



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA  
CENTRO DE CIÊNCIAS FÍSICAS E MATEMÁTICA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

Drielle Müller da Silva

**Preparação de grafite expandida dopada com enxofre, oxigênio e nitrogênio  
por plasma frio para aplicação em supercapacitores.**

Florianópolis

2022

Drielle Müller da Silva

**Preparação de grafite expandida dopada com enxofre, oxigênio e nitrogênio  
por plasma frio para aplicação em supercapacitores.**

Dissertação submetida ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal de Santa Catarina para a obtenção do título de Mestre em Química.  
Orientador: Prof. Dr. Nito Angelo Debacher

Florianópolis  
2022

Ficha de identificação da obra elaborada pelo autor,  
através do Programa de Geração Automática da Biblioteca Universitária da UFSC.

Silva, Driélle Müller da

Preparação de grafite expandida dopada com enxofre,  
oxigênio e nitrogênio por plasma frio para aplicação em  
supercapacitores / Driélle Müller da Silva ; orientador,  
Nito Debacher, 2022.

112 p.

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Santa  
Catarina, Centro de Ciências Físicas e Matemáticas,  
Programa de Pós-Graduação em Química, Florianópolis, 2022.

Inclui referências.

1. Química. 2. carbono dopado. 3. plasma frio. 4.  
grafite expandida. 5. supercapacitores. I. Debacher, Nito.  
II. Universidade Federal de Santa Catarina. Programa de Pós  
Graduação em Química. III. Título.

Driéle Müller da Silva

**Preparação de grafite expandida dopada com enxofre, oxigênio e nitrogênio  
por plasma frio para aplicação em supercapacitores.**

O presente trabalho em nível de mestrado foi avaliado e aprovado por banca  
examinadora composta pelos seguintes membros:

Profa. Alessandra Smaniotto, Dra.

Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Rio Grande do Sul, IFRS

Profa. Cristiane Luisa Jost, Dra.

Universidade Federal de Santa Catarina, UFSC

Profa. Daniela Zambelli Mezalira, Dra. (Suplente)

Universidade Federal de Santa Catarina, UFSC

Certificamos que esta é a **versão original e final** do trabalho de conclusão  
que foi julgado adequado para obtenção do título de mestre em Química

---

Prof., Giovanni Finoto Caramori, Dr.

Coordenador do Programa de Pós-Graduação em Química

---

Prof., Nito Angelo Debacher, Dr.

Orientador

Florianópolis, 2022.

Este trabalho é dedicado a Eleonora e Egidio.

## AGRADECIMENTOS

Gostaria primeiramente de agradecer a minha mãe e meu pai por terem sempre feito o máximo para que eu pudesse aproveitar as oportunidades que tive. Por estarem sempre presentes, me apoiando não apenas nesse mestrado, mas em toda a minha vida.

Ao meu namorado Rodrigo, que esteve do meu lado durante todo esse percurso, oferecendo suporte nos melhores e os piores momentos. E à sua família, por ter sempre me recebido de braços abertos.

Aos meus amigos que foram fundamentais nesse processo. Obrigada Lila e Nina, quando eu achava que não tinha coragem para mudar tudo, vocês seguraram minha mão e disseram que ia dar certo. E olha só, no final, deu! Obrigada também: Dario, Sami, Daniel, Ju e Jeh.

Ao prof. Nito, por todos esses anos de orientação e por sempre estar disponível a me ajudar!

Gostaria de agradecer a dois amigos que, além da amizade, também contribuíram muito com este trabalho. Obrigada, Rafael, por toda a disposição em sempre me ajudar! Você foi fundamental para essa dissertação e eu só tenho a agradecer! Obrigada Anna, por sempre ouvir minhas baboseiras, por todas as dicas e por sempre tirar minhas dúvidas sobre plasma.

Ao pessoal do lab 214: Karina, Lavínia e André.

À banca examinadora, profa. Cristiane Jost, profa. Alessandra Smaniotto e profa. Daniela Mezalira, por terem aceitado avaliar este trabalho.

À profa. Cristiane Jost, por abrir as portas de seu lab e se dispor a me ajudar! Também ao Caio, que me ajudou muito com todas as análises eletroquímicas, sempre contribuindo com novas ideias e levando animação para as longas horas de análises.

À Anna Crema e a Universidade de Aveiro, pelas análises de espectroscopia Raman; ao Rafael Brognoli e ao LCME pelas análises de MEV; ao Caio Vanoni e ao LCME, pelas análises de TEM.

A UFSC e ao Cnpq por toda a estrutura e financiamento.

“The Road goes ever on and on  
Down from the door where it began.  
Now far ahead the Road has gone,  
And I must follow, if I can,  
Pursuing it with eager feet,  
Until it joins some larger way  
Where many paths and errands meet.  
And whither then? I cannot say”  
(TOLKIEN, J.R.R., 1954)



## RESUMO

Grafite expandida dopada simultaneamente com enxofre, nitrogênio e oxigênio (S,N,O-GE) foi preparada a partir de tratamento de plasma frio de mistura gasosa  $\text{SO}_2/\text{N}_2$ . As caracterizações morfológicas da amostra realizadas por MEV e TEM demonstraram exfoliação local da matriz em micro folhas de grafite. Essa característica foi confirmada por espectroscopia Raman, que apresentou razões  $I_D/I_G$  crescentes e proporcionais ao tempo de tratamento aplicado. As análises de Raman também indicaram a presença de heteroátomos na matriz, a partir do deslocamento e do aparecimento de sub-bandas na banda D da amostra tratada por 60 min. Análises de EDS, ICP OES e análise elementar confirmaram o aumento do teor de átomos de enxofre, nitrogênio e oxigênio na amostra com o aumento do tempo de tratamento por plasma. Análises de XPS demonstraram que grupos funcionais contendo enxofre, oxigênio e nitrogênio foram covalentemente inseridos na amostra. Para a amostra tratada por 60 min, foram identificadas as espécies de enxofre oxidado (81,08 %) e não oxidado (18,92 %) em 169,0/170,3 eV e 163,7/165,0 eV, respectivamente. O teor total de enxofre inserido atingiu 2,62 %. Nesta mesma amostra foram identificados grupos nitrogenados (0,51 % total) oxidados (84,97 %) e pirrólicos (15,03 %) em 402,01 eV e 400,1 eV, respectivamente. O teor total de oxigênio na amostra de 60 min atingiu 7,63 %, sendo desses 72,38 % provenientes de ligações simples O-C (532,6 eV) e 27,62 % de carbonilas (531,9 eV). A eficiência como eletrodo de supercapacitor do material preparado foi avaliada a partir de CV e GCD, onde melhorias de até 520 % (CV) e 410 % (GCD) nos valores de capacitância foram obtidas quando comparadas com a grafite expandida antes do tratamento.

**Palavras-chave:** carbono dopado, plasma frio, grafite expandida, supercapacitores.

## ABSTRACT

Sulfur, nitrogen, and oxygen simultaneously tri-doped expanded graphite (S,N,O-EG) was prepared by SO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> non-thermal plasma treatment (NTP) of EG. Results obtained with SEM and TEM showed local exfoliation of the carbon matrix in the micrographite layers caused by localized discharge densities. This was later confirmed by Raman spectroscopy, which showed that the ID /IG ratio increased with NTP treatment time. Raman spectroscopy results also showed new D sub-bands in the sample treated for 60 minutes, indicating the presence of heteroatoms in the carbon structure. The increasing incorporation of sulfur, nitrogen and oxygen atoms with treatment time was confirmed by EDS, ICP OES and elemental analysis. XPS analysis showed that all three atoms were covalently bonded to the carbon structure. Sulfur species (2.62 at%) were detected mainly in their oxidized form (81.08%, 169.0/170.3 eV), although unoxidized sulfur (18.92%, 163.7/165.0 eV) was also present. Similarly, nitrogen groups (0.51 at%) were identified as mainly oxidized (84.97%, 402.01 eV), and the presence of N-pyrrole groups (15.03%, 400.1 eV) was also confirmed. The oxygen groups (7.63 at%) were identified as O-C (72.38%, 532.6 eV) and O=C bonds (27.62%, 531.9 eV). The applicability of S,N,O- EG in supercapacitors was tested using CV and GCD, where the capacitance increased with heteroatom content. Plasma treatment of EG increased the capacitance by up to 520% (CV) and 410% (GCD) compared to the original sample.

**Keywords:** doped carbon, non-thermal plasma, expanded graphite, supercapacitors.

## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 1.</b> Representação estrutural (a) do diamante e (b) da grafite. ....	18
<b>Figura 2.</b> Ilustração da estrutura cristalina da grafite. ....	18
<b>Figura 3.</b> Ilustração de uma estrutura turbostrática da grafite. ....	19
<b>Figura 4.</b> Representação de defeitos no plano basal em uma folha de grafeno. ....	20
<b>Figura 5.</b> Imagens de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) da GE em (a) a baixa magnificação, (b) alta magnificação e (c) fotografia sem magnificação. ....	22
<b>Figura 6.</b> Representação esquemática da rota sintética de GE, onde Z representa os íons de intercalação ( $\text{SO}_4^{2-}$ , $\text{NO}_3^-$ , ácido fórmico, metais alcalinos, óxidos e halogênios). ....	23
<b>Figura 7.</b> Esquema de um GIC, onde as linhas contínuas representam as folhas de grafite e as linhas pontilhadas são os compostos de intercalação. ....	24
<b>Figura 8.</b> Espécies de nitrogênio N-piridínico, N-grafítico, N-oxi, Piridínio, N-pirrólico, N-piridônico e N-cianeto em uma matriz de carbono. ....	26
<b>Figura 9.</b> Representação esquemática da literatura quanto às espécies sulfuradas oxidadas e reduzidas presentes em carbonos dopados com enxofre ( <i>S-doped</i> ). ....	28
<b>Figura 10.</b> Representação do mecanismo primário da redução de $\text{SO}_2$ sobre carbonos. ....	29
<b>Figura 11.</b> Os quatro estados da matéria (sólido, líquido, gasoso e plasma), conforme o aumento de energia do sistema. ....	31
<b>Figura 12.</b> Avalanche de elétrons (mecanismo de Townsend). Onde: d, distância entre os eletrodos; E, campo elétrico; e, elétron, $\oplus$ ; íons positivos. ....	32
<b>Figura 13.</b> Esquema mostrando três diferentes configurações de um reator DBD cilíndrico. Onde a barreira dielétrica pode isolar apenas um ou todos os eletrodos. ....	33
<b>Figura 14.</b> Esquema simplificado da distribuição de cargas em um capacitor EDLS. ....	37
<b>Figura 15.</b> Representação esquemática do acúmulo de cargas em um EDLS. ....	37
<b>Figura 16.</b> Esquema de uma célula de supercapacitor contendo dois eletrodos, separador e coletores de corrente. ....	39
<b>Figura 17.</b> Sistema de tratamento de amostras por plasma, onde: T, transformador (17 kV); R1, rotâmetro de $\text{SO}_2$ ; R2, rotâmetro de $\text{N}_2$ ; V1, válvula reguladora de $\text{SO}_2$ ; V2, válvula reguladora de $\text{N}_2$ ; M, misturador. ....	42

<b>Figura 18.</b> Detalhes do reator de quartzo. ....	43
<b>Figura 19.</b> Sistema de modificação de GE por plasma frio.....	43
<b>Figura 20.</b> (a) Foto do supercapacitor utilizado para os testes. (b) Corte transversal esquemático da composição do dispositivo. ....	48
<b>Figura 21.</b> Imagens de MEV da estrutura grafitica das amostras (a) GE e (b) NTP15 em escala de 100 $\mu\text{m}$ . ....	52
<b>Figura 22.</b> Imagens de MEV da estrutura grafitica das amostras (a) GE e (b) NTP15 em escala de 50 $\mu\text{m}$ . ....	54
<b>Figura 23.</b> Detalhes obtidos por MEV em escala de 5 $\mu\text{m}$ das micro folhas de grafite obtidas após o tratamento de 15 minutos por plasma (NTP15). ....	55
<b>Figura 24.</b> Imagens de TEM para a GE, antes do tratamento por plasma. ....	56
<b>Figura 25.</b> Imagens de TEM para a amostra tratada por 60 minutos (NTP60).....	56
<b>Figura 26.</b> Espectro de Raman para as amostras GE, NTP01, NTP05, NTP15, NTP30 e NTP30. ....	57
<b>Figura 27.</b> Inserção de enxofre nas amostras tratadas por plasma, determinado a partir de EDS.....	59
<b>Figura 28.</b> Teores de enxofre inserido nas amostras conforme o tempo de tratamento por plasma frio, obtidos por ICP OES. ....	60
<b>Figura 29.</b> Teores de nitrogênio inserido nas amostras conforme o tempo de tratamento por plasma frio, obtidos por análise elementar.....	62
<b>Figura 30.</b> Diminuição do teor de carbono conforme o tempo de tratamento por plasma frio, determinado por análise elementar.....	63
<b>Figura 31.</b> Teor de oxigênio (calculado) inserido nas amostras conforme o tempo de tratamento por plasma frio, determinado por análise elementar. ....	64
<b>Figura 32.</b> Espectros de XPS de Survey e C 1s para a grafite expandida antes do tratamento por plasma (GE) e grafite expandida após 60 min de tratamento (NTP60). ....	67
<b>Figura 33.</b> Espectros de XPS de O 1s para a grafite expandida antes do tratamento por plasma (GE) e após o tratamento (NTP60).....	68
<b>Figura 34.</b> Ilustração das estruturas de ressonância (a) e (b). Onde apenas a estrutura (a) é representativa para os grupos funcionais estáveis de heteroátomos na matriz de carbono ( $X = \text{S}$ ou $\text{N}$ ). ....	70
<b>Figura 35.</b> Espectros de XPS de N 1s para a grafite expandida antes do tratamento por plasma (GE) e após o tratamento (NTP60).....	71

<b>Figura 36.</b> Possibilidades de ligações para grupos N-oxi inseridos em uma matriz de carbono. ....	73
<b>Figura 37.</b> Espectros de XPS de S 2p para a grafite expandida antes do tratamento por plasma (GE) e após o tratamento (NTP60).....	74
<b>Figura 38.</b> Voltametria cíclica (CV) para a grafite expandida antes do tratamento por plasma, em diferentes velocidades de varredura ( $\nu$ ). ....	77
<b>Figura 39.</b> Voltametria cíclica para GE, NTP01, NTP05, NTP15, NTP30 e NTP60 nas velocidades de varredura ( $\nu$ ) de 100, 50 e 20 mV/s. ....	79
<b>Figura 40.</b> Curvas de carga e descarga para a matriz de grafite expandida, em diferentes densidades de corrente (J). ....	81
<b>Figura 41.</b> Comparação entre as curvas GCD entre a GE e as amostras tratadas por plasma (NTP01, NTP05, NTP15, NTP30) nas densidades de corrente de 20, 50 e 100 mA/g. ....	82

## LISTA DE TABELAS

<b>Tabela 1.</b> Reações de possível ocorrência para o plasma de SO <sub>2</sub> e suas respectivas energias de ionização. ....	35
<b>Tabela 2.</b> Reações contendo espécies reativas no plasma de N <sub>2</sub> e SO <sub>2</sub> .....	36
<b>Tabela 3.</b> Identificação das amostras para testes de tempo de tratamento com SO <sub>2</sub> /N <sub>2</sub> . Todas as amostras foram tratadas com 15% SO <sub>2</sub> /N <sub>2</sub> a uma vazão de 120 mL/min. ....	44
<b>Tabela 4.</b> Razão C/O calculada para as amostras, GE; NTP01; NTP15; NTP30 e NTP60, a partir dos dados obtidos por análise elementar.....	64
<b>Tabela 5.</b> Valores de posição (eV) e porcentagem atômica da composição das amostras de GE e após 15 (NTP15) e 60 (NTP60) minutos de tratamento. ....	66
<b>Tabela 6.</b> Valores de capacitância específica (C <sub>s</sub> ), calculados por voltametria cíclica, para diferentes velocidades de varredura ( $\nu$ ).....	78
<b>Tabela 7.</b> Valores de Capacitância específica (C <sub>s</sub> ), calculadas por CV, para velocidades de varredura ( $\nu$ ) de 100, 50 e 20 mV/s das amostras GE, NTP01, NTP05, NTP15, NTP30 e NTP60.....	80
<b>Tabela 8.</b> Aumento da capacitância específica (CV), em porcentagem, para os diferentes tempos de tratamento, em relação à amostra não modificada. ....	80
<b>Tabela 9.</b> Valores de capacitância específica (C <sub>s</sub> ) para a grafite expandida em diferentes densidades de corrente (J). ....	82
<b>Tabela 10.</b> Valores de Capacitância específica (C <sub>s</sub> ), calculadas por GCD, para densidades de corrente (J) de 20, 50 e 100 mA/g das amostras GE, NTP01, NTP05, NTP15, NTP30 e NTP60. ....	83
<b>Tabela 11.</b> Aumento da capacitância específica (GCD), em porcentagem, para os diferentes tempos de tratamento, em relação à amostra não modificada. ....	84

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

- EDLS – Supercapacitores de Dupla Camada Elétrica (*Electrostatic Double-Layer Supercapacitors*)
- IHP – Plano Interno de Helmholtz (*Inner Helmholtz Plane*)
- OHP – Plano Externo de Helmholtz (*Outer Helmholtz Plane*)
- CC – Coletor de Corrente
- NTP – Plasma Frio (*Non-Thermal Plasma*)
- DBD – Descarga de Barreira Dielétrica (*Dielectric Barrier Discharge*)
- GE – Grafite expandida
- FT-IR – Espectroscopia no Infravermelho com transformada de Fourier (*Fourier-transform infrared spectroscopy*)
- MEV – Microscopia Eletrônica de Varredura
- EDS – Espectroscopia de Raios X por Dispersão de Energia (*Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy*)
- TEM – Microscopia Eletrônica de Transmissão (*Transmission Electron Microscopy*)
- ICP OES – Espectrometria de Emissão Óptica com Plasma Indutivamente Acoplado (*Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry*)
- XPS – Espectroscopia de Fotoelétrons Excitados por Raios X (*X-ray Photoelectron Spectroscopy*)
- GIC – Composto intercalado de grafite (*Graphite Intercalation Compound*)
- eV – Elétron volt
- S<sub>oxi</sub> – Enxofre oxidado
- S<sub>n-oxi</sub> – Enxofre não oxidado
- CV – Voltametria cíclica
- GCD – Carga/Descarga Galvanostática (*Galvanostatic Charge/Discharge*)
- V<sub>m</sub> [V/s] – Velocidade de varredura
- C<sub>p</sub> [F/g] – Capacitância específica
- J [A/g] – Densidade de corrente

## SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO</b>	<b>15</b>
<b>2</b>	<b>FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA</b>	<b>17</b>
2.1	CARBONOS	17
2.1.1	Grafite expandida (GE)	21
2.1.2	Estruturas e aplicações de carbonos dopados com enxofre e nitrogênio 24	
2.1.2.1	<i>N-doping</i>	26
2.1.2.2	<i>S-doping</i>	27
2.1.2.3	<i>N,S,O co-doping</i>	29
2.2	PLASMA FRIO	30
2.2.1	Tratamento de superfícies por plasma frio	32
2.2.1.1	<i>Espécies reativas presentes no plasma de SO<sub>2</sub> e N<sub>2</sub></i>	34
2.3	SUPERCAPACITORES	36
<b>3</b>	<b>OBJETIVOS</b>	<b>41</b>
3.1	OBJETIVO GERAL	41
3.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS	41
<b>4</b>	<b>MATERIAIS E MÉTODOS</b>	<b>42</b>
4.1	SISTEMA DE TRATAMENTO POR PLASMA FRIO	42
4.1.1	Tratamento de GE com SO <sub>2</sub> /N <sub>2</sub> por reator DBD de plasma frio	44
4.2	CARACTERIZAÇÕES FÍSICAS E ESTRUTURAIS	45
4.2.1	Análises morfológicas	45
4.2.2	Teores de enxofre, nitrogênio e oxigênio	46
4.2.3	Análises estruturais	46
4.3	CARACTERIZAÇÕES ELETROQUÍMICAS	47
4.3.1	Montagem do supercapacitor simétrico	47
4.3.2	Voltametria cíclica (CV)	48
4.3.3	Cronopotenciometria (carga/descarga) (GCD)	50
<b>5</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÃO</b>	<b>52</b>
5.1	CARACTERIZAÇÕES MORFOLÓGICAS E ESTRUTURAIS DA GRAFITE EXPANDIDA MODIFICADA POR PLASMA (S,N,O-GE)	52
5.1.1	Estrutura Morfológica	52
5.1.2	Teor de enxofre e nitrogênio	58
5.1.3	Caracterização estrutural dos grupos inseridos após tratamento por plasma	65
5.2	APLICAÇÃO DE S,N,O-GE COMO SUPERCAPACITOR	76

5.2.1	Caracterização eletroquímica de S,N,O-GE por voltametria cíclica	76
5.2.2	Caracterização eletroquímica de S,N,O-GE por carga e descarga galvanostática (GCD)	81
6	CONCLUSÕES	87
6.1	PERSPECTIVAS FUTURAS	88
	REFERÊNCIAS	89
	APÊNDICE – Resultados complementares	102



## 1 INTRODUÇÃO

O desenvolvimento e a evolução de novas tecnologias são processos cruciais para o progresso da humanidade. Desde os primeiros indícios do uso do fogo pelo *homo erectus*, há pelo menos 1,7 milhões de anos atrás (GOWLETT, 2016), seres humanos buscam dominar tecnologias energéticas com finalidade de sobrevivência, conforto e modernização.

