF GRAPHENE OXIDE WITH DIFFERENT OXIDATION LEVELS

Abstract

Graphene oxide dispersions with different oxidation degrees (4.5 h, 24 h, 3 days, 7 days and 10 days of oxidation) were produced by modified Hummers method. The dispersions were characterized by thermogravimetric analysis (TGA) and X ray diffraction (XRD). As the oxidation degree increased, was detected an increment in mass loss in the first stage as well as the total mass. Higher oxidation degrees resulted in an increment of the interplanar distance between the carbon layers, facilitating mass loss during the first stage, which consists in removing adsorbed water. The rise of mass loss was, also, attributed to the higher degree of exfoliation of the more oxidized dispersions, these effects being more evident for dispersions with seven and ten days of oxidation. The X-ray diffraction allowed to identify the displacement of the peak referring to the (002) carbon plane to smaller values of 2θ , along with gradual intensity reduction of the peaks as the oxidation degree was increased. The successive displacement of the peaks and intensity reduction corroborated TGA results, reinforcing the rise of interplanar distance and exfoliation level as the oxidation level was increased.

Keywords: graphene oxide; oxidation level; thermogravimetric analysis; TGA

¹ Engenheira Metalúrgica, doutoranda em Ciências dos Materiais, SE/4 - Seção de ensino de Engenharia Mecânica e de Materiais, Instituto Militar de Engenharia, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.

- ² *Engenheira Mecânica, doutoranda em Ciências dos Materiais, SE/4 - Seção de ensino de Engenharia Mecânica e de Materiais, Instituto Militar de Engenharia, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.*
- ³ *Engenheiro Metalúrgico, doutor em Ciências dos Materiais, professor/coordenador, SE/4 - Seção de ensino de Engenharia Mecânica e de Materiais, Instituto Militar de Engenharia, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.*

1 INTRODUÇÃO

O grafeno é um material inovador e vem sendo extensivamente estudado desde a sua descoberta em 2004 por André Geim e Konstantin Novoselov [1]. Consiste em uma monocamada de atômica de carbono com estrutura hexagonal 2D e é conhecido em virtude de suas excepcionais propriedades mecânicas, térmicas e elétricas [2, 3, 4]. Tais propriedades são vantajosas para inúmeras aplicações que podem variar desde materiais compósitos [5] às células solares [6]. A grande variedade de aplicações tem cada vez mais aumentado a demanda não só pelo grafeno puro, como também por seus derivados, dos quais pode ser citado o óxido de grafeno.

Diferentes métodos para obtenção de grafeno e seus derivados já foram consolidados, e um dos processos de baixo custo, associado a obtenção de um grande volume de material, é a esfoliação do grafite em fase líquida por rota química [3]. O processo consiste em oxidar e esfoliar o grafite em fase líquida, obtendo-se o óxido de grafeno (GO). A dispersão obtida pode ser em seguida reduzida quimicamente ou termicamente, restaurado a estrutura original do grafeno, porém com uma quantidade maior de defeitos em sua rede, sendo denominado óxido de grafeno reduzido (rGO ou TrGO) [7, 8].

Diferente do grafeno puro (monocamada de carbono), o óxido de grafeno pode ser constituído de até dez camadas de carbono e possui uma grande quantidade de grupos funcionais de oxigênio na superfície e intercalando as camadas. Assim, o grafite, inicialmente hidrofóbico passa a ser um material hidrofílico de grande interesse tecnológico [7]. Dentre as etapas de produção do GO a oxidação costuma ser a etapa mais morosa, podendo ser variada desde algumas horas até alguns dias, e exerce grande influência nas características finais do material [9, 10].

A respeito da caracterização dessa gama de materiais existem diversas técnicas, podendo ser citadas: espectroscopia Raman, microscopia eletrônica de varredura (MEV), microscopia eletrônica de transmissão (MET), microscopia de força atômica (AFM), espectroscopia de fotoelétrons de raios X (XPS), difração de raios X, etc. No entanto, as técnicas em geral caracterizam a superfície das amostras ou apenas algumas partículas, não sendo possível analisar o material como um todo. A análise termogravimétrica, ou termogravimetria, é uma técnica que permite a caracterização de um volume superior de material e consiste em analisar a perda de massa da amostra em função da temperatura [11]. Uma pequena quantidade da amostra é colocada em uma balança de ultra alta precisão e um forno com atmosfera controlada promove o aquecimento até altas temperaturas.