Entretanto, apesar dos avanços já obtidos, a demanda energética global se mostra crescente e em necessidade de inovação. Isso porque, para atenuar a emissão de gases responsáveis pelo aquecimento global, é necessário um esforço coletivo internacional de modo a substituir combustíveis fósseis por energias mais limpas através de dispositivos como baterias e supercapacitores.

Supercapacitores são importantes dispositivos, junto com baterias, utilizados para substituir o uso de combustíveis fósseis em veículos de transporte ou como compensadores/estabilizadores de energia em sistemas fotovoltaicos (WANG; VO; PROKHOROV, 2018; WOZNIAK, 2022). Estes dispositivos também possuem contribuição importante em qualquer sistema eletrônico que necessite uma rápida carga ou descarga elétrica, como carregadores de celular.

Materiais de carbono dopados com heteroátomos (N, S, B, P, etc) vêm ganhando espaço como materiais energéticos eficientes, inclusive como eletrodos em supercapacitores. Seu baixo custo e abundância de matéria prima são fatores atrativos nestes materiais. Além disso, a resistência ao envenenamento e a altas temperaturas tornam esses materiais promissores quanto a sua diversidade de aplicações (CHEN et al., 2019; PERIYASAMY et al., 2021; ZHAO et al., 2021).

A grafite expandida é um material de carbono cilíndrico composto por folhas grafíticas com alto espaçamento entre os planos basais. Essa configuração faz com que a grafite expandida tenha uma maior condutividade, maior área superficial e menor densidade (MURUGAN et al., 2021), quando comparada com as estruturas de grafite usuais. Isso faz com que sua utilização seja promissora em aplicações energéticas como baterias e supercapacitores (MA et al., 2020a; WANG et al., 2019).

A produção de carbonos dopados pode ocorrer de diversas maneiras, uma delas é a introdução de heteroátomos à matriz carbônica a partir de tratamento por

plasma frio (NTP) (LU et al., 2020; ZHAI et al., 2019). A utilização deste método é atraente do ponto de vista comercial por causa do relativo baixo consumo energético e da possibilidade de transpor os procedimentos para escala industrial.

Neste trabalho, grafite expandida dopada com enxofre, nitrogênio e oxigênio foi preparada a partir de inserção simultânea em tratamento com plasma frio de  $\text{SO}_2/\text{N}_2$ , utilizando um reator de descarga de barreira dielétrica (DBD). Amostras foram coletadas em diferentes tempos de tratamento até 60 min e análises morfológicas e estruturais foram realizadas de modo a elucidar a estrutura do novo material obtido após tratamento. Em seguida, a partir da preparação de eletrodos do material tratado foi construída uma célula de dois eletrodos, caracterizada eletroquimicamente para investigar as propriedades capacitivas da matriz de grafite expandida tratada por plasma.

## 2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

### 2.1 CARBONOS

O carbono é um elemento de elevada importância e que vem desempenhando ao longo da história uma miríade de utilidades. O carbono desempenha um papel profundamente importante para a indústria e desenvolvimento de novas tecnologias. Além disso, é o constituinte básico de toda a vida como conhecemos, pois possui a incrível capacidade de formar construções extremamente complexas em sistemas biológicos a partir de moléculas simples.

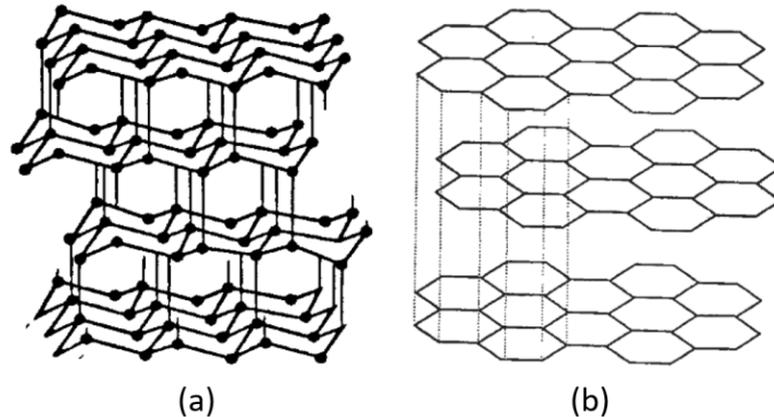
Matrizes de carbono são extremamente versáteis e podem ser isoladamente utilizadas para diversas aplicações tecnológicas como *transistors*, eletrodos fotovoltaicos, sensores e supercapacitores (CAO, 2021; MEHMOOD et al., 2020; ROSLI et al., 2019; WANG et al., 2021). Contudo, a necessidade de inovação, principalmente energética, faz com que a pesquisa e desenvolvimento de novos materiais de carbono se façam indispensavelmente presentes na atualidade.

A diversidade de aplicações deste material é resultado de sua propriedade de polimorfismo, que faz com que átomos do material se organizem em diferentes configurações no espaço, promovendo a origem a diferentes alótropos com propriedades distintas entre si.

Na Figura 1 estão representadas as formas mais conhecidas dos alótropos de carbono: o diamante e a grafite. Entretanto, estas são apenas duas das diversas formas de alótropos de carbono existentes, tais como o carbono amorfo, carbono vítreo ou nanocarbonos (nanotubos e fulerenos).

Alótropos do tipo diamante como mostra a Figura 1 (a), são formados por ligações covalentes entre carbonos  $sp^3$  que estabelecem uma estrutura tridimensional cristalina ao material. Essa estrutura confere ao material aparência translúcida, dureza elevada e ótimo isolamento elétrico devido à alta localização de seus elétrons (INAGAKI; KANG, 2014).

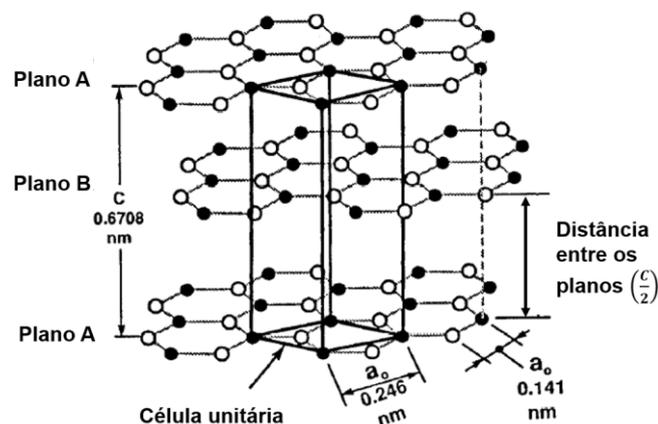
**Figura 1.** Representação estrutural (a) do diamante e (b) da grafite.



Fonte: (a) Pierson (1993) e (b) Burchell (1999).

Já os alótropos gráfiticos (Figura 1b) possuem, em sua maioria, aparência opaca e brilho metálico. Acerca de suas propriedades podem ser destacadas a sua maleabilidade e ótima condução de corrente elétrica e calor. Sendo estas resultantes da natureza de sua estrutura (Figura 2), composta por folhas de grafeno sobrepostas longitudinalmente entre si. Essas folhas de grafeno são formadas por ligações  $\sigma$  híbridas  $sp^2$  entre os átomos de carbono dentro do plano. A distância entre essas ligações é de 142 pm, valor intermediário às ligações puras  $Csp^2=Csp^2$  e  $Csp^3-Csp^3$ , que medem 132 pm e 153 pm, respectivamente.

**Figura 2.** Ilustração da estrutura cristalina da grafite.



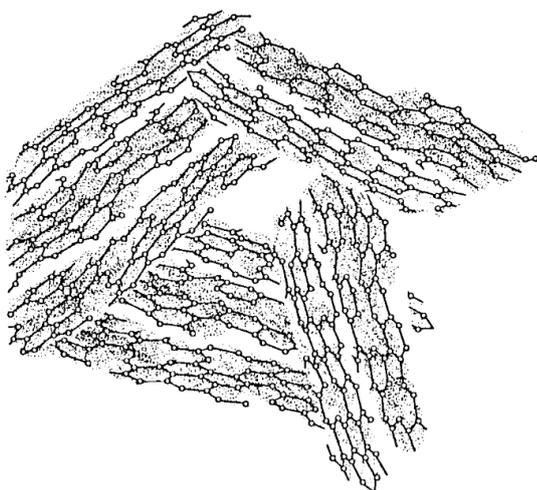
Fonte: Adaptado de Pierson (1993)

Essa configuração faz com que as camadas de grafeno sejam dispostas em planos hexagonais de átomos de carbono, que possuem um orbital  $p_z$  com elétrons deslocalizados nas regiões basais. A distância entre as camadas, de 335 pm, sugere

que sua interação seja limitada a forças de Wan der Walls (MARSH; RODRÍGUEZ-REINOSO, 2006).

No entanto, a estrutura da Figura 2 ilustra apenas uma simplificação no que se vale a estrutura geral de carbonos em alotropia grafitica, pois eles podem existir em formas extremamente organizadas, como em um cristal de grafite onde as camadas de grafeno possuem um alto grau de organização em seu empilhamento. Ou então, progressivamente, as estruturas podem se tornar cada vez mais desorganizadas, por vezes, diminuindo a extensão do grafeno e fazendo com que camadas se tornem cada vez menores, reduzindo assim a efetividade do empilhamento. As estruturas que não seguem o padrão de disposição tridimensional de folhas do grafite cristalino são denominadas turbostráticas, como mostra a Figura 3 (INAGAKI; KANG, 2014). Isso faz com que haja um aumento nos defeitos da estrutura, aumentando assim os espaços entre as camadas e consequentemente, aumentando também a porosidade do material (MARSH; RODRÍGUEZ-REINOSO, 2006). As distâncias entre as camadas de grafeno nas grafites turbostráticas também costumam ser maiores, com valores por volta de 344 pm (BURCHELL, 1999).

**Figura 3.** Ilustração de uma estrutura turbostrática da grafite.



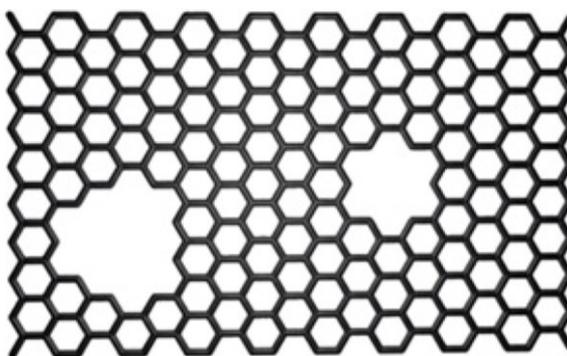
Fonte: Pierson (1993)

Em certos casos estruturas turbostráticas podem ser convertidas em estruturas grafiticas, que possuem um grau mais elevado de regularidade em suas

camadas. Materiais de carbono turbostráticos podem ser convertidos a partir de tratamento térmico a temperaturas maiores que 2500 °C (INAGAKI; KANG, 2014).

As propriedades envolvendo a condutividade térmica, elétrica e características mecânicas são dependentes da composição molecular e organização das camadas de grafeno na matriz grafitica. Estruturas turbostráticas, por exemplo, possuem capacidades caloríficas maiores do que a da grafite cristalina, devido a maior desordem no empilhamento das camadas de grafeno. Já a condutividade elétrica da grafite, que é uma propriedade anisotrópica, quando medida longitudinalmente em relação às camadas faz com que o grafite se mostre um ótimo material condutor. Contudo, quando a condutividade é medida perpendicularmente, o material se comporta como um isolante (KRUEGER, 2010).

**Figura 4.** Representação de defeitos no plano basal em uma folha de grafeno.



Fonte: Gracia-Espino et al. (2013)

Defeitos na estrutura grafitica (Figura 4) também podem alterar suas propriedades a partir do aumento da reatividade. Normalmente, as reações químicas que ocorrem no material se dão preferencialmente em sítios ativos como bordas (zig-zag ou braço de cadeira), que também estão presentes em defeitos localizados dentro das folhas. Isso ocorre porque a reação no plano basal é consideravelmente lenta, pois sua energia superficial é de 0,11 J m<sup>2</sup>, enquanto que esse valor cresce para 5 J m<sup>2</sup> nas bordas das camadas da grafite (PIERSON, 1993).

Assim como os defeitos, modificações da estrutura como a inserção de heteroátomos ou moléculas (DAI, 2013; GEORGAKILAS et al., 2002) ou a formação de compósitos carbono-poliméricos (ANDREWS; WEISENBERGER, 2004) ou inorgânicos (ANTONIETTI; MÜLLEN, 2017) podem melhorar suas propriedades em

diferentes aspectos. A dopagem de materiais de carbono com heteroátomos de diferentes eletronegatividades pode, por exemplo, causar uma localização nas densidades de carga e spin das folhas, aumentando a atividade catalítica do material (LIU; DAI, 2018).

No geral, a estrutura carbônica final é intimamente dependente de sua técnica de preparação. Apesar de técnicas sintéticas serem majoritariamente utilizadas atualmente, grafites como a laminar (*flake*), cristalina e amorfa têm ocorrência natural em rochas metamórficas (laminar e cristalina) ou na transformação do carvão a altas pressões (amorfa) (PIERSON, 1993). O Brasil é atualmente o terceiro maior produtor mundial de grafite (e o maior da América Latina), com três principais minas de grafite laminar localizadas no estado de Minas Gerais (KALYONCU; TAYLOR; BY STAFF, 2014).

Além das fontes de obtenção natural, a grafite também pode ser preparada artificialmente pela queima do coque de petróleo ou piche de alcatrão (KURZWEIL, 2015), a partir da pirólise do carbono a temperaturas de até 2000 °C em atmosfera inerte. O processo se inicia com eliminação de impurezas contendo oxigênio, pela formação de gases como CO<sub>2</sub>, CO e CH<sub>4</sub> a temperaturas de 600 °C. Acima de 800 °C, a policondensação das cadeias aromáticas gera a eliminação de gás H<sub>2</sub>. Então, os resíduos sólidos carbonizados a partir dessa temperatura já podem ser caracterizados como material de carbono. Porém, eles podem ainda conter algumas impurezas e para eliminá-las, um aquecimento a até 2000 °C é necessário (BÉGUIN; FRACKOWIAK, 2009).

Diversos outros materiais de carbono podem ser preparados a partir de uma vasta quantidade de técnicas. Carbonos porosos, por exemplo, podem ser preparados por “formas” moleculares utilizando polímeros (CHUENCHOM; KRAEHNERT; SMARSLY, 2012). Já estruturas de grafeno, podem ser sintetizadas a partir do óxido de grafite, exfoliação de grafite em pó ou até pela abertura de nanotubos (KARTICK; SRIVASTAVA; SRIVASTAVA, 2013; KUMAR et al., 2021; LIM et al., 2016).

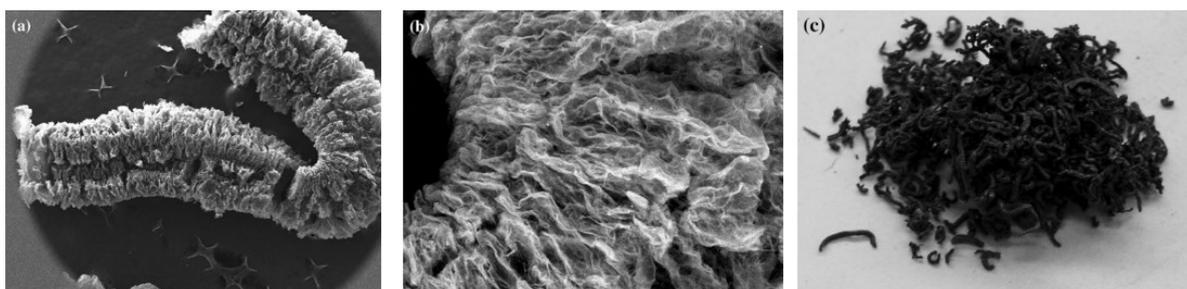
### **2.1.1 Grafite expandida (GE)**

Uma variação interessante dos materiais grafíticos é a grafite expandida (GE), que pode ser utilizada sozinha ou a partir de sua preparação em compósitos

poliméricos, podendo ser empregada em diversas aplicações, como retardante de fogo, preenchimento condutivo, material de suporte para catalisadores, escudo radioativo, material de eletrodo ou por sua vez, como material para a preparação de filmes flexíveis de grafite, que podem ser utilizados como protetores de interferência eletromagnética, eletrodos de capacitores, coletores de corrente (CC) ou para produção de grafeno (CHAO; GAO; CHEN, 2018; HOU et al., 2021; MURUGAN et al., 2021; WEN et al., 2014).

A estrutura da grafite expandida (Figura 5) pode ser descrita como tendo separações locais das folhas grafiticas em diversas partes entre as camadas. Estas folhas geralmente contêm 60 camadas e uma espessura de 20 nm (CHUNG, 2016).

**Figura 5.** Imagens de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) da GE em (a) a baixa magnificação, (b) alta magnificação e (c) fotografia sem magnificação.



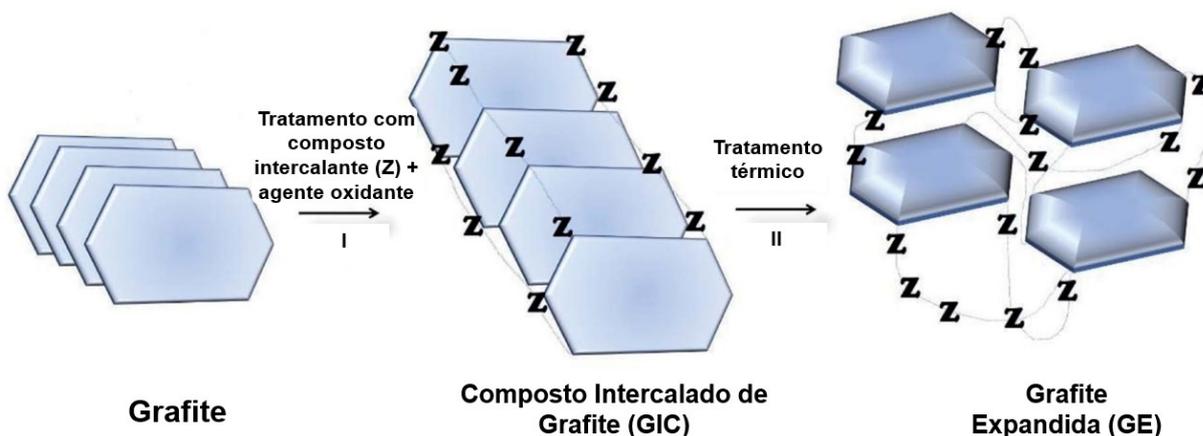
Fonte: Chung (2016)

A grafite expandida possui condutividade elétrica (ca.  $10^6$ - $10^8$  S  $\text{cm}^{-1}$ ) comparável a estruturas de grafeno (ca.  $10^7$ - $10^8$  S  $\text{cm}^{-1}$ ) e pode exceder a da grafite (ca.  $10^5$  S  $\text{cm}^{-1}$ ) e de nanotubos (ca.  $10^2$ - $10^6$  S  $\text{cm}^{-1}$ ), fazendo com que seja um material vantajoso para a composição de eletrodos (MURUGAN et al., 2021).

A preparação da grafite expandida é dada majoritariamente a partir de rota térmica, porém, a expansão pode também ocorrer a partir de tratamento por micro-ondas ou eletroquímica (HOU et al., 2021). Resumidamente, compostos de intercalação (sulfato ( $\text{SO}_4^{2-}$ ), nitrato ( $\text{NO}_3^-$ ), ácido fórmico, metais alcalinos ou halogênios) são incorporados entre as camadas de uma estrutura grafitica (geralmente grafite de origem natural) formando um Composto Intercalado de Grafite (GIC), que passa por subsequente tratamento térmico, como mostra o esquema da

Figura 6. Em seguida, as folhas de grafite do produto final (grafite expandida) retêm sua interação a partir de forças de van der Waals (MURUGAN et al., 2021).

**Figura 6.** Representação esquemática da rota sintética de GE, onde Z representa os íons de intercalação ( $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{NO}_3^-$ , ácido fórmico, metais alcalinos, óxidos e halogênios).