O presente trabalho consiste em utilizar a termogravimetria para caracterizar dispersões de óxido de grafeno que foram produzidas com diferentes tempos de oxidação e correlacionar com resultados obtidos por difração de raios X.

2 DESENVOLVIMENTO

2.1 Materiais e Métodos

Dispersões de óxido de grafeno foram produzidas a partir do grafite Graflake 99550 pelo método de Hummers [12] modificado por Rourke *et al.* [10], utilizando NaNO_3 , H_2SO_4 e KMnO_4 . A etapa de oxidação conduzida pela adição de KMnO_4 , que normalmente é mantida durante 7 dias, foi variada conforme Faria [13] obtendo-se dispersões GO com cinco tempos de oxidação diferentes, sendo: 4,5 horas, 24 horas, 3 dias, 7 dias e 10 dias. As dispersões obtidas foram esfoliadas e lavadas repetidamente, a princípio com uma solução H_2SO_4 a 3% e H_2O_2 a 0,5% e em seguida com água deionizada, em uma centrífuga Hettich ROTINA 420R, velocidade de 9300 rpm.

As curvas da análise termogravimétrica foram obtidas no Laboratório de Apoio Instrumental (LAPIN1) do Instituto de Macromoléculas Professora Eloisa Mano (IMA-UFRJ), utilizando um analisador termogravimétrico TGA Q-500, fabricante TA Instruments. As dispersões foram aquecidas da temperatura ambiente até 800°C , com taxa de aquecimento de $10^\circ\text{C}/\text{min}$, em uma atmosfera controlada de nitrogênio. O peso inicial de cada amostra utilizado para obtenção das curvas de TGA está representado na Tabela 1.

Tabela 1. Peso das amostras adicionado ao analisador termogravimétrico

Amostra	Peso inicial (mg)
4,5 h	2,16155
24 h	7,42927
3 dias	3,15698
7 dias	5,29900
10 dias	9,37329

As dispersões foram também caracterizadas por difração de raios X utilizando a geometria Bragg-Brentano, em um difratômetro modelo X'Pert Pro MPD da PANalytical, com radiação de cobre ($\lambda = 1,54 \text{ \AA}$). A tensão e corrente utilizados foram 45 kV e 40 mA, respectivamente, e intervalo de varredura entre 5 a 20° .

2.2 Resultados e Discussão

As curvas termogravimétricas junto às curvas de termogravimetria derivada (DTG) são exibidas na Figura 1, para cada tempo de oxidação. A primeira perda de massa é observada próximo a 100°C devido a remoção de água adsorvida entre as camadas de GO [14]. Em seguida outra perda de massa é observada até aproximadamente 250°C , referente a eliminação de grupos funcionais menos estáveis presentes nas folhas de GO [15]. A terceira perda de massa ocorre acima de 300°C e é mais facilmente observada para as amostras com 4,5 h e 3 dias de oxidação. Nesta última faixa grupos funcionais mais estáveis são removidos [14].

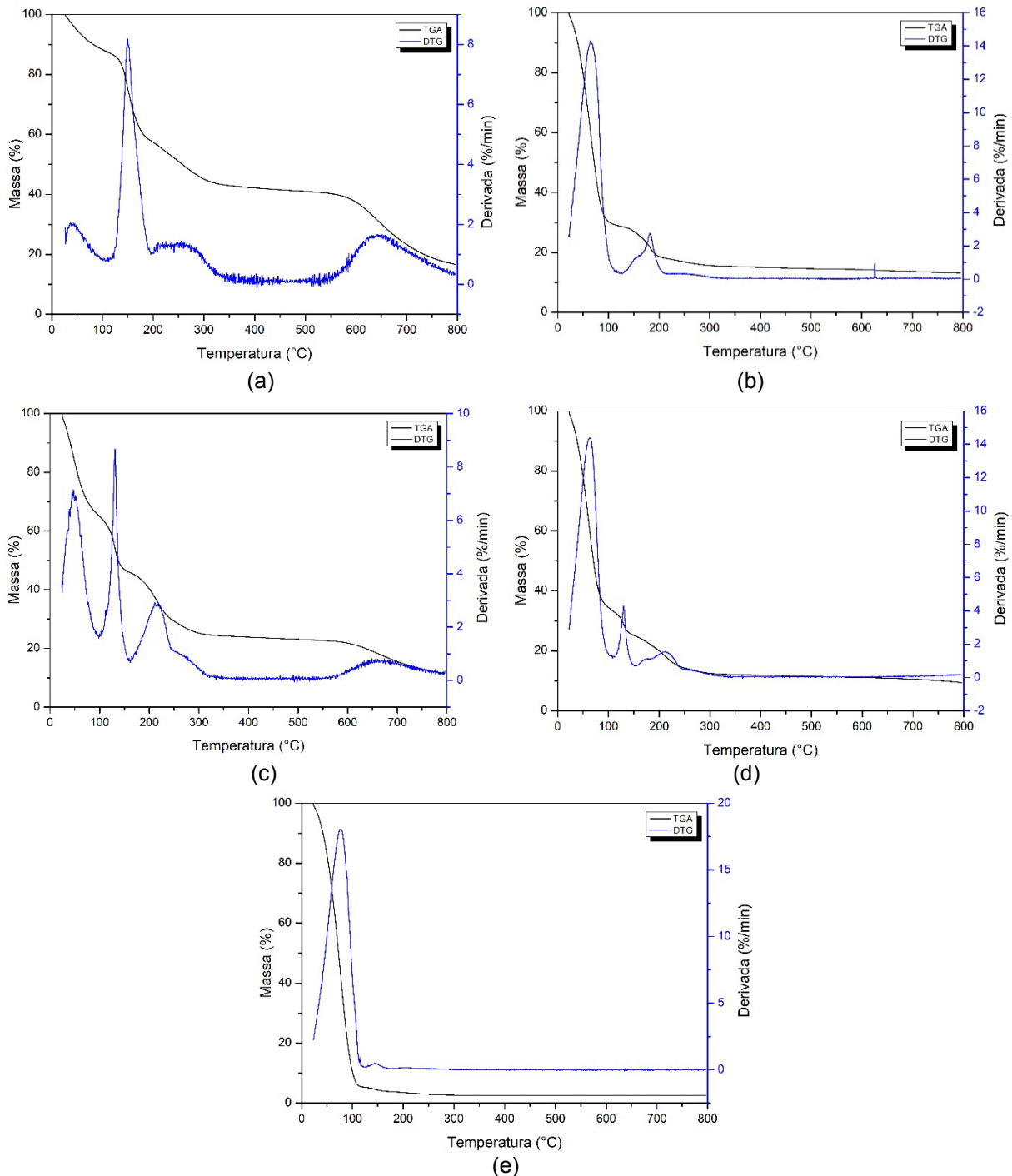


Figura 1. Curvas TGA e DTA para diferentes tempos de oxidação: (a) 4,5 horas, (b) 24 horas, (c) 3 dias, (d) 7 dias e (e) 10 dias.

A Tabela 1 mostra o percentual de perda de massa em cada faixa de temperatura e a Figura 2 mostra comparativamente as curvas termogravimétricas de acordo com o tempo de oxidação. À medida que o nível de oxidação foi aumentado é notável o incremento da perda de massa na primeira faixa de temperatura (até 100°C) e redução da perda de massa para as demais faixas.