Fonte: Adaptado de Murugan et al. (2021)

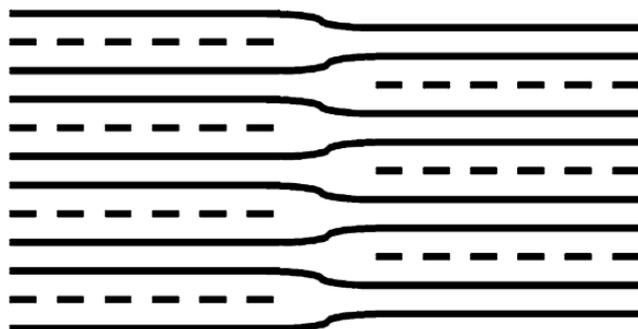
Compostos de intercalação podem ser classificados em iônicos ou covalentes. Os iônicos, como o ácido sulfúrico ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ) se mantém na estrutura a partir de transferência de carga entre o composto e a grafite, criando assim uma ligação fracamente iônica, que não descaracteriza a identidade molecular original do composto de intercalação. Uma das desvantagens é que os compostos utilizados podem acarretar em impurezas na amostra final, principalmente de enxofre quando o ácido sulfúrico é utilizado (CHUNG, 2016; ZHAO et al., 2014).

Já nos compostos classificados como covalentes há a ligação covalente entre o composto e a matriz gráfitica, como o óxido de grafite. Contudo, a preparação utilizando óxido de grafite é mais empregada para a preparação de grafeno e não de grafite expandida, isso porque este método é capaz de gerar camadas contendo uma ou poucas folhas de grafeno (BANNOV et al., 2014; CHUNG, 2016).

Para a preparação de grafite expandida, então, compostos iônicos são inseridos entre as folhas da grafite, contudo, devido às dobras existentes nessas

folhas, eles geralmente não se estendem por todo o seu comprimento longitudinal, como mostra a Figura 7. Assim, a estrutura grafitica apenas sofre separações locais.

**Figura 7.** Esquema de um GIC, onde as linhas contínuas representam as folhas de grafite e as linhas pontilhadas são os compostos de intercalação.



Fonte: Chung (2016)

A partir de aquecimento (200-1000 °C, dependendo do composto de intercalação) (GU et al., 2009), o composto de intercalação então é vaporizado ou sofre decomposição, fazendo assim com que ocorra uma expansão da estrutura, diminuindo sua densidade e afastando localmente as folhas de grafite. Este afastamento pode levar ao aumento do distanciamento entre as folhas de grafite em até 300 vezes (MURUGAN et al., 2021). Ao final da expansão térmica, a maior parte do composto de intercalação é eliminada, restando apenas uma pequena parte como resíduo na matriz de GE.

Após a preparação, a GE pode ser utilizada nas aplicações como as já citadas no início desta seção. Ou então, a matriz pode ser modificada a partir de diversos compostos diferentes para servir em aplicações como supercapacitores (KAN et al., 2016; WANG et al., 2019), baterias de íons de sódio (HU et al., 2018), catalisadores para reação de redução de oxigênio (BUAN et al., 2016), catalisadores para a formação de H<sub>2</sub> (CHEN et al., 2021) ou eletrodos em baterias de íons de lítio (LI et al., 2021).

### **2.1.2 Estruturas e aplicações de carbonos dopados com enxofre e nitrogênio**

Um dos métodos usados para melhorar as propriedades de materiais de carbono é a inserção de heteroátomos em sua estrutura. Essa técnica, denominada

por vezes de dopagem, é capaz de alterar significativamente a estrutura eletrônica do material, criando uma redistribuição de cargas na matriz carbônica, por conseguinte aumentando sua reatividade. A dopagem por heteroátomos ocorre a partir da inserção de heteroátomos substituintes na cadeia carbônica de uma matriz (HU; DAI, 2019b).

A dopagem do material de carbono pode se dar a partir de sua síntese ou pode ser feita posteriormente, a partir de compostos contendo heteroátomos precursores. A inserção pós-síntese tende a dopar os carbonos majoritariamente em bordas e defeitos, enquanto que a dopagem realizada durante a síntese pode ocorrer em todo o material (LIU; DAI, 2018). Contudo, a maioria das aplicações de carbonos dopados ocorre a partir de reações ou do acúmulo de carga em sua superfície, sendo assim, a dopagem pós-síntese acaba sendo bastante atrativa (HU; DAI, 2019b).

Os materiais dopantes podem ser classificados como doadores (*n-doping* ou *electron doping*) ou aceptores (*p-doping* ou *hole doping*) de elétrons e dependem da configuração da densidade dos estados (DoS) do HOMO e LUMO do heteroátomo e da energia do nível ocupado mais energético da folha de grafeno (Energia de Fermi). Se a Energia de Fermi do material estiver abaixo da energia do HOMO do heteroátomo dopante, a carga é transferida do material dopante para o grafeno (*n-doping*). No entanto, a Energia de Fermi do grafeno estiver acima do LUMO do dopante, a carga é transferida a partir do grafeno para o dopante (*p-doping*) (LEE et al., 2021b).

A configuração eletrônica de carbonos dopados, mesmo que com o mesmo heteroátomo, pode variar drasticamente com a estrutura do grupo funcional inserido. Isso porque essa propriedade depende intimamente da espécie dopante presente (HU; DAI, 2019b). Se faz então necessária a elucidação dos grupos presentes no carbono dopado, de modo a realizar sua síntese de maneira inteligente e controlada.

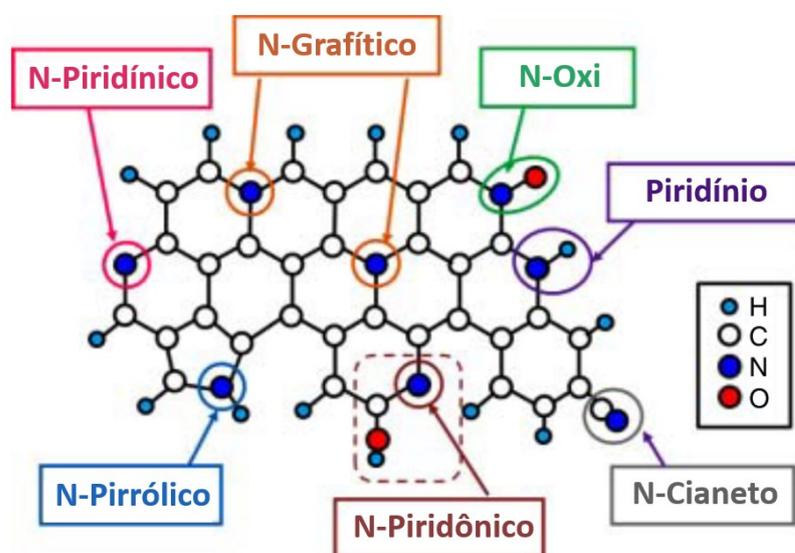
Dentre os heteroátomos mais utilizados para a dopagem de materiais de carbono, pode-se destacar a presença de nitrogênio (*N-doping*) e enxofre (*S-doping*) como materiais de crescente interesse tecnológico (EMRAN et al., 2021; MENG et al., 2014; OU et al., 2021).

### 2.1.2.1 N-doping

A dopagem de materiais de carbono utilizando nitrogênio (*N-doping*) é a modalidade mais estudada de dopagem com heteroátomos atualmente, principalmente por se mostrarem promissores quando aplicados como catalisadores de diversas reações eletroquímicas presentes em dispositivos de energia (JIANG et al., 2019; YANG et al., 2019).

As propriedades do material de carbono *N-dopado* dependem essencialmente da espécie inserida na estrutura, como as ilustradas na Figura 8. Ademais, a maior eletronegatividade do nitrogênio (3,04 na escala de Pauling) em comparação com o carbono (2,55 na escala de Pauling) é responsável por uma polarização na estrutura carbônica, influenciando assim as propriedades magnéticas, eletrônicas e ópticas da matriz (WANG et al., 2014).

**Figura 8.** Espécies de nitrogênio N-piridínico, N-grafítico, N-oxi, Piridínio, N-pirrólico, N-piridônico e N-cianeto em uma matriz de carbono.



Fonte: Adaptado de Guo et al. (2016)

Deste modo, carbonos dopados com nitrogênio são muito estudados para a reação de redução de oxigênio (ORR), pois a dopagem com espécies N-piridínicas, N-pirrólicas ou N-grafíticas pode criar cargas positivas em carbonos adjacentes aos nitrogênios (*p-doping*), facilitando assim a sua aplicação como catalisador desta reação (HU; DAI, 2019b; WANG et al., 2014).

No entanto, quando se trata de ligações de nitrogênios oxidados (N-Oxi), a maior parte da literatura traz apenas a configuração de um nitrogênio piridínico ligado a um oxigênio, como mostra o N-Oxi da Figura 8 (LIU; DAI, 2018; SHI; MAIMAITIYIMING, 2021; YANG et al., 2019). Isso ocorre principalmente porque os sítios mais estudados são os não oxidados, os quais são propostos a possuir a uma maior atividade catalítica (LUO et al., 2011; XU et al., 2016). Portanto, a literatura carece de informações sobre essa estrutura, assim como sua contribuição para o aumento da reatividade do material.

### 2.1.2.2 S-doping

Carbonos dopados com enxofre (*S-doped*) vêm sendo estudados como possíveis catalisadores da ORR, eletrodos de baterias, sensores e supercapacitores (EMRAN et al., 2021; GÜRSU et al., 2020; MARIA SUNDAR RAJ et al., 2020; ZHAI et al., 2017). A quantidade de enxofre inserida na matriz pode transformar as configurações eletrônicas do material, de metálico a semicondutor (HU; DAI, 2019b; LIU; DAI, 2018).

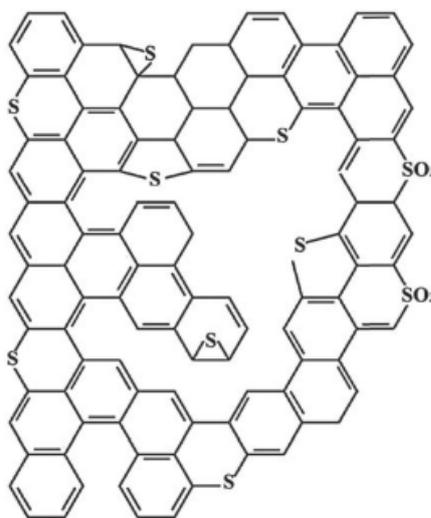
Diferente dos átomos de nitrogênio, a inserção de átomos de enxofre resulta em pouca transferência de carga (polarização) entre a ligação C–S. Isso ocorre devido às eletronegatividades dos dois átomos serem similares ( $S = 2,58$  e  $C = 2,55$ ; na escala de Pauling). Apesar disso, a inserção de enxofre na matriz causa uma distribuição não uniforme de densidade de spin nesse material, conseqüentemente fazendo com que a reatividade da matriz seja aumentada (WANG et al., 2014).

Na reação de ORR é possível que espécies oxidadas de enxofre ( $SO_x$ ) sejam responsáveis pelo aumento da reatividade catalítica do material dopado, fazendo com que sua eficiência seja até melhor do que o catalisador comercial de platina (Pt) (LIU; DAI, 2018).

A representação estrutural da estrutura gráfica mostrada na Figura 9 mostra as principais espécies sulfuradas em matrizes de carbono, representadas na literatura. Para os átomos de enxofre não oxidados, sua posição relativa é geralmente representada a partir de tiopiranos e episulfetos. Já as espécies oxidadas geralmente são representadas a partir tiopiranos, onde as moléculas de oxigênio são configuradas como substituintes ligadas ao enxofre (SHI; MAIMAITIYIMING, 2021; WANG et al., 2014; ZHANG et al., 2014; ZHAO et al.,

2012). Contudo, há discordância na literatura quanto às estruturas oxidadas, já que a configuração representada na Figura 9 é extremamente desfavorável quando comparada com a aproximação do SO<sub>2</sub> na matriz a partir dos oxigênios (YANG; YANG, 2003).

**Figura 9.** Representação esquemática da literatura quanto às espécies sulfuradas oxidadas e reduzidas presentes em carbonos dopados com enxofre (*S-doped*).



Fonte: Wang et al. (2014)

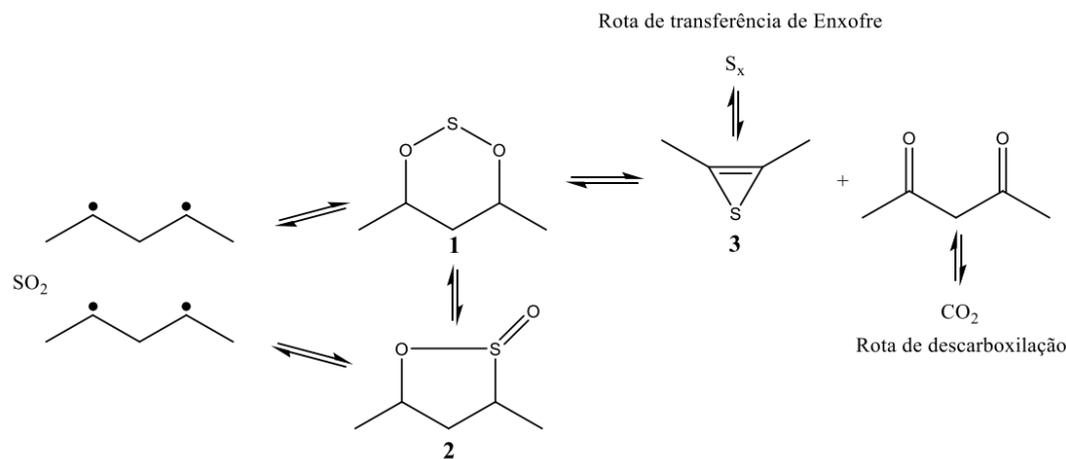
Yang et al. (2012) observou que grupos oxidados de enxofre podem ser transformados em grupos não oxidados a partir de tratamento a maiores temperaturas. Ademais, uma explicação para este fenômeno já foi apresentada anteriormente por Humeres et al. (2005), que postulou um mecanismo para a interconversão das espécies de enxofre inseridas numa matriz de carbono, a partir de dados experimentais e cálculos teóricos. No entanto, a estrutura proposta para o mecanismo contradiz a estrutura representada pela Figura 9.

O mecanismo proposto parte da utilização de carbonos como catalisadores da redução de SO<sub>2</sub> a enxofre elementar, fenômeno já documentado desde a década de 1940 (LEPSOE, 1940). Assim, a reação ocorre conforme a Equação 1:



Onde o  $\text{SO}_2$  reage com a matriz de carbono, para liberar  $\text{CO}_2$  e enxofre (representado como  $\text{S}_x$ ). Assim, são formados os intermediários **1**, **2** e **3**, a partir da inserção de  $\text{SO}_2$  em bordas zig-zag diradicalares, representados na Figura 10.

**Figura 10.** Representação do mecanismo primário da redução de  $\text{SO}_2$  sobre carbonos.



Fonte: Silva (2018)

No mecanismo, o  $\text{SO}_2$  é inserido em bordas zig-zag diradicalares a partir da face oxigenada da molécula. Assim, são formados os intermediários **1** (1,3,2-dioxatiolano) e **2** (2-óxido-1,2-oxatieteno), sendo que ambas as espécies estão em equilíbrio. Após a inserção de  $\text{SO}_2$ , há a possibilidade de ocorrer a formação do episulfeto, **3**, a partir da transferência do átomo de enxofre presente em **1** para um sítio de carbino braço de cadeira. Assim, a reação segue com a eliminação de  $\text{CO}_2$  e enxofre, conforme a Equação 1, a partir de rotas paralelas de descarboxilação e transferência de enxofre (HUMERES et al., 2017).

### 2.1.2.3 N,S,O co-doping

A dopagem múltipla (*co-coping*) da matriz de carbono com átomos de diferentes eletronegatividades é capaz de gerar efeitos sinérgicos, aumentando ainda mais a reatividade do material (LIU; DAI, 2018; ZHU et al., 2017). Particularmente, a inserção de nitrogênio e enxofre na matriz carbônica é intensamente estudada. Isso porque uma espécie secundária de enxofre em uma matriz já dopada com nitrogênio pode introduzir uma redistribuição da densidade de

spin no material, fazendo com que o número de sítios ativos aumente ainda mais (HU; DAI, 2019b).

A integração de aplicações é uma das funções desejadas quando se fala sobre *co-doping* de carbonos. Uma das vantagens desses materiais é que há a possibilidade de utilizá-los simultaneamente para diferentes reações (HU; DAI, 2019b). Por exemplo, carbonos nanoporosos *tri-dopados* com N, O e S podem ser utilizados concomitantemente como catalisadores da oxidação de álcoois e ORR (HU; DAI, 2019b). Além disso, há também uma crescente demanda por carbonos *co-dopados* por N e S para aplicação em dispositivos de energia, como baterias, células a combustível e supercapacitores (LI et al., 2020; WANG; HU; ZHANG, 2021; ZHAO et al., 2021).

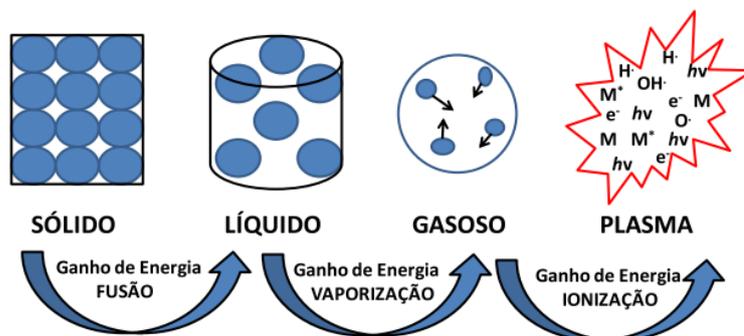
## 2.2 PLASMA FRIO

Diferentes métodos de preparação de carbonos dopados com heteroátomos já foram descritas na literatura, como a preparação a partir de via térmica ou por moinho de bolas (BAI et al., 2021; MA et al., 2020b; WANG; HU; ZHANG, 2021). Entretanto, outro método atrativo para a preparação de carbonos dopados é o plasma frio, que oferece a possibilidade de inserção simultânea de heteroátomos em matrizes de carbono, através de baixos tempos de tratamento (MIAO; MA; WANG, 2019; TIAN et al., 2017).

O plasma, considerado como o quarto estado da matéria, é um gás parcialmente ou totalmente ionizado e neutro, onde pelo menos um elétron não está ligado a um átomo ou molécula e a densidade de elétrons é balanceada pela densidade de íons positivos (CASSINI, 2014; FRIDMAN, 2008).

Assim, o plasma é formado por elétrons, moléculas excitadas e neutras, íons, espécies radicalares e fótons (NEHRA, 2008). A Figura 11 mostra a transição de fase da matéria, de sólido até plasma, através do aumento de energia do sistema.

**Figura 11.** Os quatro estados da matéria (sólido, líquido, gasoso e plasma), conforme o aumento de energia do sistema.



Fonte: Crema (2019)

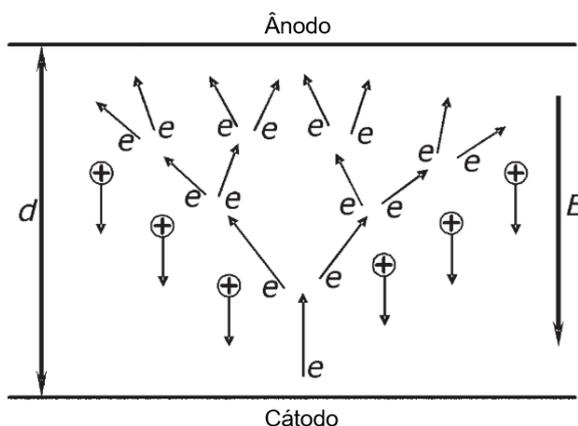
Dentre as classificações, o plasma pode ser normalmente classificado em plasma de alta ou de baixa temperatura e este, por sua vez, pode ser novamente classificado em: plasma térmico (TP) ou plasma frio (NTP). O plasma térmico é caracterizado pela presença de um equilíbrio termodinâmico local (LTE), onde a temperatura dos elétrons e partículas gasosas neutras é semelhante, chegando a temperaturas entre 2 a 10 mil °C. Já no NTP a temperatura dos elétrons é muito maior do que a das partículas gasosas neutras e assim, a temperatura média do gás pode ser comparável a temperatura ambiente (BENETOLI, 2011; FRIDMAN, 2008).

No universo, o plasma possui ocorrência natural em coronas solares, nebulosas e auroras boreais. Em laboratório, o NTP pode ser originado a partir de descargas elétricas de alta tensão (V) e baixa corrente (I) entre dois eletrodos em um meio gasoso, a uma pressão normal ou reduzida (CREMA, 2019; FRIDMAN, 2008). A corrente produzida é da ordem de miliampères, mesmo que a tensão seja alta. Com isso, NTP pode ser gerado eficientemente com baixo custo energético.