O aumento do tempo de oxidação pode contribuir para maiores níveis de esfoliação do GO, uma vez que maiores quantidades de grupos oxigenados passam a intercalar as camadas de carbono [13]. Dessa forma, a maior perda de massa para tempos elevados de oxidação, principalmente para as amostras com 7 e 10 dias, pode ser

associada a presença de *few layers* (poucas camadas) e até mesmo *monolayers* (monocamadas) de carbono. Já para amostras com menores tempo de oxidação, a baixa perda de massa inicialmente está, possivelmente, associada ao número de camadas de carbono superior devido ao baixo grau de esfoliação, o que torna a remoção de água adsorvida entre as camadas mais difícil. É importante destacar que houve também um incremento de perda da massa total conforme o tempo de oxidação foi estendido. O aumento da perda total pode ser correlacionado a maior facilidade de remoção não só da água adsorvida, como também à eliminação de grupos funcionais antecipadamente.

Tabela 2. Perda de massa de acordo com a faixa de temperatura e tempo de oxidação

	4,5 h	24 h	3 dias	7 dias	10 dias
Temperatura (°C)	Perda de massa (%)				
0 a 100	14	70	36	64	94
100 a 300	42	11	34	21	2
> 300	26	6	18	6	1
Total	82	87	88	91	97

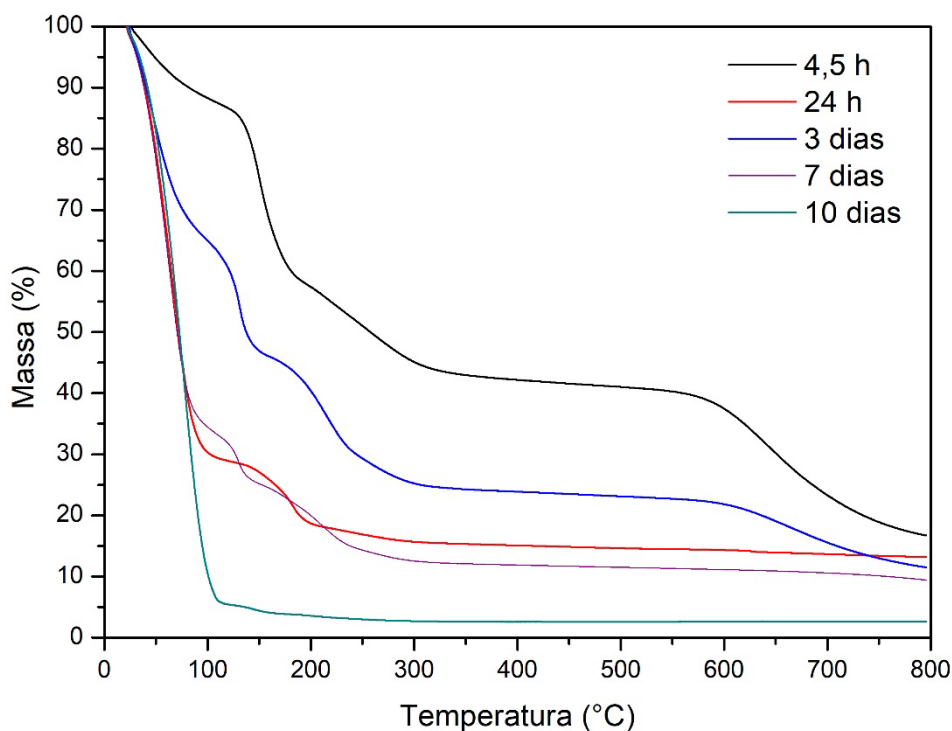


Figura 2. Curvas TGA de acordo com o tempo de oxidação.

Os difratogramas obtidos, de acordo com o tempo de oxidação das dispersões, são mostrados na Figura 3. O pico referente ao plano (002), que pertence à estrutura hexagonal do carbono, foi detectado, porém com um deslocamento para menores valores de 2θ em relação a posição do mesmo quando comparado ao grafite precursor [16]. O deslocamento deste pico é característico para o GO, levando em consideração que a distância é inversamente proporcional a 2θ , como mostra a lei de Bragg (Equação 1), uma vez que os grupos funcionais presentes entre as camadas de carbono aumentam a distância interplanar [16].

$$\text{sen}\theta = \frac{n\lambda}{2d} \quad (1)$$

Dentre as dispersões analisadas, a amostra com 4,5 h de oxidação apresentou o pico mais intenso, sinalizando maior cristalinidade, e com o mais alto valor de 2θ , indicando menor distância interplanar. A maior cristalinidade observada pode estar relacionada ao grande número de camadas em virtude tanto de uma oxidação limitada, quanto do baixo nível de esfoliação.

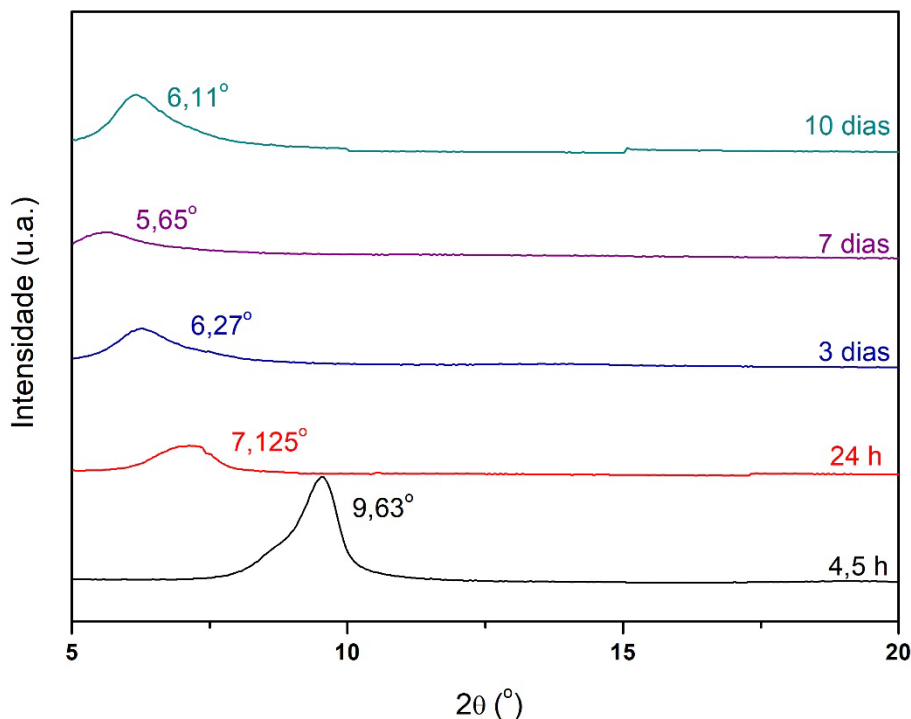


Figura 3. Difratogramas das dispersões de acordo com o tempo de oxidação.

Com o aumento do tempo de oxidação o pico referente ao plano (002) foi gradualmente deslocado para menores valores de 2θ , assim como teve sua intensidade sucessivamente reduzida. A relação entre o deslocamento do pico com os diferentes níveis de oxidação, como define a lei de Bragg (Equação 1), reforça o aumento da distância interplanar, resultado da maior quantidade de grupos oxigenados [13]. Já a redução de intensidade dos picos retrata a redução da cristalinidade devido às dispersões possuírem cada vez maiores quantidades de *few layers* ou mesmo *monolayers*, resultado de um maior nível de esfoliação. Quanto menor o número de camadas do GO, mais difícil se torna sua detecção por DRX. Dessa forma, bem como observado na Figura 2, as dispersões com 7 e 10 dias de oxidação se destacaram, uma vez que se mostraram mais esfoliadas que as demais dispersões, corroborando os resultados observados por meio das curvas termogravimétricas.

3 CONCLUSÃO

As curvas termogravimétricas mostraram o aumento da perda de massa para as dispersões com maiores tempos de oxidação, 7 e 10 dias, principalmente no primeiro estágio de perda de massa (próximo a 100°C). O aumento da perda de massa pode estar relacionado ao aumento de grupos oxigenados intercalando as camadas de carbono, bem como a maior esfoliação do óxido de grafeno, facilitando a remoção de água adsorvida entre as camadas. Por meio das análises de DRX foi possível

identificar o pico referente ao plano (002). Os difratogramas obtidos corroboram com os resultados de TGA, nos quais, novamente, as dispersões com 7 e 10 dias de oxidação indicaram maior grau de esfoliação e oxidação, uma vez que apresentaram os picos cada vez menos intensos e com valores mais baixos de 2θ .