A formação do plasma frio (Figura 12) ocorre a partir da formação de um campo elétrico gerado pela diferença de potencial entre dois eletrodos. Neste campo, elétrons recebem energia e seguem em direção ao eletrodo oposto (cátodo → ânodo), consequentemente ionizando moléculas neutras do gás a partir de colisões. Em seguida, os íons positivos gerados percorrem o caminho inverso (ânodo → cátodo) e provocam a liberação de mais elétrons a partir de impacto com o eletrodo. Quando a constante dielétrica do gás (voltagem máxima onde um material isolante se torna condutor) é superada pelo campo elétrico, o gás se torna um meio

condutor e o regime se torna autossustentado (CREMA, 2019; FRIDMAN, 2008; FRIDMAN; CHIROKOV; GUTSOL, 2005).

**Figura 12.** Avalanche de elétrons (mecanismo de Townsend). Onde:  $d$ , distância entre os eletrodos;  $E$ , campo elétrico;  $e$ , elétron,  $\oplus$ ; íons positivos.



Fonte: Adaptado de Fridman; Chirokov; Gustol (2005)

Diversas características como a geometria do reator, tipo de descarga e espécie do gás são determinantes para a eficiência e especificidade do processo. Portanto, tais atributos devem ser escolhidos de acordo com a finalidade do método (CREMA, 2019).

### 2.2.1 Tratamento de superfícies por plasma frio

O NTP é muito utilizado para tratamento de superfícies sensíveis a temperaturas altas, pois o gás ionizado permanece a temperaturas próximas da temperatura ambiente. Isso faz com que seja possível criar um ambiente reativo, porém não destrutivo, para o tratamento de uma grande variedade de materiais (NEHRA, 2008).

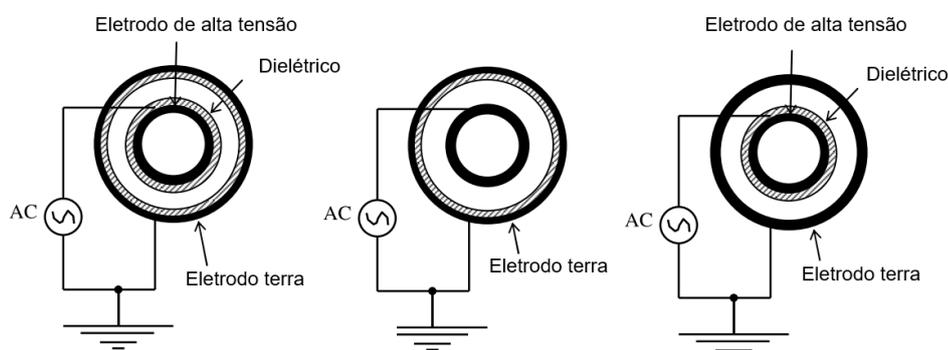
Um sistema NTP pode utilizar de vários regimes de descarga, a serem empregados conforme o resultado final desejado. Descargas do tipo *corona*, formadas a pressões altas (atmosféricas), são descargas não-uniformes geradas em bordas finas ou pontiagudas nos eletrodos, que são caracterizadas por possuírem um brilho mais forte nas proximidades do eletrodo. Entretanto, esse tipo de regime de descarga não é tão eficiente no tratamento de superfícies, sendo necessário o

aumento da potência aplicada e fazendo assim com que haja uma transição para o regime *spark* (FRIDMAN, 2008).

Para contornar esse problema, pode-se utilizar uma fonte pulsada ou uma barreira dielétrica entre os eletrodos (FRIDMAN, 2008). Sendo este último exemplo uma alternativa conveniente para o tratamento de superfícies sólidas, como materiais de carbono.

O regime de descarga de barreira dielétrica (DBD, Figura 13) é caracterizado por dois eletrodos separados por uma ou mais barreiras dielétricas (vidro, quartzo e cerâmica). A ionização do gás em um DBD pode ser gerada a partir da aplicação de uma corrente alternada (AC) ao sistema. A descarga então é iniciada a partir de vários filamentos ou microdescargas independentes, limitadas e uniformemente distribuídas pelo dielétrico (NEHRA, 2008; ZHANG et al., 2017).

**Figura 13.** Esquema mostrando três diferentes configurações de um reator DBD cilíndrico. Onde a barreira dielétrica pode isolar apenas um ou todos os eletrodos.



Fonte: Adaptado de Nehra (2008)

Regimes de DBD vêm apresentando êxito em diferentes aplicações como a degradação de corantes (HUANG et al., 2012), poluentes tóxicos (JIANG et al., 2020) e medicamentos (DENG et al., 2021); tratamento biológico de esterilização antibacteriana *in vitro* e *in vivo* (DOBRYNIN et al., 2011; MIAO; YUN, 2011), esterilização de máscaras contaminadas com COVID-19 (LEE et al., 2021a); tratamento de superfícies de carbono vítreo (KUSANO et al., 2007), poliméricas (BORGES et al., 2013) e dopagem de carbonos com heteroátomos (HUMERES et al., 2014; MA et al., 2018; WANG et al., 2018).

### 2.2.1.1 Espécies reativas presentes no plasma de SO<sub>2</sub> e N<sub>2</sub>

O ambiente reacional energético presente no plasma é complexo e propicia a ocorrência de diversas reações que não seriam termodinamicamente favoráveis em condições normais. A alta densidade e energia dos elétrons no DBD pode facilmente levar a quebras de ligação nas moléculas do gás, produzindo assim espécies energéticas e reativas como radicais, íons, átomos e moléculas excitadas, que podem por sua vez reagir com sólidos presentes no ambiente (ZHANG et al., 2017).

As principais categorias de reações, homogêneas e heterogêneas dizem respeito quanto a reatividade das espécies de gás com elas mesmas ou com o meio sólido (amostra), respectivamente. Algumas das reações homogêneas ocorrentes num ambiente de plasma podem incluir a excitação de átomos ou moléculas, ionização, dissociação, transferência de carga e recombinação entre íons. Já as reações heterogêneas, podem incluir a adsorção de moléculas ou radicais no material sólido, deposição de filmes finos, recombinação com espécies presentes no meio sólido e polimerização (NEHRA, 2008).

Sendo assim, as espécies inseridas em materiais de carbono dependem intimamente das espécies geradas pelo plasma, já que estas são as precursoras para a modificação final. Entretanto, embora as características físicas dos sistemas de plasma sejam amplamente estudadas, a complexidade de seu ambiente químico é um desafio para a identificação total de espécies do sistema, principalmente quando ele possui diversas espécies gasosas diferentes.

A maior parte dos estudos sobre o plasma de SO<sub>2</sub> englobam a sua redução a enxofre elementar (ALQAHTANI et al., 2020a, 2020b) ou sua degradação pela oxidação gerando H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (ALQAHTANI et al., 2020a) e nesses estudos, a formação de espécies reativas não é estudada profundamente. Contudo, de acordo com estudos usando o bombardeamento de elétrons em moléculas de SO<sub>2</sub>, pode-se propor que as espécies ionizadas contidas no plasma de SO<sub>2</sub> sejam compostas principalmente pelas espécies listadas na Tabela 1, onde a maioria das espécies ionizadas de SO<sub>2</sub>, a partir de menor energia, são oxidadas.

**Tabela 1.** Reações de possível ocorrência para o plasma de SO<sub>2</sub> e suas respectivas energias de ionização.

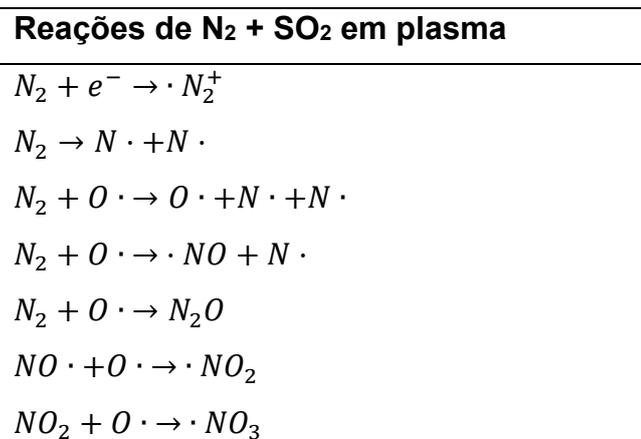
Reação	Energia de Ionização (eV)
$SO_2 + e^- \rightarrow \cdot SO^- + O \cdot$	4,6
$SO_2 + e^- \rightarrow \cdot O^- + \cdot SO$	4,3
$SO_2 \rightarrow \cdot SO_2^+ + e^-$	12,32 – 13
$SO_2 \rightarrow \cdot SO^+ + O \cdot + e^-$	15,81 – 16,5
$SO_2 \rightarrow \cdot S^+ + O_2 + e^-$	16 – 18
$SO_2 \rightarrow \cdot S + \cdot O_2^+ + e^-$	22,3

Fonte: Basner et al. (1995); Dibeler et al. (1968); Reese; Dibeler; Franklin (1958); Smith; Stevenson (1981); Smyth; Mueller (1933).

Além disso, vale ressaltar que espécies oxigenadas tendem a diminuir a densidade de elétrons no plasma devido a sua alta eletronegatividade. Isso pode afetar as espécies formadas e principalmente dificultar a redução de outras espécies (ZHAO et al., 2005).

Já no plasma de N<sub>2</sub>, a principal espécie ionizada é a N<sub>2</sub><sup>+</sup>, com energia de ionização de 15,7–17 eV. Outras espécies, como N<sup>+</sup> e N<sub>2</sub><sup>2+</sup> são bastante improváveis neste sistema (NTP/DBD) já que suas energias de ionização são mais altas (~30 eV) (HAGSTRUM, 1951; STRAUB et al., 1996). Além disso, radicais como N· também podem ser formados num ambiente de plasma de N<sub>2</sub> (CREMA, 2019).

Então, partindo das reações de ionização decorrentes de um sistema onde há uma mistura de gases SO<sub>2</sub> e N<sub>2</sub>, espécies de nitrogênio podem reagir com espécies reativas de oxigênio (Tabela 1) para formar moléculas nitrogenadas oxidadas, como as exemplificadas na Tabela 2.

**Tabela 2.** Reações contendo espécies reativas no plasma de N<sub>2</sub> e SO<sub>2</sub>.

Fonte: National Institute of Standards and Technology (2013)

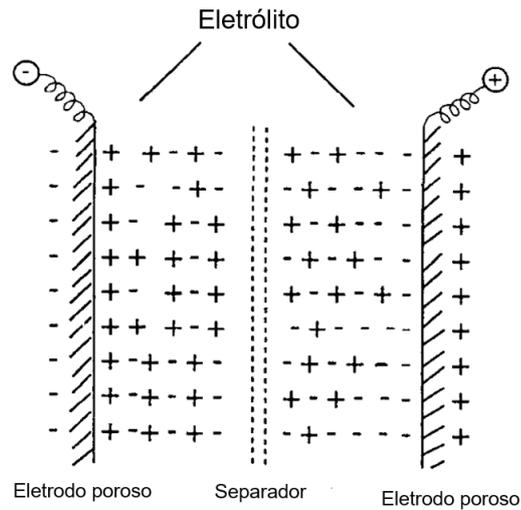
Contudo, as espécies propostas representam apenas uma fração das espécies que podem ser formadas pelo plasma, visto que a ionização dos gases é apenas uma das diversas reações homogêneas que podem ocorrer dentro do sistema.

### 2.3 SUPERCAPACITORES

Supercapacitores são dispositivos capazes de armazenar energia através de cargas eletrostáticas ou reações redox. Sua grande vantagem sobre baterias convencionais é a alta densidade de potência, permitindo uma rápida carga/descarga quando necessário. Em veículos automotivos elétricos, supercapacitores são utilizados com intuito de armazenar a energia gerada na desaceleração, para posteriormente liberá-la rapidamente na aceleração. Isso não apenas diminui o desgaste das baterias, estendendo sua vida útil, como também aumenta a eficiência do veículo em momentos de aceleração brusca (SHEN et al., 2016).

A maior parte dos supercapacitores comerciais opera a partir da formação de uma dupla camada elétrica (EDLS), gerada na superfície do eletrodo. A Figura 14 esquematiza o funcionamento de um capacitor EDLS constituído por dois eletrodos porosos de cargas opostas, um separador e o eletrólito.

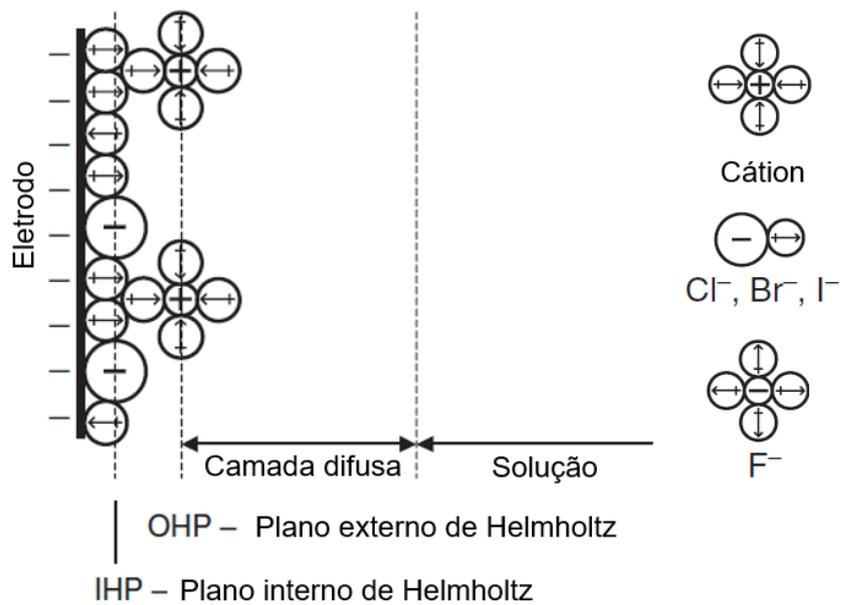
**Figura 14.** Esquema simplificado da distribuição de cargas em um capacitor EDLS.



Fonte: Adaptado de Conway (1999)

O modelo atualmente utilizado para descrever o fenômeno de acúmulo de cargas em um de EDLS é o de Bockris, Devanathan e Müller (1963), como ilustra a representação na Figura 15.

**Figura 15.** Representação esquemática do acúmulo de cargas em um EDLS.



Fonte: Adaptado de Lu; Beguin; Frackowiak (2013)

Este modelo descreve o sistema como um eletrodo carregado (aqui, negativamente) onde os íons (cátions e ânions e moléculas de água) acumulam-se

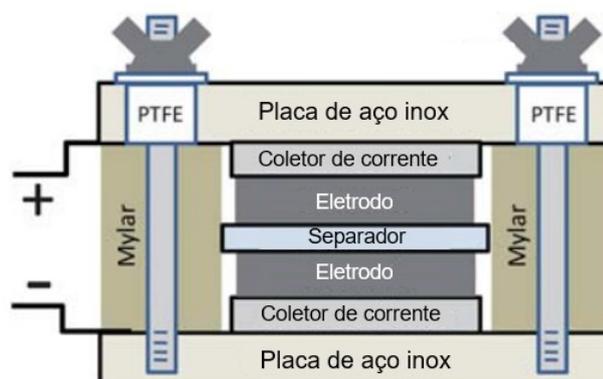
na superfície do eletrodo a partir de força eletrostática. O modelo descreve que as moléculas de água adsorvidas no eletrodo (representados no esquema pela orientação do dipolo) possuem apenas duas orientações, ou a molécula está direcionada a partir de seu polo positivo ou a partir do negativo, pois qualquer outra orientação é instável.

Os cátions, por sua vez, são pequenos e possuem grande densidade de carga, assim, são solvatados por uma média de quatro a seis moléculas de água, atraídas pelo denso campo eletrostático do cátion. Já os ânions, por serem maiores e possuírem uma menor densidade de carga, geralmente são hidratados apenas por uma molécula de água, com exceção do fluoreto ( $F^-$ ).

Com isso, moléculas de água e íons não solvatados são atraídos para a superfície do eletrodo, formando uma camada denominada de Plano Interno de Helmholtz (IHP). As espécies pertencentes a este plano podem ser adsorvidas na superfície do eletrodo devido à alta força entre a carga dos íons e a carga induzida no eletrodo. Já os cátions, em consequência de suas camadas de hidratação, não entram em contato com a superfície do eletrodo, ficando assim em uma camada mais afastada, denominada de Plano Externo de Helmholtz (OHP) (LU; BEGUIN; FRACKOWIAK, 2013). Ao aumentar a distância do eletrodo a densidade de cargas diminui, dando origem à camada difusa e conseqüentemente ao meio da solução (BRETT; BRETT, 1993; WINTER; BRODD, 2004). Assim, durante a carga, íons são adsorvidos na superfície dos eletrodos devido ao acúmulo de cargas em sua superfície. Enquanto que na descarga, estes íons voltam para a solução e os elétrons transitam para o sistema externo, liberando energia (KAR, 2020).

Um modelo básico de um supercapacitor pode ser visto na Figura 16. Os principais componentes são os eletrodos, que por sua vez são depositados em coletores de corrente e mantidos fisicamente separados por um separador.

**Figura 16.** Esquema de uma célula de supercapacitor contendo dois eletrodos, separador e coletores de corrente.



Fonte: Adaptado de Stoller; Ruoff (2010)

Diversas combinações entre os materiais que compõe um supercapacitor podem ser realizadas, contudo, elas devem levar em conta a compatibilidade entre si. Os eletrólitos empregados podem ser aquosos, orgânicos, líquidos iônicos ou sólidos, com maior utilização comercial dos dois primeiros. Eletrólitos aquosos possuem alta condutividade, porém baixa janela de potencial; enquanto que eletrólitos sólidos, orgânicos, e líquidos iônicos tem uma janela de potencial maior, contudo, apresentam baixa condutividade (PAL et al., 2019).

O coletor de corrente (CC) serve para ser o conector entre o dispositivo carregador de corrente elétrica e o eletrodo. Normalmente, metais como alumínio, cobre, ferro e filmes de aço são empregados com o propósito de diminuir ao máximo a resistência do sistema (YU; CHABOT; ZHANG, 2017).

Para uma transferência eficiente de carga entre o eletrodo e o CC, *binders* geralmente são utilizados, de modo a formar um filme do material do eletrodo aderente à superfície do CC. Para isso, são utilizados polímeros como Nafion, fluoreto de polivinilideno (PVDF) e politetrafluoretileno (PTFE/Teflon®), que oferecem baixa resistência ao sistema (M.; PAUL, 2017). *Binders* também são utilizados com intuito de evitar a dispersão do material do eletrodo para o meio eletrolítico (ZHU et al., 2016).

Entre os eletrodos é utilizado um separador, que serve para permitir a passagem dos íons do eletrólito ao mesmo tempo que isola os eletrodos, evitando

um curto circuito. Materiais de baixo custo, como papeis filtro podem ser utilizados como separadores, desde de que compatíveis com o eletrólito (KAR, 2020).

Em um EDLS, o mecanismo ocorre na superfície do material, onde o acúmulo de cargas é dado a partir de uma diferença de potencial aplicada entre os eletrodos, que é geralmente composto por matrizes de carbono porosas, como o carvão ativado. Isso porque a alta porosidade e grande volume de microporos são responsáveis pela atração eletrostática de íons. Além deles, a configuração de mesoporos também é importante, pois eles facilitam o transporte de íons aos microporos. (AMBROSI et al., 2014; BARSUKOV; JOHNSON; DONINGER, 2006; SEREDYCH; BANDOSZ, 2013).

Contudo, apesar das vantagens, a utilização de carvão ativado como eletrodo em supercapacitores é limitada pelo seu mecanismo de operação. A área superficial dos carbonos é importante no caso de EDLSs, entretanto, o incremento dessa propriedade é apenas capaz de melhorar as propriedades capacitivas do material até certo ponto (BARBIERI et al., 2005). Se fazendo assim necessária a busca de alternativas para a preparação de eletrodos de maior capacitância.

Uma estratégia que vêm sendo bastante utilizada para o aumento da capacitância do material é a adição de sítios ativos provenientes da adição de heteroátomos na matriz. Estes materiais são chamados de *pseudocapacitores*, pois podem acumular carga proveniente de mecanismos capacitivos ou por rápidas reações superficiais faradaicas (FRACKOWIAK; ABBAS; BÉGUIN, 2013). Em um material de carbono, o mecanismo principal de acúmulo de carga se dá pelo mecanismo de dupla camada, contudo, com o aumento de sítios capazes de realizar reações faradaicas, a capacitância do material pode ser aumentada e o acúmulo de carga pode ser dado por uma contribuição de ambos os mecanismos (SEREDYCH; BANDOSZ, 2013).

A dopagem de carbonos com heteroátomos (N, O, S, B, P e F) vêm se mostrando eficiente na busca por materiais com propriedades pseudocapacitivas. Além da adição desta componente, a introdução destes novos elementos na matriz pode diminuir a resistência de transferência de carga e melhorar a molhabilidade, aumentando assim a capacitância do material (FENG; BAI, 2021; WU et al., 2020).

### 3 OBJETIVOS

#### 3.1 OBJETIVO GERAL

Este trabalho tem como objetivo inserir heteroátomos em uma matriz de carbono a partir de tratamento com plasma frio e determinar a capacitância da amostra preparada como eletrodo de supercapacitor.

#### 3.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Montar um reator de descarga de barreira dielétrica (DBD) cilíndrico;
- Inserir enxofre, nitrogênio e oxigênio em grafite expandida a partir de tratamento com plasma frio de  $\text{SO}_2/\text{N}_2$  em reator de DBD, em diferentes tempos de tratamento;
- Caracterizar morfologicamente e estruturalmente os produtos obtidos em diferentes tempos de tratamento com plasma;
- Montar um dispositivo supercapacitor utilizando o material dopado como eletrodo;
- Determinar as propriedades capacitivas do material, quanto a sua aplicação em supercapacitores.

## 4 MATERIAIS E MÉTODOS

A grafite expandida (GE) utilizada neste trabalho foi adquirida da Nacional de grafite Ltda., sua área superficial é de 20 m<sup>2</sup>/g, realizada por adsorção e dessorção de nitrogênio, calculada por BET.

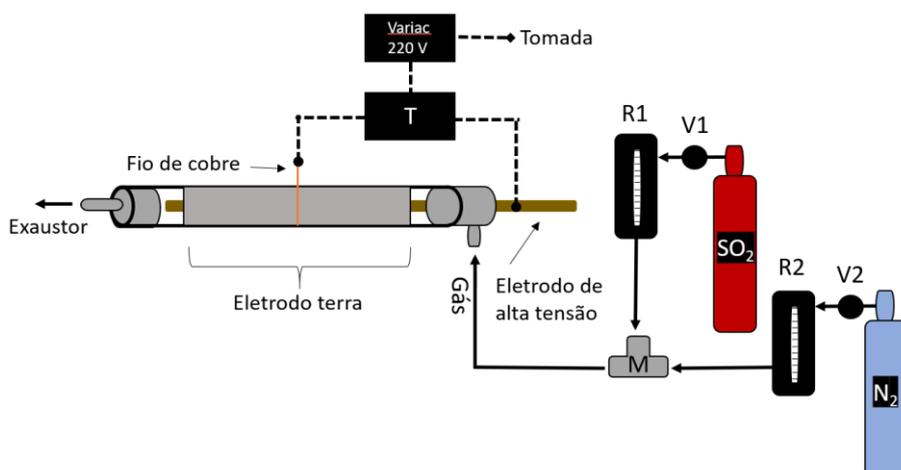
O gás SO<sub>2</sub> (99%) é proveniente da empresa Veronese e o gás N<sub>2</sub> (99%) da empresa Nandis. Para controle de vazão eram utilizados rotômetros fabricados especificamente para os gases mencionados. A linha de gás é composta por mangueiras de Teflon (politetrafluoroetileno, PTFE) e as conexões eram de aço inox 316, Swagelok.

Foram utilizados Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (P.A., Neon) e etanol (P.A., Neon) para a preparação do eletrólito e dispersão das amostras nos eletrodos, respectivamente.

### 4.1 SISTEMA DE TRATAMENTO POR PLASMA FRIO

O sistema de plasma frio do tipo DBD, Figura 17, foi montado em procedimento similar ao descrito por Smaniotto (2015).

**Figura 17.** Sistema de tratamento de amostras por plasma, onde: T, transformador (17 kV); R1, rotômetro de SO<sub>2</sub>; R2, rotômetro de N<sub>2</sub>; V1, válvula reguladora de SO<sub>2</sub>; V2, válvula reguladora de N<sub>2</sub>; M, misturador.



Fonte: Elaborado pela autora (2022)

O reator, Figura 18, é constituído por um cilindro de quartzo fechado nas extremidades com tampas removíveis de teflon. Em uma das extremidades foi

acoplado o eletrodo de alta tensão tipo rosca de aço inox e na outra extremidade foi posicionada a saída do gás para a capela de exaustão. Recobrendo a parte externa do reator, foi fixada uma folha de alumínio que servia como eletrodo terra. No centro externo do reator, um fio de cobre foi posicionado para servir de contato entre o eletrodo terra e o transformador de alta tensão de 17 kV (60 Hz, Neonena). O segundo contato foi feito pelo eletrodo de alta tensão. O transformador foi ligado a um controlador de voltagem monofásico – VARIAC (TDGC<sub>2</sub>-3kVA) ajustado a 220 V.

**Figura 18.** Detalhes do reator de quartzo.



Fonte: Elaborado pela autora (2022)

Conforme exemplificado na Figura 18, o tubo de quartzo de 205 mm de comprimento total e 16 mm de diâmetro interno. O eletrodo de alta tensão tinha um diâmetro de 9,3 mm e o eletrodo terra dispunha de 145 mm de largura. A configuração de potência para este reator, utilizando 15% SO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> foi calculada em 18 W por Smaniotto (2015).

**Figura 19.** Sistema de modificação de GE por plasma frio.



Fonte: Elaborado pela autora (2022)

O sistema de gases consiste em duas linhas, uma de SO<sub>2</sub> (99,9%, Veronese) e outra de N<sub>2</sub> (99,9% Nandis), conectadas a uma válvula tipo T, que funciona como misturador de gases. Cada linha é controlada isoladamente por seus respectivos rotômetros e a vazão foi aproximada em 15 % de SO<sub>2</sub> (v/v), com 20 mL/min de SO<sub>2</sub> e 100 mL/min de N<sub>2</sub>. A

Figura 19 mostra o sistema de plasma utilizado para o tratamento.

#### 4.1.1 Tratamento de GE com SO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> por reator DBD de plasma frio

Uma massa de 20 mg de GE foi depositada no interior do reator de quartzo. A GE foi espalhada de modo a aumentar sua distribuição uniforme dentro do tubo. O sistema então foi montado e a vazão de SO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> 15% foi ajustada em 120 mL/min que purgou no sistema sem plasma por 5 minutos.

**Tabela 3.** Identificação das amostras para testes de tempo de tratamento com SO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>. Todas as amostras foram tratadas com 15% SO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> a uma vazão de 120 mL/min.

<b>Amostra</b>	<b>Tempo de tratamento</b>
NTP01	1 min
NTP05	5 min
NTP15	15 min
NTP30	30 min
NTP60	60 min

Fonte: Elaborado pela autora (2022)

A descarga de plasma foi iniciada e mantida pelo tempo determinado conforme a Tabela 3. Em seguida, o gás SO<sub>2</sub> foi retirado e a amostra permaneceu por 15 min sob vazão de N<sub>2</sub> 100% a ca. 1.500-2.000 mL/min para eliminação de SO<sub>2</sub> residual. A amostra foi retirada do reator tubular e armazenada em frasco âmbar.

## 4.2 CARACTERIZAÇÕES FÍSICAS E ESTRUTURAIS

### 4.2.1 Análises morfológicas

A Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) pode trazer informações sobre a morfologia e topografia da superfície de um material. Nessa técnica, um feixe de elétrons focalizado varre a superfície da amostra, interagindo com a matéria presente (VERNON-PARRY, 2000). Assim, o detector age a partir da análise da energia dos elétrons de interação, gerando imagens da amostra com alta definição.

Este equipamento também pode ser acoplado a um Detector de Raios X por Dispersão em Energia (EDS), que a partir dessa faixa de energia é capaz de determinar diferentes elementos na amostra.

Para as análises de MEV foi utilizado o microscópio modelo JEOL JSM-6390LV, localizado no LCME/UFSC. O detector de EDS, acoplado ao microscópio foi utilizado para determinação qualitativa de espécies. Stubs metálicos foram preparados a partir da fixação de fitas de carbono e posterior deposição da amostra. A análise foi realizada em diferentes regiões predominantemente compostas por bordas na amostra.

A Microscopia Eletrônica de Transmissão (TEM) funciona a partir da análise de materiais finos, onde o feixe de elétrons incidido atravessa a amostra para ser detectado e transformado em uma imagem (VERNON-PARRY, 2000).

As análises de TEM foram realizadas utilizando o microscópio modelo JEM-1011 100kV, localizado no LCME/UFSC, também foi utilizado para análise de imagem das folhas de grafite. As amostras foram preparadas a partir de dispersão em etanol, por 2 minutos em ultrassom de ponteira. A suspensão formada foi então depositada em grids, posteriormente levados a análise.

A espectroscopia Raman é uma técnica que, no caso de materiais gráfiticos, pode trazer diversas informações como efeitos de materiais dopantes, bordas, tensão, desordem e oxidação (FERRARI; BASKO, 2013).

As análises de Espectroscopia Raman foram realizadas na Universidade de Aveiro, Portugal, utilizando um Espectrômetro FT-Raman Bruker MultiRAM. O laser de Nd:YAG incidido possuía uma excitação de 1064 nm e as análises foram feitas em uma resolução de  $4 \text{ cm}^{-1}$ . As amostras foram diluídas em pastilhas de KBr.

Para o tratamento de dados, as bandas D e G foram deconvoluídas a partir de funções Lorentzianas (LUO et al., 2012).

#### **4.2.2 Teores de enxofre, nitrogênio e oxigênio**

A Espectroscopia de Emissão Atômica por Plasma Acoplado Indutivamente (ICP OES) é utilizada para a determinação de elementos em diferentes tipos de amostras. As análises são realizadas a partir da ionização de átomos utilizando plasma com temperaturas acima de 6000 K. A radiação é medida a partir dos comprimentos de onda padrão dos elementos de interesse da análise, a partir de um detector nas regiões do visível e ultravioleta (BOSS; FREDEEN, 2004).

Foi utilizado para a análise o equipamento da marca Spectro, modelo Arcos, localizado na Central Analítica do Instituto de Química da USP para análise de teor total de enxofre nas amostras. A preparação das amostras se deu a partir de digestão realizada utilizando metodologia de Schöniger.

A análise elementar é uma técnica para detectar teores de carbono, hidrogênio, enxofre, nitrogênio e oxigênio em amostras. A técnica se baseia na quantificação proveniente dos gases originados pela combustão do material a ser analisado.

O equipamento de análise elementar utilizado neste trabalho foi o modelo Perkin Elmer 2400 series II localizado na Central Analítica do Instituto de Química da USP. As análises foram realizadas a uma temperatura de queima de 1.000 °C.

#### **4.2.3 Análises estruturais**

A Espectroscopia de Fotoelétrons excitados por Raios X (XPS) é uma técnica utilizada para determinar a composição química de um material, além de obter informações sobre as espécies químicas presentes. A técnica funciona por irradiação da amostra por Raios X, que são capazes de arrancar elétrons do material. Quando o elétron é ejetado, sua energia cinética é detectada e medida pelo equipamento.

Alguns elementos, como o enxofre, são analisados a partir de seu espectro correspondente ao orbital p. Esses elementos possuem desdobramento em suas bandas em razão do fenômeno de acoplamento spin-órbita.

A quantificação de elementos e análise do ambiente químico das amostras foi realizada a partir do Espectrômetro de Fotoelétrons de Raio X, K-Alpha, Thermo Scientific localizado no LRAC/UNICAMP. Foi utilizada a fonte Raio X Al K-alfa, com spot de 400  $\mu\text{m}$  e Flood Gun ON. O vácuo de análise era de  $5 \times 10^{-8}$  mBar e obteve-se espectros no modo POINT para Survey e elementar (C, S, N, O).

A calibração foi realizada a partir do pico correspondente ao carbono (284,6 eV) e o tratamento dos dados foi realizado no software CasaXPS (versão gratuita). Todos os backgrounds foram realizados com Shirley e a função utilizada para a deconvolução dos picos foi a Gaussiana/Lorentziana, exceto para a deconvolução do pico C=C no espectro C 1s, onde foi utilizada a função Doniach–Sunjic (BLUME et al., 2015).

#### 4.3 CARACTERIZAÇÕES ELETROQUÍMICAS

Técnicas voltamétricas são métodos que dão como resultado uma medida de corrente em função de um potencial aplicado. Já a cronopotenciometria, por sua vez, mede um potencial em função de uma corrente aplicada.

As caracterizações eletroquímicas são importantes ferramentas para analisar as propriedades elétricas de um material. Desta forma, neste trabalho, estas técnicas foram utilizadas para estudos visando a aplicação da matriz de grafite dopada (S,N,O-GE) como eletrodo de supercapacitor.

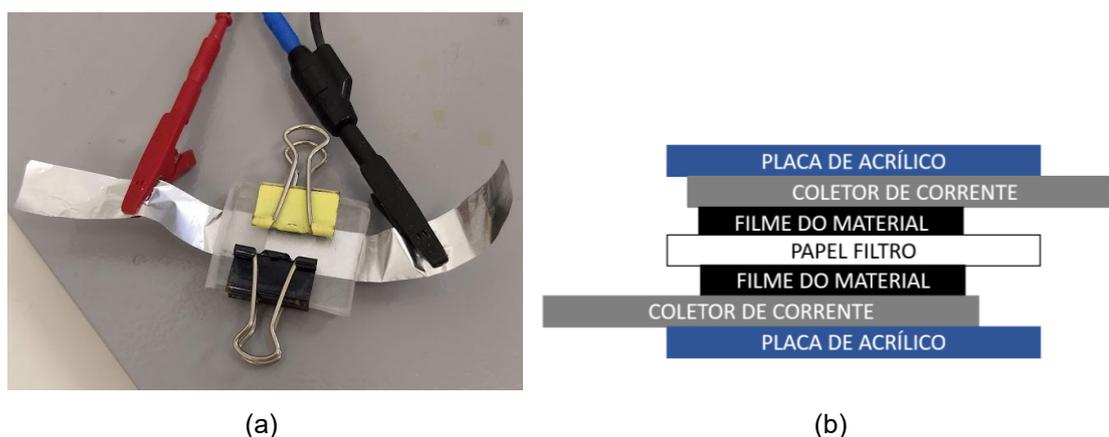
Para das análises de voltametria cíclica foi utilizado um potenciostato modelo PalmSens 4 e para as análises de Carga/Descarga Galvanostática (GCD) foi utilizado um potenciostato/galvanostato Autolab PGSTAT101. As análises foram realizadas no laboratório Ampere QMC/UFSC.

##### 4.3.1 Montagem do supercapacitor simétrico

O supercapacitor simétrico é constituído por dois eletrodos, compostos individualmente por um filme do material depositado em uma folha de alumínio. Um separador de papel filtro umedecido com o eletrólito ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , 1 mol/L) é utilizado entre os eletrodos de modo a evitar o contato físico entre eles. Os eletrodos são dispostos de modo que a área recoberta pelo material fosse sobreposta entre eles. Para manter a integridade do sistema e eliminar o máximo de espaço vazio entre os

eletrodos, o supercapacitor foi alocado entre duas placas de acrílico de 2 cm x 3 cm; o sistema foi mantido imobilizado por duas presilhas, como mostra a Figura 20 (a) com o intuito de diminuir o espaçamento entre os componentes. O esquema correspondente ao supercapacitor simétrico pode ser visto na Figura 20 (b).

**Figura 20.** (a) Foto do supercapacitor utilizado para os testes. (b) Corte transversal esquemático da composição do dispositivo.



Fonte: Elaborado pela autora (2022)

O filme contendo o material foi preparado em uma relação de 70 % de grafite expandida, 20% de fluoreto de polivinilideno (PVDF) e 10 % de negro de carbono (VERMISOGLOU et al., 2015). Em um frasco pequeno foram depositados 9 mg de grafite expandida, 1,28 mg de CB e 257  $\mu\text{L}$  de uma solução 1% de PVDF/DMF. Ao frasco também foi adicionado um volume de 1080  $\mu\text{L}$  de etanol. A mistura foi levada ao ultrassom de ponteira e permaneceu em potência máxima por 1 min.

Após o ultrassom, 252  $\mu\text{L}$  do material foram transferidos para o coletor de corrente, depositados em uma área definida de 1  $\text{cm}^2$ . Assim, a área física de grafite expandida em cada eletrodo correspondia a aproximadamente 1,5-1,7  $\text{mg}/\text{cm}^2$ . Após o preparo, os eletrodos foram levados a uma prensa hidráulica e a área ativa contendo material foi submetida a uma pressão de aproximadamente 40 MPa.

#### 4.3.2 Voltametria cíclica (CV)

A técnica de voltametria cíclica (CV) traz informações sobre as correntes medidas a partir de uma varredura em um intervalo de potenciais. Na maioria dos casos, a CV é utilizada para quantificação de espécies eletroativas, a partir de

reações redox (faradaicas) que ocorrem na superfície do eletrodo de trabalho, provenientes de reações redox do analito. Neste caso, é necessário que a corrente capacitiva (dupla camada elétrica) seja minimizada ao máximo.

Em contraste, a CV também pode ser aplicada no estudo de capacitores, onde o alvo do estudo é a corrente capacitiva. Então, neste caso, o intuito é medir não apenas a corrente proveniente de reações do analito ou de espécies na superfície do eletrodo (faradaica), mas sim a corrente total, constituída pela corrente capacitiva e corrente faradaica.

Neste trabalho, a CV para a determinação do material como supercapacitor foi realizada a partir da aplicação de diferentes velocidades de varredura ( $V_m = 200, 150, 100, 75, 50, 30, 20, 15$  mV/s) entre os potenciais de 0 a 1,0 V.

Para o cálculo da capacitância a partir da voltametria cíclica pode ser utilizada a relação dada pela Equação 2 (LU; BEGUIN; FRACKOWIAK, 2013):

$$C [F] = \frac{Q}{V} \quad (2)$$

Onde C é a capacitância; Q é a carga armazenada e V é potencial aplicado.

Na voltametria cíclica, a carga armazenada no eletrodo pode ser calculada a partir da integral da curva obtida pelo voltamograma, sob a velocidade de varredura utilizada. Contudo, a integral sob a área da curva do voltamograma é correspondente a Q durante a tanto a carga quanto a descarga do material, para corrigir isso, a integral deve ser dividida por dois. Sendo assim, a capacitância pode ser calculada a partir da Equação 3 (SAIDU et al., 2019; SUBRAMANYA; BHAT, 2015):

$$C [F] = \frac{\int_{V_1}^{V_2} I dV}{2 v \Delta V} \quad (3)$$

Onde  $\int_{V_1}^{V_2} I dV$  é a integral da curva;  $v$  é a velocidade de varredura e  $\Delta V$  é a faixa de potencial estudada.

Deste modo, C é a capacitância total da célula. Como os eletrodos estão em série, tem-se a Equação 4:

$$C_{cel} = \left( \frac{1}{C_1} + \frac{1}{C_2} \right)^{-1} \quad (4)$$

Onde  $C_{cel}$  é a capacitância total do capacitor e  $C_1$  e  $C_2$  são as capacitâncias correspondentes aos eletrodos. Como  $C_1 = C_2$  e a *massa total* ( $m_t$ ) = 2 \* *massa do eletrodo* ( $m$ ), tem-se, então, a Equação 5:

$$C_{ele} = \frac{2 * 2 C_{cel}}{m_t} \quad (5)$$

Sendo assim, pode-se chegar na Equação 6 para o cálculo da capacitância específica do material ( $C_s$ ) (LÄMMEL et al., 2013; STOLLER; RUOFF, 2010):

$$C_s [F g^{-1}] = \frac{4 C_{cel}}{m_t} \quad (6)$$

#### 4.3.3 Cronopotenciometria (carga/descarga) (GCD)

Curvas cronopotenciométricas de carga e descarga (GCD) são utilizadas na academia e na indústria para medir as propriedades de dispositivos de energia como baterias e capacitores. Essa análise traz informações do tempo que um dispositivo leva para carregar e descarregar, em um intervalo de potencial, a partir de uma corrente contínua aplicada. Com isso, pode-se relacionar os dados obtidos com a capacitância do material.

Neste trabalho, as GCD foram realizadas em diferentes densidades de corrente ( $J = 20, 30, 40, 50, 75, 100$  mA/g) em um intervalo de potencial de 0 a 1,0 V.

Para o cálculo da capacitância a partir de dados de GCD parte-se também da Equação 7. Assim, para as curvas de GCD, utiliza-se a Equação 6 (KAMPOURIS et al., 2015; LÄMMEL et al., 2013; STOLLER; RUOFF, 2010):

$$C_{cel} = \frac{I}{dV/dt} \quad (7)$$

Onde  $C_{cel}$  é a capacitância da célula;  $I$  é a corrente aplicada e  $dV/dt$  é o coeficiente angular da curva obtida para a descarga. Em seguida, foi utilizada a Equação 4 para o cálculo de capacitância de um eletrodo.

É prudente informar que, as análises de CV e GCD são complementares, porém independentes, e não devem ser diretamente comparadas.