Agradecimentos

Os autores são gratos à Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES), ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) e à Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado do Rio de Janeiro (FAPERJ) pelo apoio financeiro; à professora Maria de Fátima Vieira Marques do Instituto de Macromoléculas (IMA/UFRJ) por viabilizar a coleta de dados de TGA e à empresa Nacional de Grafite por fornecer o grafite utilizado para fabricação do óxido de grafeno.

REFERÊNCIAS

- 1 Novoselov KS; Geim AK, Morozov SV, Jiang D, Zhang Y, Dubonos SV, *et al.* Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films. *Science*. 2004;306:666-669.
- 2 Geim AK, Novoselov KS. The rise of graphene. *Nature Materials*. 2007;6:183-191.
- 3 Novoselov KS, Fal'ko VI, Colombo L, Gellert PR, Schwab MG, Kim K. A roadmap for graphene. *Nature*. 2012;490(7419):192-200.
- 4 Ferrari AC, Bonaccorso F, Fal'ko V, Novoselov KS, Roche S, Boggild P, *et al.* Science and technology roadmap for graphene, related two-dimensional crystals, and hybrid systems. *Nanoscale*. 2015;7(11):4587-5052.
- 5 Ponraj NV, Azhaguajan A, Vettivel SC, Shajan XS, Nabhiraj PY, Sivapragash M. Graphene nanosheet as reinforcement agent in copper matrix composite by using powder metallurgy method. *Surfaces and Interfaces*. 2017;6:190-196.
- 6 Kavan L, Yum JH, Gratzel M. Optically Transparent Cathode for Dye-Sensitized Solar Cells Based on Graphene Nanoplatelets. *ACS Nano*. 2010;5(1):165-172.
- 7 Stankovich S, Piner R, Chen X, Wu N, Nguyen ST, Ruoff RS. Stable aqueous dispersions of graphitic nanoplatelets via the reduction of exfoliated graphite oxide in the presence of poly (sodium 4-styrenesulfonate). *Journal of Materials Chemistry*. 2006;16:155-158.
- 8 Agharkar M, Kochrekar S, Hidouri S, Azeez MA. Trends in green reduction of graphene oxides, issues and challenges: A review. *Materials Research Bulletin*. 2014;59:323-328.
- 9 Contreras JG, Briones FC. Graphene oxide powders with different oxidation degree, prepared by synthesis variations of the Hummers method. *Materials Chemistry and Physics*. 2015;153:209-220.
- 10 Rourke JP, Pandey PA, Moore JJ, Bates M, Kinloch IA, Young RJ, *et al.* The Real Graphene Oxide Revealed - Stripping the Oxidative Debris from the Graphene like Sheets. *Angew. Chem. Int. Ed.* 2011;50:3173 –3177.
- 11 Shtein M, Pri-Bar I, Varenik M, Regev O. Characterization of Graphene-Nanoplatelets Structure Via thermogravimetry. *Analytical Chemistry*. 2015;87:4076-4080.
- 12 Hummers Jr WS, Offeman RE. Preparation of Graphitic Oxide. *J. Am. Chem. Soc.* 1958;80(6):1339–1339.

- 13 Faria GS, Lima AM, Brandão LP, Costa AP, Nardecchia S, Ribeiro AA, *et al.* Produção e caracterização de óxido de grafeno e óxido de grafeno reduzido com diferentes tempos de oxidação. 2017;22(supl.1).
- 14 Paredes JJ, Villar-Rodil S, Martínez-Alonso A, Tascón JMD. Graphene Oxide Dispersions in Organic Solvents. 2008;24:10560-10564.
- 15 Chen J, Yao B, Li, Chun, Shi G. An improved Hummers method for eco-friendly synthesis of graphene oxide. 2013;64:225-229.
- 16 Swain KA, Bahadur D. Enhanced Stability of Reduced Graphene Oxide Colloid Using Cross-Linking Polymers. J. Phys. Chem. C. 2014;118:9450-9457.