## 5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

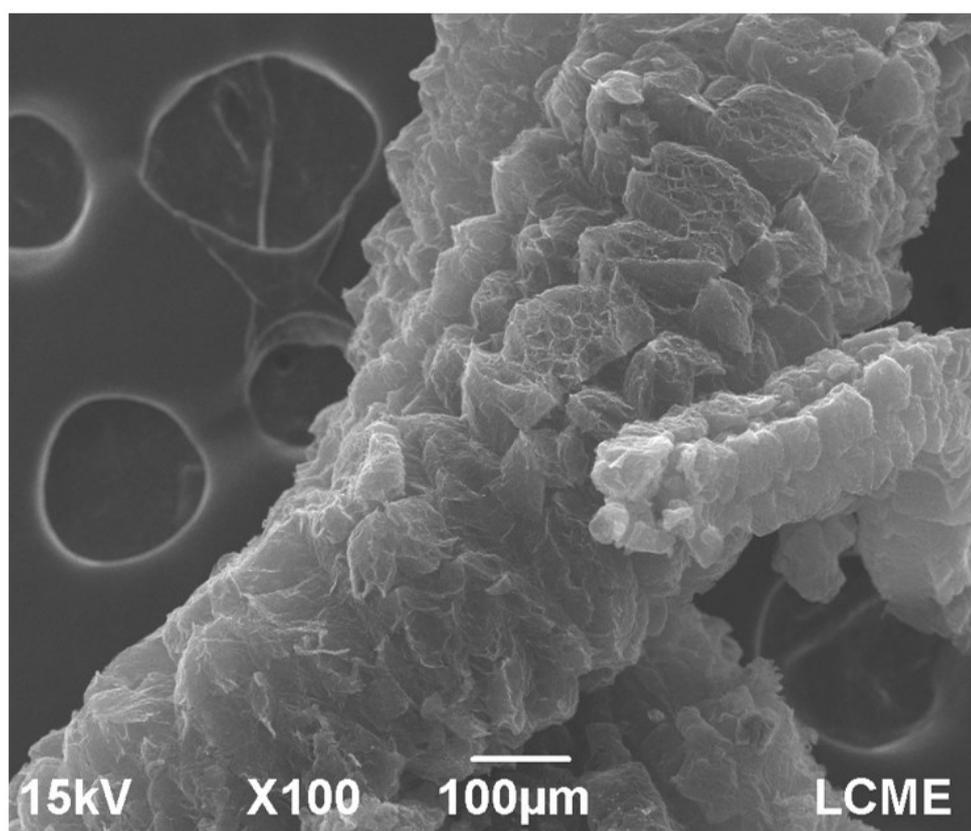
### 5.1 CARACTERIZAÇÕES MORFOLÓGICAS E ESTRUTURAIS DA GRAFITE EXPANDIDA MODIFICADA POR PLASMA (S,N,O-GE)

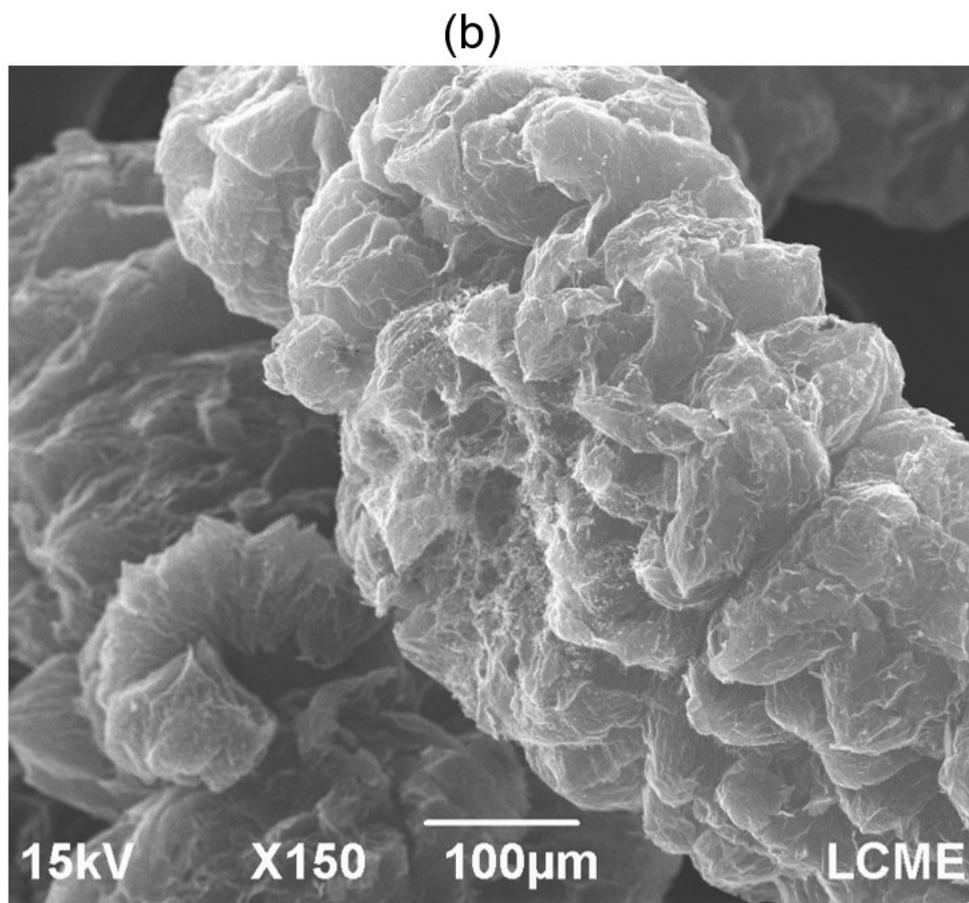
#### 5.1.1 Estrutura Morfológica

Para elucidar a estrutura morfológica da grafite expandida (GE) e determinar diferenças após o tratamento por plasma foi realizada a Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) das amostras de GE e NTP15, como mostra a Figura 21.

**Figura 21.** Imagens de MEV da estrutura gráfitica das amostras (a) GE e (b) NTP15 em escala de 100  $\mu\text{m}$ .

(a)



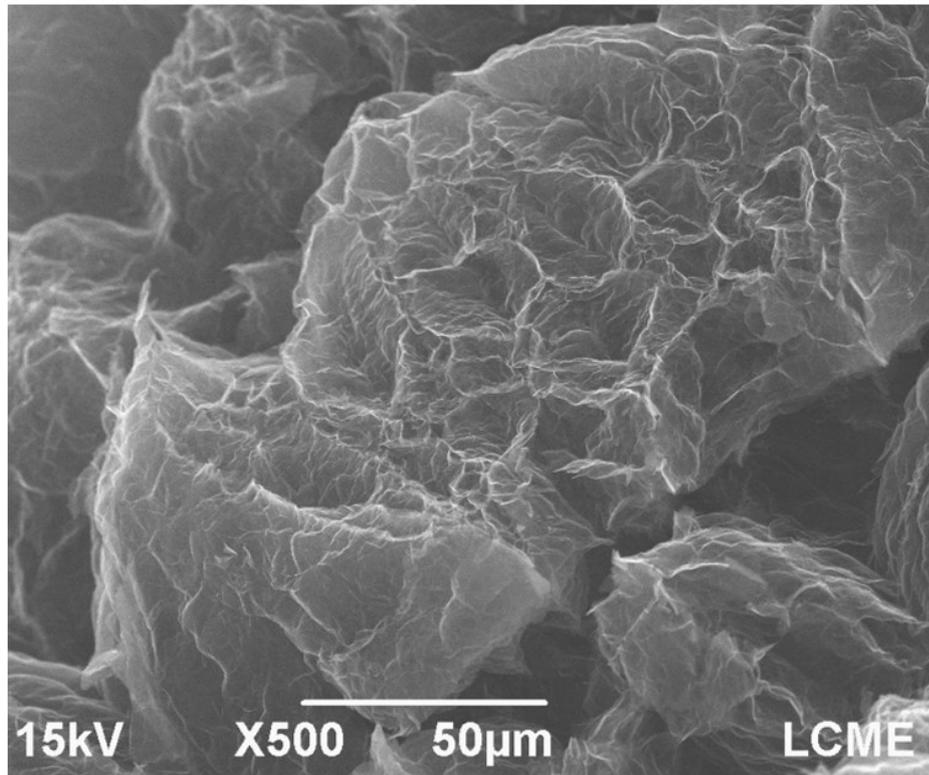


A GE possui uma estrutura cilíndrica composta de folhas gráficas espaçadas entre si em decorrência de sua preparação. Ela é muitas vezes descrita como tendo aparência “*worm-like*” pois se assemelha com a forma de minhocas. A amostra anterior ao tratamento por plasma pode ser vista, em escala de 100 µm, na Figura 21 (a), demonstrando aparência correspondente às grafites expandidas da literatura (Figura 5).

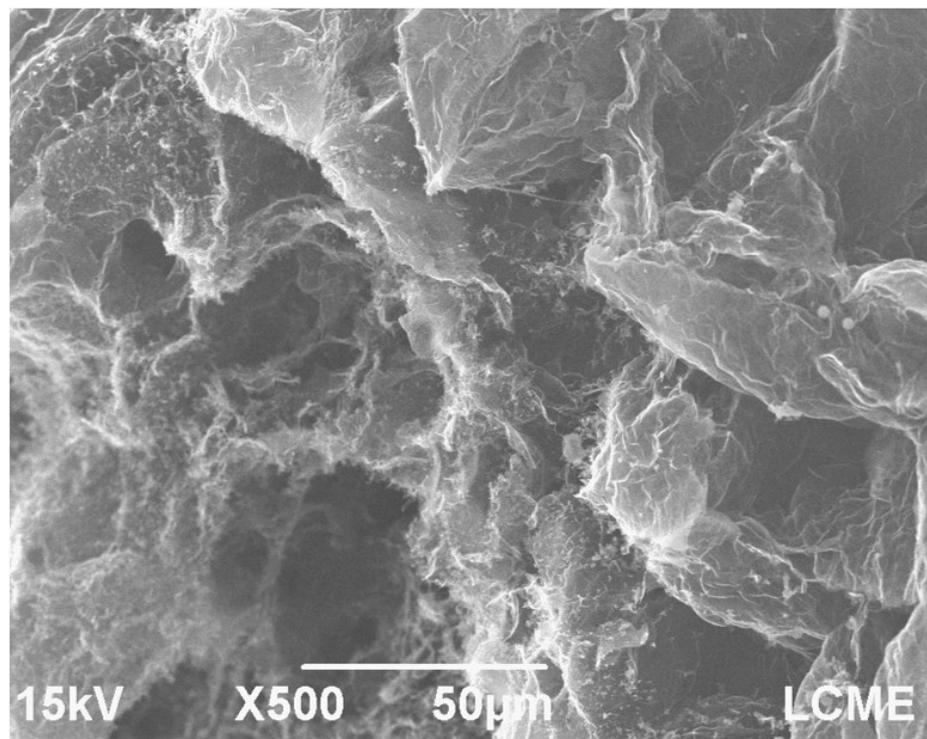
Apesar da maior parte da estrutura seguir intacta após 15 minutos de tratamento por plasma, é possível ver uma exfoliação local no meio da estrutura cilíndrica do material (Figura 21 (b)), que demonstra uma ação localizada do plasma, capaz de quebrar a estrutura em micro-folhas de grafite. Os detalhes desta região, em comparação com a amostra não tratada, podem ser vistos na Figura 22.

**Figura 22.** Imagens de MEV da estrutura grafitica das amostras (a) GE e (b) NTP15 em escala de 50  $\mu\text{m}$ .

(a)

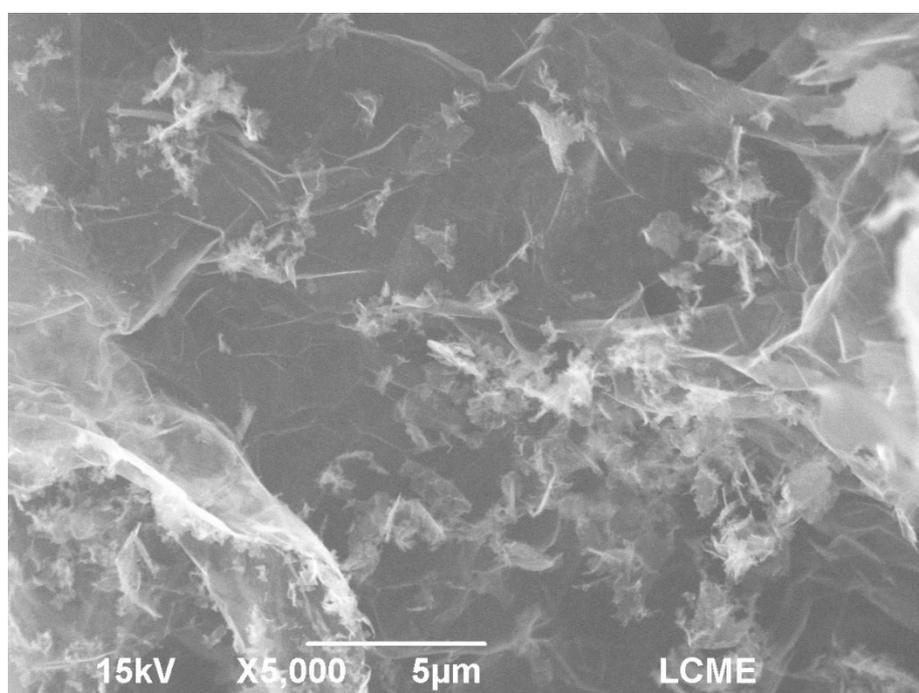


(b)



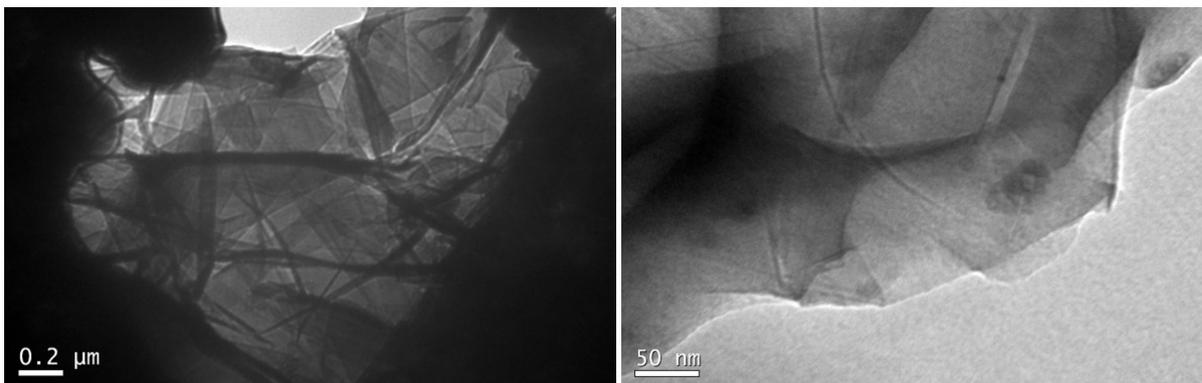
A Figura 22 (a) (GE) mostra a estrutura original da grafite expandida antes do tratamento por plasma. Em comparação, na Figura 22 (b) podem ser vistos (em mesma escala) os detalhes da ação do plasma em sua estrutura. As micro folhas fixadas na superfície da grafite expandida não possuem semelhança com enxofre amorfo ou cristalizado (BHARGAV; WU; FU, 2016; DEVI; ARUNAKUMARI, 2014), mas sim com folhas de grafite. Uma imagem mais detalhada (5  $\mu\text{m}$ ) pode ser vista na Figura 23, onde micro folhas de grafite (planas e dobradas) podem ser identificadas.

**Figura 23.** Detalhes obtidos por MEV em escala de 5  $\mu\text{m}$  das micro folhas de grafite obtidas após o tratamento de 15 minutos por plasma (NTP15).



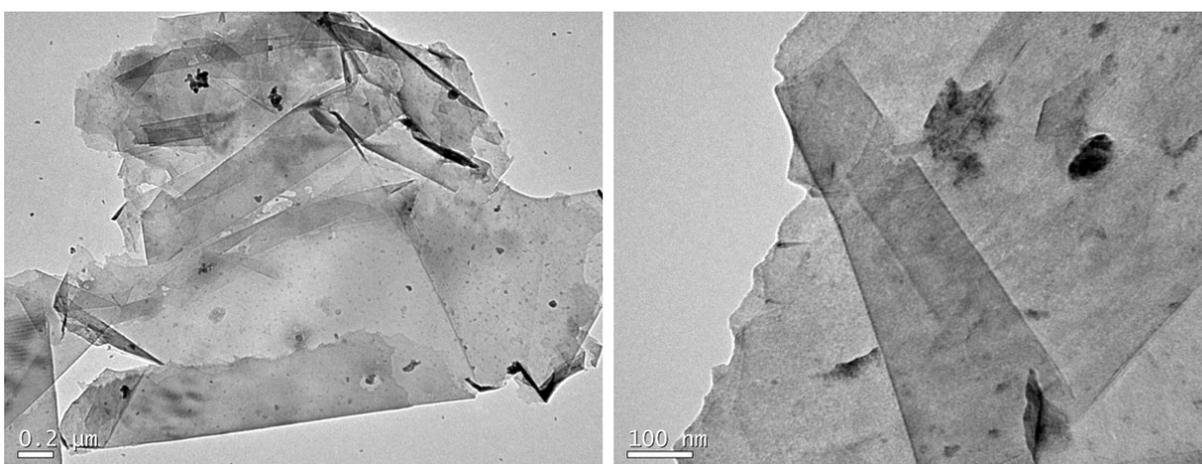
Para avaliar as estruturas também foi realizada a Microscopia Eletrônica de Transmissão (TEM) como mostram as Figuras Figura 24 (GE) e Figura 25 (NTP60). As imagens de TEM para a GE (Figura 24) mostram detalhes da estrutura da grafite expandida antes do tratamento por plasma. É possível identificar nas imagens a aparência gráfitica da amostra a partir das dobras presentes nas folhas. Contudo, há uma grande aglomeração destas, que pode ser observada a partir da coloração escura obtida na maior parte da amostra.

**Figura 24.** Imagens de TEM para a GE, antes do tratamento por plasma.



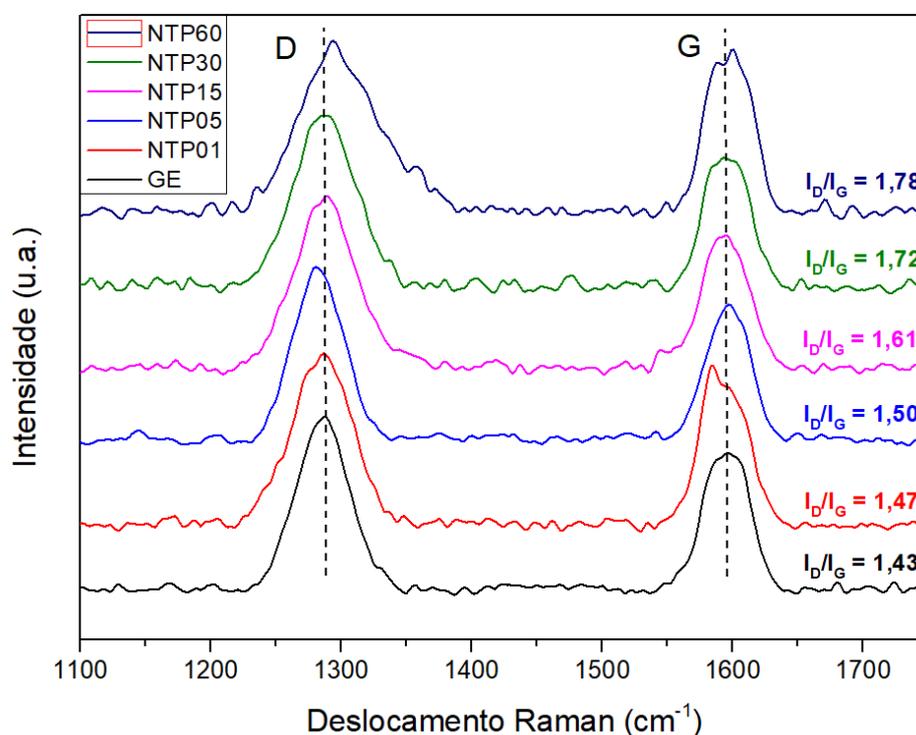
As análises de TEM para a grafite expandida após 60 minutos de tratamento por plasma (NTP60) podem ser vistas na Figura 25. As imagens mostram uma grande diferença em relação a aglomeração das folhas, quando comparadas com a amostra não tratada (Figura 24). As folhas gráficas da NTP60 são mais transparentes e menores, indicando a estabilidade de folhas de grafite com menos camadas e corroborando com a exfoliação em micro folhas após o tratamento, como visto nas imagens de MEV.

**Figura 25.** Imagens de TEM para a amostra tratada por 60 minutos (NTP60).



Para complementar a investigação de como o tratamento por plasma pode afetar a estrutura gráfica, foram realizadas análises de espectroscopia Raman para as amostras tratadas (NTP01, NTP05, NTP15, NTP30 e NTP60) e amostra não tratada (GE), como mostra a Figura 26.

**Figura 26.** Espectro de Raman para as amostras GE, NTP01, NTP05, NTP15, NTP30 e NTP60.



Os espectros mostram a aparição de duas bandas principais características de materiais gráfiticos, sendo elas a D e a G, em  $1287-1293\text{ cm}^{-1}$  e  $1595-1600\text{ cm}^{-1}$ , respectivamente. Os valores de  $I_D/I_G$  foram calculados a partir da relação obtida pela área das bandas. Eles se mostram crescentes conforme o tempo de tratamento.

A banda D aparece apenas quando há defeitos na estrutura carbônica e sua posição no espectro é dependente da energia do feixe aplicado (FERRARI; BASKO, 2013). Em suma, esta banda traz informações sobre defeitos estruturais, desordem da estrutura  $sp^3$  do material e tamanho do domínio planar dos cristais de grafite.

A banda D em NTP60 apresenta assimetria quanto a sua largura quando comparada com as demais amostras. Este alargamento da banda para energias maiores pode estar relacionado ao aparecimento de sub-bandas formadas pela presença de materiais dopantes na matriz (SHENG et al., 2011).

Em comparação com a GE, as bandas D das amostras tratadas por plasma (com exceção da NTP05) apresentam deslocamento positivo no espectro, onde  $D_{GE}$  apareceu em  $1595\text{ cm}^{-1}$  e  $D_{NTP60}$  em  $1600\text{ cm}^{-1}$ . Além da energia do feixe, o deslocamento da banda D pode ser atribuído a átomos dopantes do tipo *p-doping*,

como nitrogênio e oxigênio (LIU et al., 2013; LU; MENG, 2007). A dopagem por enxofre em matrizes de carbono é do tipo *n-doping* e seria responsável pelo deslocamento do máximo da banda D para o sentido contrário (GHEERAERT et al., 2002). Assim, o deslocamento positivo obtido no espectro para as amostras indica que as espécies inseridas na matriz estão majoritariamente ligadas a partir de ligações C-O e/ou C-N.

A vibração tangencial dentro do plano de átomos de carbono  $sp^2$  da estrutura grafitica é dada pela banda G (REICH; THOMSEN, 2004). A posição desta banda independe da energia do laser aplicado (LOBO et al., 2005).

A razão entre as áreas das bandas D e G ( $I_D/I_G$ ) pode ser utilizada para determinar o grau de grafitação da matriz. Quanto maior  $I_D/I_G$ , maior é a desordem entre as camadas e a quantidade de defeitos, e conseqüentemente, menor se torna a condutividade da amostra, devido a menor proporção de carbonos grafiticos (KAR, 2020).

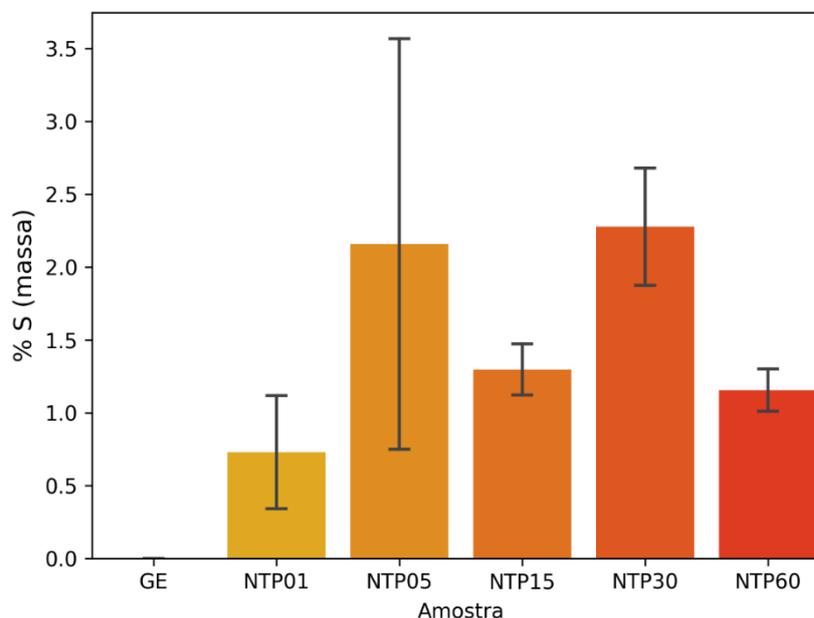
Os valores de  $I_D/I_G$  para a GE e as amostras tratadas podem ser vistos a direita de cada espectro na Figura 26. Em resumo, quanto maior o tempo de tratamento por plasma, maior se mostrou a razão  $I_D/I_G$ . Ou seja, os resultados obtidos mostram que o tratamento de plasma foi capaz de causar mais defeitos e maior desordem na estrutura das amostras. Este resultado é coerente com as análises de MEV (Figuras Figura 21 e Figura 22), que demonstraram a exfoliação local gerada pelo tratamento em apenas 15 minutos de exposição ao plasma. Além disso, o aumento da razão  $I_D/I_G$  também pode indicar a inserção de heteroátomos como S, N e O na matriz de carbono (PARAKNOWITSCH; THOMAS, 2013; SUN et al., 2018; WU et al., 2020).

### 5.1.2 Teor de enxofre e nitrogênio

Análises de Espectroscopia de Raios X por Energia Dispersiva (EDS) podem ser realizadas qualitativamente para determinar a presença de elementos na superfície da amostra, oferecendo também uma análise qualitativa. Com isso, como mostra a

Figura 27, é possível observar uma estimativa do teor de enxofre nas amostras antes e após o tratamento por plasma.

**Figura 27.** Inserção de enxofre nas amostras tratadas por plasma, determinado a partir de EDS.



Foi possível detectar enxofre em todas as amostras modificadas, com exceção da amostra não tratada. Isso pode ocorrer principalmente se o teor de enxofre em massa presente na amostra prístina for menor do que o limite de detecção (0,2-0,5%) determinado pela técnica (WOLFGONG, 2016).

De acordo com os resultados apresentados na

Figura 27, não houve relação entre o teor de enxofre inserido e o tempo de tratamento utilizado. Além da baixa sensibilidade da técnica, a razão para essa desconexão pode ser dada também pela heterogeneidade da amostra, que pode levar a medidas com valores inexatos e imprecisos. Todos os valores de teor de enxofre detectado, média calculada, desvio padrão e erro padrão para todas as amostras estão detalhados na

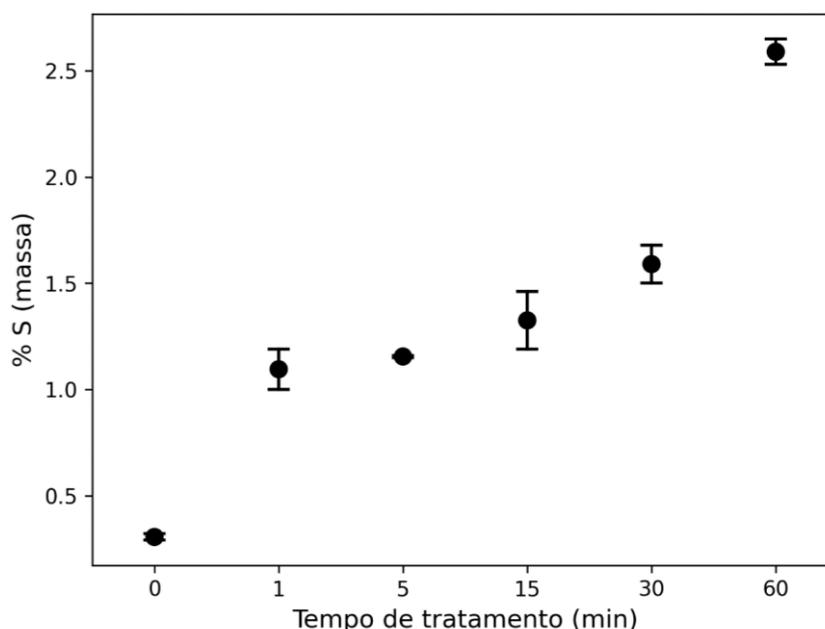
Tabela **A1** do APÊNDICE – Resultados complementares.

A técnica de EDS foi, então, capaz de detectar enxofre presente nas amostras tratadas por plasma. Estes resultados trazem uma estimativa do teor superficial de enxofre contido nas amostras e servem principalmente como análises de caráter qualitativo e complementar a análises quantitativas de técnicas mais sensíveis.

A princípio, não foi possível detectar nitrogênio na amostra utilizando EDS pois, principalmente para materiais de carbono, há dificuldade de detecção do elemento por esta técnica. Isso acontece porque a energia correspondente ao nitrogênio está na faixa de absorção da janela utilizada no detector da maioria dos equipamentos (WOLFGONG, 2016).

O teor de enxofre presente na amostra também foi analisado por Espectrometria de Emissão Ótica com Plasma Indutivamente Acoplado (ICP OES), como mostra a Figura 28.

**Figura 28.** Teores de enxofre inserido nas amostras conforme o tempo de tratamento por plasma frio, obtidos por ICP OES.



Antes do tratamento, a amostra de GE já apresentava uma média de 0,305 % de enxofre, decorrente de seu método de preparo (ZHAO et al., 2016). Após apenas 1 minuto de exposição ao plasma, o teor de enxofre na grafite expandida aumentou em cerca de 3,6 vezes o valor inicial (1,095 %).

A extensão do tempo de tratamento por plasma continuou a elevar os valores médios em massa de enxofre na amostra até o tempo final de 60 minutos. O teor médio de enxofre para as amostras tratadas por 5, 15, 30 e 60 minutos foram de 1,155 %; 1,33 %; 1,59 % e 2,59 %, respectivamente. O erro obtido entre as medidas pode ser visto na Tabela A2 do APÊNDICE – Resultados complementares.

De acordo com a tendência no gráfico presente na Figura 28, não houve estabilização (*plateau*) observada em até 60 minutos de tratamento. Esta observação também corrobora com os resultados já descritos por Smaniotto (2015), no qual a exposição de óxido de grafeno ao plasma de SO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> também não alcançou um estado de saturação de enxofre, mesmo após 180 minutos de tratamento. Outro resultado comparável foi descrito por Coen et al. (2002), onde o tratamento de polipropileno (PP) por plasma de SO<sub>2</sub> + H<sub>2</sub>O também não obteve estabilização em até 60 minutos de tratamento (COLLAUD COEN et al., 2002).

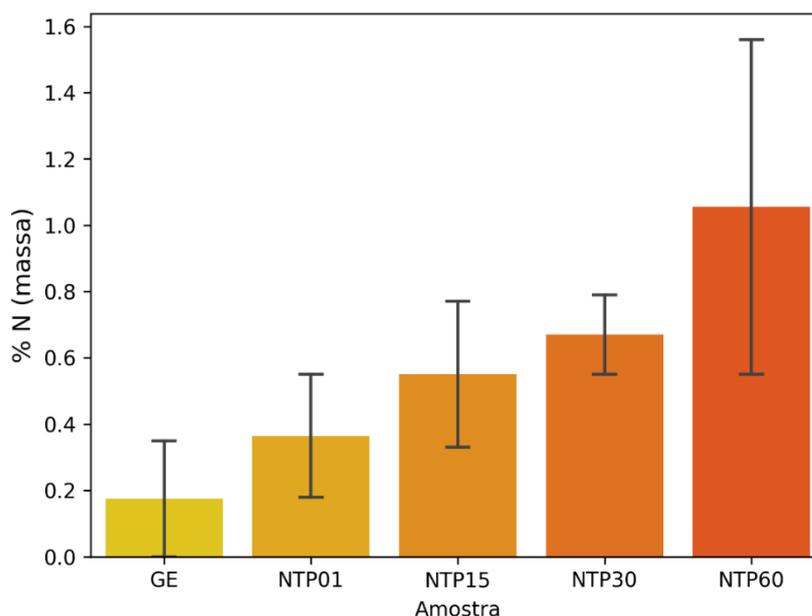
Assim, os valores obtidos exibem um comportamento exponencial para a inserção de enxofre na amostra a partir do primeiro minuto de tratamento por plasma. Contudo, a técnica limita-se apenas a quantificação do total de espécies de enxofre, sem informações sobre a configuração estrutural dos grupos sulfurados.

Com isso, a análise por ICP OES, isoladamente, não permite determinar se o enxofre quantificado pela técnica está realmente adsorvido quimicamente à matriz ou se o enxofre detectado pode ser proveniente da reação de redução de SO<sub>2</sub> a S<sub>8</sub> que também pode ocorrer a partir do plasma (ALQAHTANI et al., 2020a, 2020b). Contudo, é razoável que o enxofre detectado pela técnica seja apenas proveniente de enxofre inserido na matriz, já que não foram observados cristais de enxofre nas análises de MEV (Figuras Figura 21 e Figura 22).

Para obter o teor total de nitrogênio, carbono e uma estimativa do teor de oxigênio nas amostras foi realizada análise elementar. A partir da queima das amostras foram obtidos os valores representados nas Figuras Figura 29, Figura 30 e Figura 31. Os dados que compõe as imagens podem ser visualizados na Tabela A3 no APÊNDICE – Resultados complementares

A inserção de nitrogênio na GE por plasma frio pode ser observada na Figura 29, que mostra valores crescentes do teor de nitrogênio conforme o aumento do tempo de tratamento da matriz.

**Figura 29.** Teores de nitrogênio inserido nas amostras conforme o tempo de tratamento por plasma frio, obtidos por análise elementar.

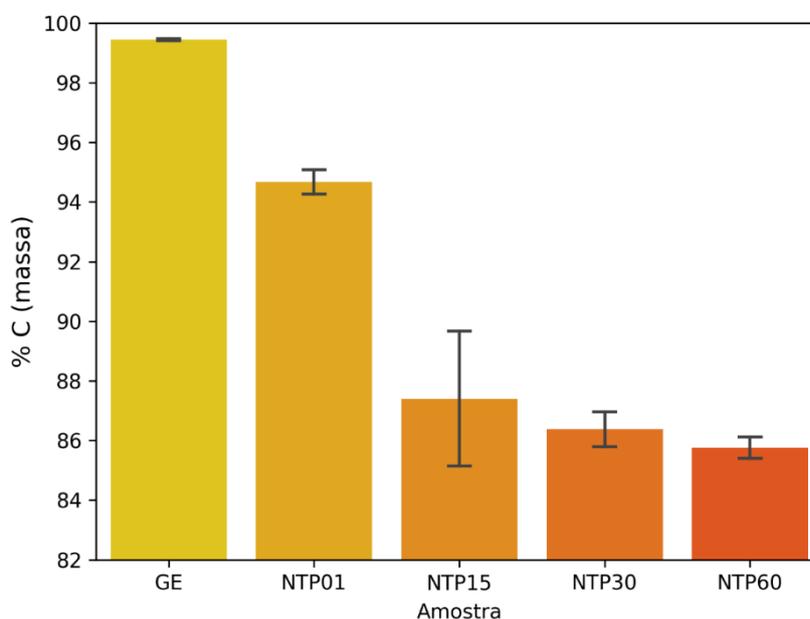


Assim como o enxofre (determinado por ICP OES), a amostra não tratada também possuía nitrogênio mesmo antes do tratamento, correspondente a uma média de 0,18 %, quantificado por análise elementar. Com o aumento do tempo de tratamento, o teor de nitrogênio cresceu para 0,37 %; 0,55 %; 0,67 % e 1,06 % nas amostras NTP01, NTP15, NTP30 e NTP60, respectivamente.

A análise elementar do teor de carbono para as amostras em tempo crescente de tratamento por plasma segue um comportamento decrescente exponencial, conforme mostra a Figura 30.

De acordo com a análise elementar, a GE era composta quase que totalmente por carbono (99,45 %), 0,18 % de nitrogênio e o restante, hidrogênio. Com o aumento do tempo de tratamento o teor de carbono caiu para 94,67 %; 87,41 %; 86,38 % e 85,76 % para as amostras de NTP01; NTP15; NTP30 e NTP60, respectivamente.

**Figura 30.** Diminuição do teor de carbono conforme o tempo de tratamento por plasma frio, determinado por análise elemental.

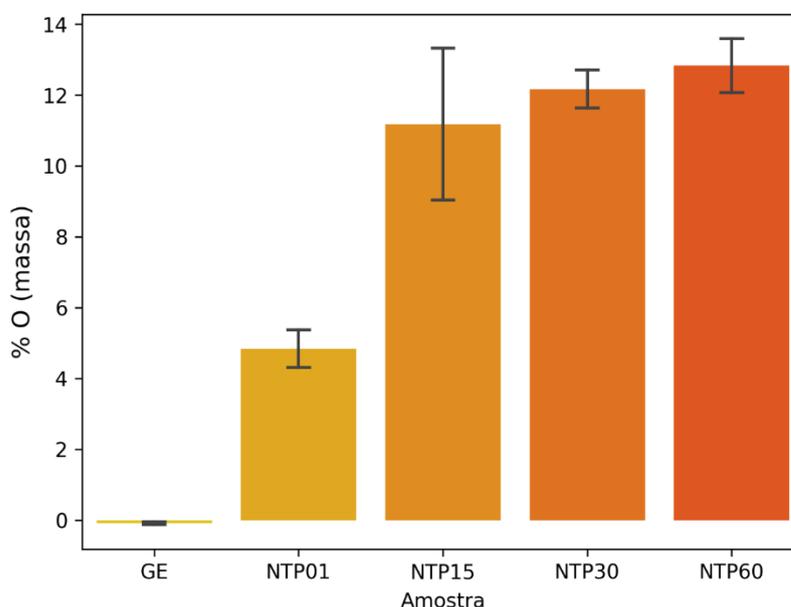


Essa diminuição do teor de carbono demonstrado na Figura 30, junto com as análises de ICP OES (enxofre) e análise elemental (nitrogênio) mostram que esse perfil é compatível com a inserção de novos heteroátomos na amostra.

O teor de oxigênio foi calculado por diferença a partir dos dados obtidos na análise elemental e apresenta um perfil exponencial crescente, como mostra a Figura 31.

O teor de oxigênio deve ser analisado com ressalvas, pois não é um elemento detectado pela técnica. Assim, este teor pode representar não apenas o oxigênio, como também o seu somatório com outras espécies contidas nas amostras, como o enxofre. O teor calculado foi de 0 % na amostra não tratada, e com o aumento do tempo de tratamento o valor aumentou para 4,84 %; 11,18 %; 12,17 % e 12,83 % nas amostras NTP01; NTP15; NTP30 e NTP60, respectivamente.

**Figura 31.** Teor de oxigênio (calculado) inserido nas amostras conforme o tempo de tratamento por plasma frio, determinado por análise elementar.



A partir dos dados obtidos para os teores de carbono e oxigênio, a Razão C/O para cada amostra foi calculada, conforme mostra a Tabela 4.

Para a amostra GE, antes do início do tratamento, a razão C/O pode ser considerada infinita, pois apenas carbono, hidrogênio e nitrogênio já representaram 100 % das espécies presentes na amostra. No primeiro minuto de tratamento por plasma (NTP01), a razão C/O cai para 19,56 e, subsequentemente, esse valor se mostra quase 3 vezes menor (6,68) após 60 minutos de exposição da amostra ao plasma.

**Tabela 4.** Razão C/O calculada para as amostras, GE; NTP01; NTP15; NTP30 e NTP60, a partir dos dados obtidos por análise elementar.

Amostra	Tempo (min)	Razão C/O
GE	0	$\infty$
NTP01	1	19,56
NTP15	15	7,82
NTP30	30	7,10
NTP60	60	6,68

A diminuição da razão C/O conforme o aumento do tempo de tratamento por plasma indica a inserção de grupos oxigenados na amostra. Contudo, como o oxigênio em análise elementar é medido apenas indiretamente, a razão C/O calculada (Tabela 4) pode estar superdimensionada.

A partir das análises apresentadas nesta seção, foi possível determinar que houve aumento nos teores de enxofre, nitrogênio e oxigênio nas amostras, a partir de tratamento por plasma. Entretanto, a identificação das espécies se faz necessária de modo a elucidar a configuração estrutural dos grupos inseridos.

### **5.1.3 Caracterização estrutural dos grupos inseridos após tratamento por plasma**

Para a caracterização da identidade dos grupos inseridos após tratamento por plasma na amostra de grafite expandida foram realizadas análises de Espectroscopia de Fotoelétrons Excitados por Raios X (XPS). As amostras analisadas foram a grafite expandida antes do tratamento (GE) e grafite expandida tratadas por 15 (NTP15) e 60 (NTP60) minutos por plasma frio. Todos os dados sobre energia de ligação, teor atômico, razão C/O calculada e razão  $S_{oxi}/S_{n-oxi}$  (enxofre oxidado/enxofre não oxidado) estão resumidos na Tabela 5. No entanto, são apenas apresentados, neste texto, os espectros da GE e NTP60. Sendo assim, os espectros para a NTP15 podem ser vistos na Figura A2 no APÊNDICE – Resultados complementares

A Tabela 5 é um resumo dos teores obtidos a partir das análises de XPS. A análise de XPS da amostra NTP15 mostra essencialmente os mesmos grupos funcionais presentes na NTP60, seguindo, inclusive a mesma tendência em aumentos ou diminuições de teores de ligações.

**Tabela 5.** Valores de posição (eV) e porcentagem atômica da composição das amostras de GE e após 15 (NTP15) e 60 (NTP60) minutos de tratamento.

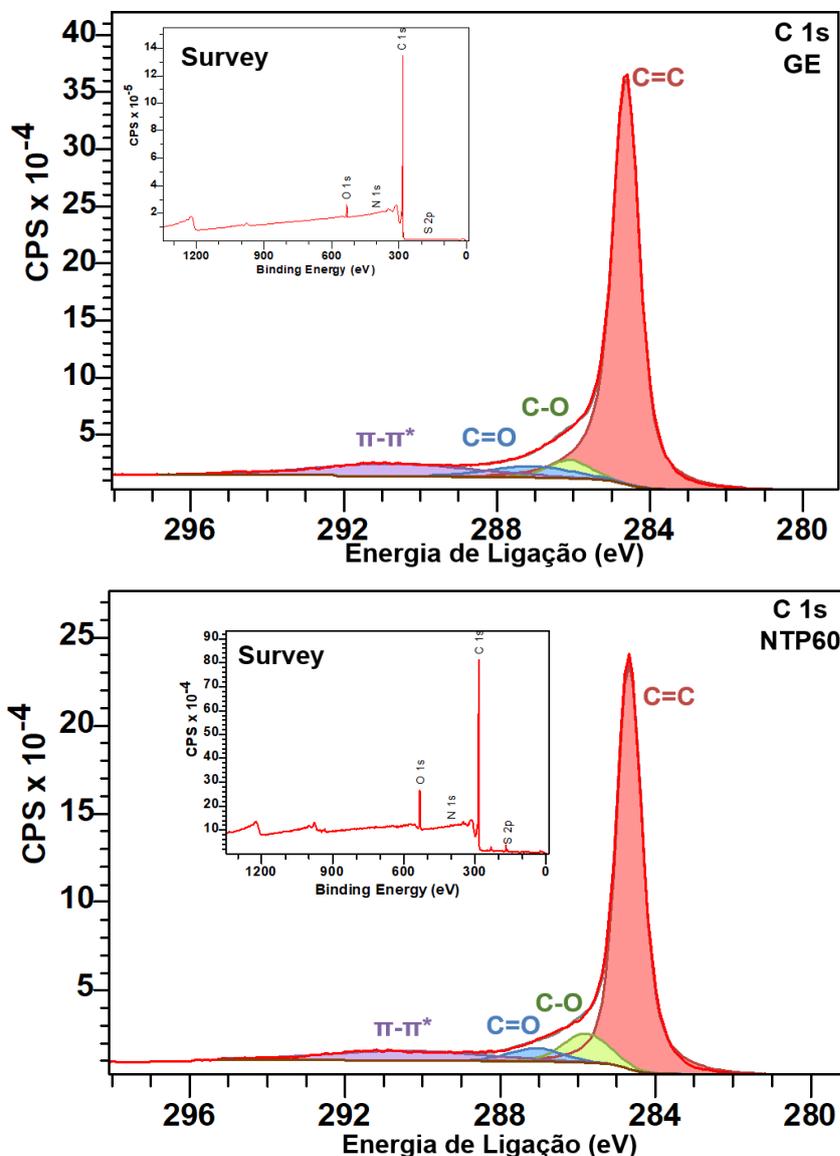
Espécie	GE		NTP15		NTP60		
	Posição	% At	Posição	% At	Posição	% At	
C 1s	C=C	284,6	81,15	284,5	76,54	284,6	73,40
	C-O	286,1	1,30	285,7	1,89	285,8	2,29
	C=O	287,1	1,53	287	1,37	287	1,16
	$\pi$ - $\pi^*$	290,7	11,82	290,6	10,42	290,4	8,92
<b>Total</b>		<b>95,80</b>		<b>90,22</b>		<b>85,77</b>	
O 1s	O=C	532,5	2,36	531,9	2,34	531,9	2,11
	O-C	533,7	1,30	532,8	4,71	532,6	5,52
<b>Total</b>		<b>3,67</b>		<b>7,05</b>		<b>7,63</b>	
N 1s	N graffítico	400,8	0,24				
	N pirrólico			400	0,04	400,1	0,08
	N oxidado			402,04	0,36	402,01	0,43
<b>Total</b>		<b>0,24</b>		<b>0,40</b>		<b>0,51</b>	
S 2p	S não oxidado	163,8/165,4	0,13	163,6/164,9	0,41	163,7/165	0,50
	S oxidado	169,5	0,18	168,8/170,1	1,92	169/170,3	2,13
<b>Total</b>		<b>0,31</b>		<b>2,33</b>		<b>2,62</b>	
<b>Razão C/O</b>		<b>26,12</b>		<b>12,80</b>		<b>11,24</b>	
<b>Razão S<sub>oxi</sub>/S<sub>n-oxi</sub></b>		<b>1,37</b>		<b>4,74</b>		<b>4,29</b>	

Os espectros C 1s da GE e NTP60 podem ser vistos na Figura 32. Para ambas as amostras, a partir dos Surveys podem ser identificadas bandas correspondentes ao carbono, grupos oxigenados, grupos sulfurados e grupos nitrogenados. Isso mostra que na superfície da amostra, mesmo antes do tratamento, haviam pequenas quantidades de nitrogênio, oxigênio e enxofre.

No espectro C 1s (GE) da Figura 32, correspondente ao carbono, a espécie predominante é a ligação C=C (284,6 eV) (RAZMJOOEI et al., 2014) que compõe 84,71 % do carbono total na amostra. Também podem ser determinadas bandas correspondentes às ligações oxigenadas C-O (286,1 eV) (HUMERES et al., 2014; ROBERT BIGRAS et al., 2019) e C=O (287,1 eV) (WANG et al., 2010; ZHOU et al., 2007), representando 1,36 % e 1,60 %, respectivamente.

A banda presente em 290,7 eV (12,34 %) do espectro C 1s (GE) pode ser associada a uma banda satélite correspondente a transições  $\pi$ - $\pi^*$ . Essa banda indica a formação de uma estrutura aromática polarizada, ligada a conjugação dos orbitais p dos carbonos na matriz (GENGENBACH et al., 2021; RAZMJOOEI et al., 2014). O teor atômico total de carbono na GE é de 95,80 %.

**Figura 32.** Espectros de XPS de Survey e C 1s para a grafite expandida antes do tratamento por plasma (GE) e grafite expandida após 60 min de tratamento (NTP60).



No espectro C 1s da amostra NTP60 (Figura 32) pode ser observada a banda principal correspondente a ligações C=C (284,6 eV, 84,83 %). Grupos oxigenados como C-O (285,8 eV, 2,67 %) (GURUPRASAD; MAIYALAGAN; SHANMUGAM, 2019; SMANIOTTO, 2015) e C=O (287,0 eV, 1,35 %) também podem ser encontrados no espectro C 1s, assim como a banda correspondente à transições  $\pi$ - $\pi^*$  (290,4 eV, 10,40 %). O teor total de carbono na amostra NTP60 é de 85,77 %.

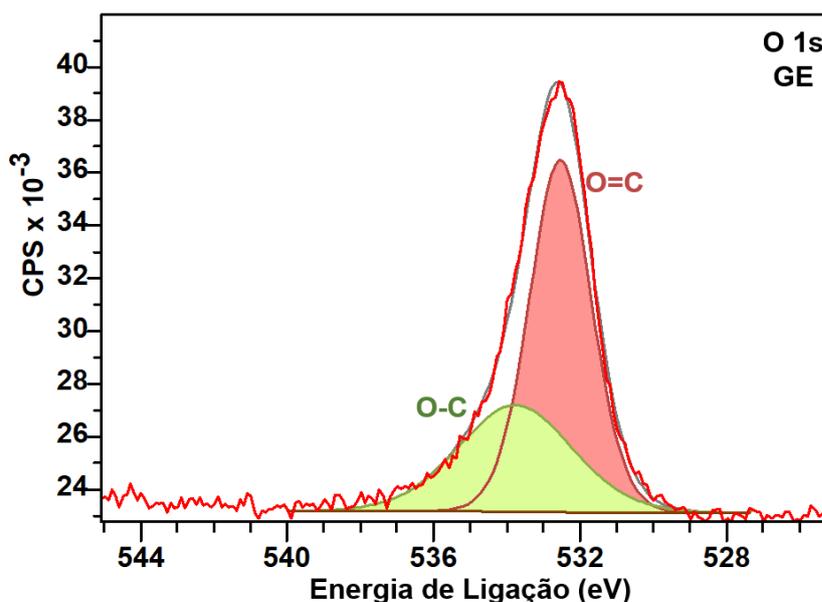
Apesar de apresentar os mesmos grupos da GE, a amostra NTP60 possui menor teor de carbono total (Tabela 5), devido ao aumento do teor de novos grupos inseridos pelo tratamento por plasma. Fica evidente, também, que há diminuição do teor das ligações C=C conforme o aumento do tempo de tratamento, que está relacionada a inserção de novos elementos na matriz.

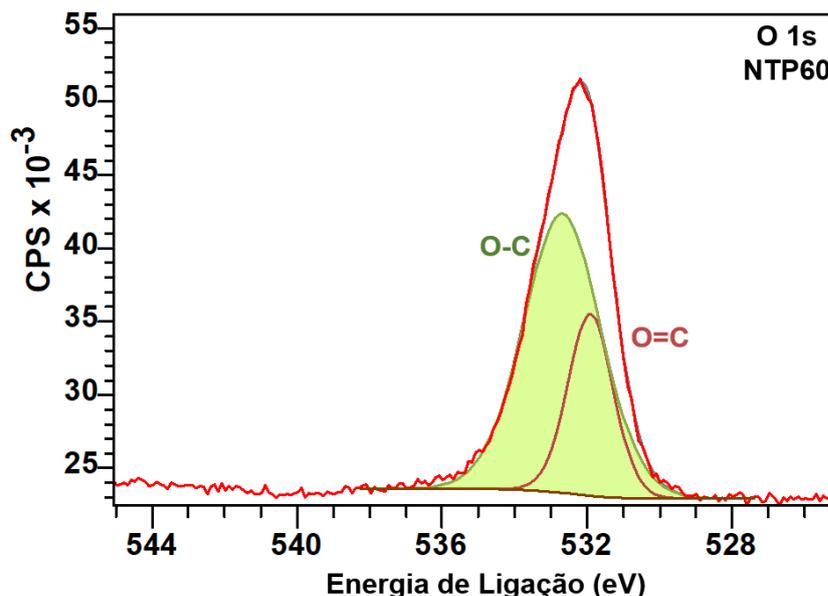
A proporção entre os grupos C-O e C=O foi invertida após o tratamento, onde a presença de grupos C-O em relação a C=O se mostra maior na amostra NTP60, enquanto o contrário é visto na amostra de GE.

Já a banda correspondente a transições  $\pi-\pi^*$  teve seu teor diminuído, quando comparada a GE. Isso mostra que o tratamento gerou uma perturbação no orbital  $p_z$  de elétrons deslocalizados nos átomos de carbono, resultante da forte natureza exfoliante do plasma, como visto pelas análises de MEV, TEM e espectroscopia Raman.

O espectro O 1s (Figura 33) da amostra tratada (NTP60) e não tratada (GE) pode ser identificado a partir de uma banda principal que foi deconvoluída em duas componentes que correspondem a ligações O-C e O=C.

**Figura 33.** Espectros de XPS de O 1s para a grafite expandida antes do tratamento por plasma (GE) e após o tratamento (NTP60)





Para a GE, duas espécies podem ser identificadas, correspondentes às ligações O=C (532,5 eV, 64,48 %) (HUMERES et al., 2020a; WANG et al., 2010) em maior proporção e O-C (533,7 eV, 35,52 %) (SMANIOTTO, 2015; WANG et al., 2010) em menor proporção. O teor total de oxigênio na GE é de 3,67 % e a razão C/O calculada para essa amostra é de 26,12.

Já os grupos oxigenados na NTP60 (7,63 %) podem ser vistos a partir do espectro O 1s da Figura 33, onde há bandas correspondentes a ligações O=C (531,9 eV, 27,62 %) (HUMERES et al., 2020b) e O-C (532,6 eV, 72,38 %) (YANG et al., 2009). A razão C/O para a NTP60 calculada foi de 11,24, que é cerca de 2,3 vezes menor do que a razão C/O calculada para a amostra não tratada. Essa queda na razão C/O indica a formação de óxidos estáveis de enxofre e nitrogênio na amostra (RAZMJOOEI et al., 2014)

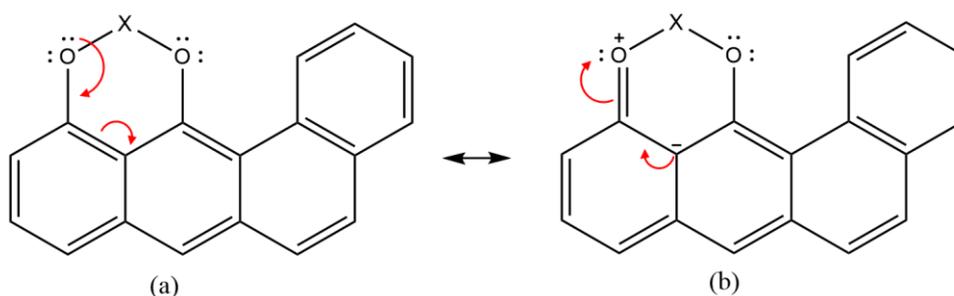
Após o tratamento há uma mudança na natureza do grupo oxigenado predominante presente no material. Tanto no espectro C 1s quanto no espectro O 1s para a GE a espécie predominante oxigenada é a carbonila. No entanto, após o tratamento por plasma a proporção entre C=O/O=C e C-O/O-C é invertida.

Assim, a redução no teor das ligações C=O/O=C pode estar atrelada a sua conversão em ligações C-O/O-C ou pode também ser decorrente da redução causada pelo próprio tratamento por plasma (KUMAR et al., 2013; LEE et al., 2012). Enquanto que o aumento das espécies do tipo C-O/O-C está relacionado com o

aumento na quantidade heteroátomos oxidados estáveis (enxofre e nitrogênio) na matriz. Já o teor das ligações C=O/O=C diminui ligeiramente após o tratamento por plasma, como pode ser visto na Tabela 5.

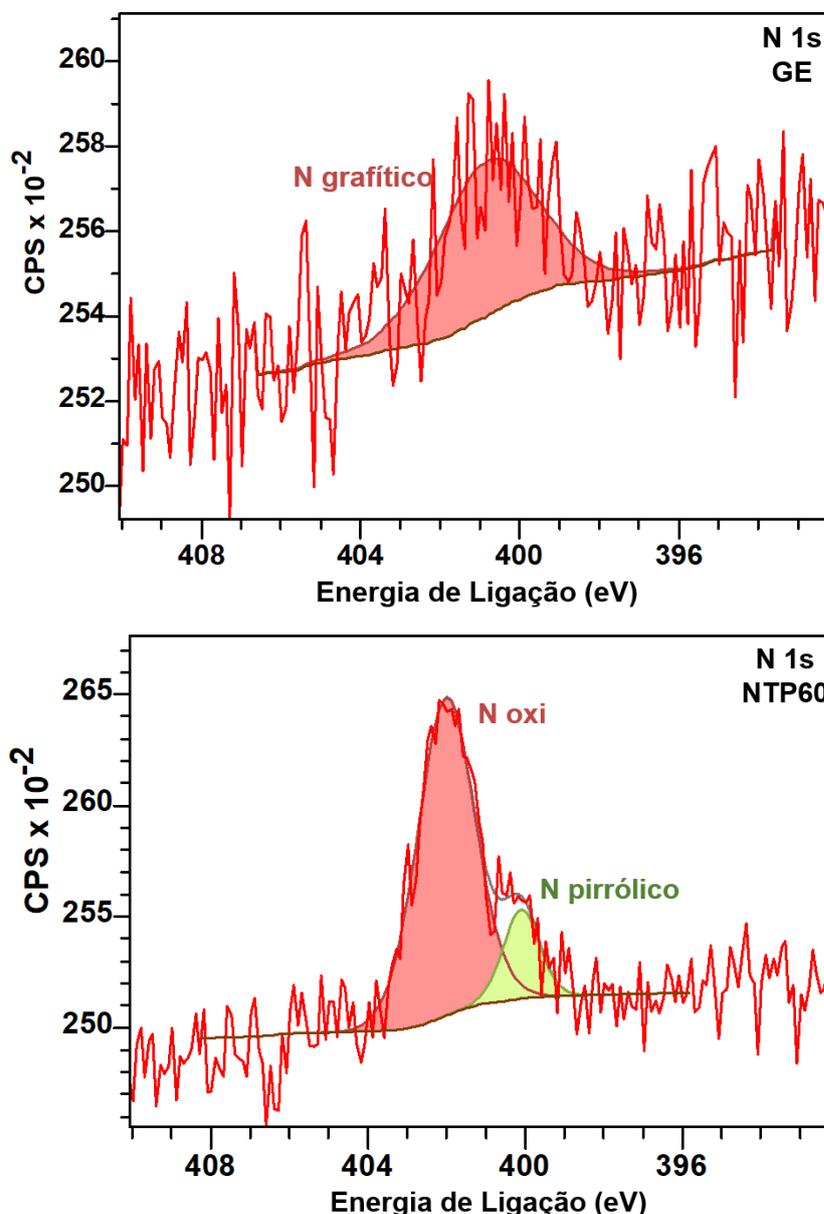
Ao contrário das espécies de ligação simples (Figura 34a), a ligação C=O/O=C não indica a estabilidade de heteroátomos oxidados, isso porque uma estrutura de ressonância como a estrutura da Figura 34b gera uma carga positiva no átomo de oxigênio, assim como uma separação de cargas na estrutura (BROWN et al., 2011). Deste modo, a estrutura estável com maior contribuição para uma espécie de enxofre ou nitrogênio oxidado, levando em conta o mecanismo proposto por Humeres et al. (2017), é a estrutura representada na Figura 34a.

**Figura 34.** Ilustração das estruturas de ressonância (a) e (b). Onde apenas a estrutura (a) é representativa para os grupos funcionais estáveis de heteroátomos na matriz de carbono (X = S ou N).



O espectro de XPS de N 1s (Figura 35) para a amostra não tratada (GE) apresenta apenas uma espécie de nitrogênio (grafítico), enquanto que no espectro N 1s da amostra tratada (NTP60) podem ser identificadas duas espécies diferentes, correspondentes a nitrogênio pirrólico e nitrogênio oxidado.

**Figura 35.** Espectros de XPS de N 1s para a grafite expandida antes do tratamento por plasma (GE) e após o tratamento (NTP60).



O grupo nitrogenado presente na amostra GE, identificado no espectro N 1s da Figura 35, é composto apenas por nitrogênio em sua forma grafitica, ligado a três outros átomos de carbono (GUO et al., 2021; OU et al., 2021; SHENG et al., 2011; TABASSUM et al., 2016). A espécie nitrogenada tem máximo em 400,8 eV e representa 0,24 % da amostra total.

O espectro N 1s da NTP60 (Figura 35), ao contrário da amostra não tratada, exhibe não apenas uma, mas duas bandas correspondentes a espécies nitrogenadas.

A partir da banda presente em 400,1 eV (15,03 %), pode-se notar que não há mais presença de nitrogênio grafítico, pois a energia de ligação da nova banda está em uma faixa menor do que espécie presente no espectro N 1s da GE. Apesar de haver divergências na literatura quanto à posição de nitrogênios grafíticos e pirrólicos em análises de XPS, o nitrogênio grafítico é encontrado em regiões de maiores energias de ligação (ca. 401 eV), enquanto que o nitrogênio pirrólico é encontrado em faixas mais baixas (ca. 400 eV) (CHENG et al., 2019; GUO et al., 2021; SHENG et al., 2011). Assim, o nitrogênio em 400,1 eV pode ser determinado como nitrogênio pirrólico. O teor de nitrogênio total em NTP60 (0,51 %) aumentou em 2 vezes quando comparado ao teor da amostra não tratada.

Dependendo das condições do plasma, é possível encontrar diversas descrições na literatura sobre a predominância de grupos N-pirrólicos inseridos em matrizes de carbono, após tratamento por plasma (BERTÓTI; MOHAI; LÁSZLÓ, 2015; JUNG et al., 2016; MIAO; MA; WANG, 2019). De acordo com Zhai et al. (2019) a predominância da espécie grafítica pode ser alterada a partir do aumento ou diminuição da vazão/concentração de gás N<sub>2</sub> aplicado no tratamento por plasma, onde quanto menor a vazão/concentração, maior a proporção de N-pirrólico inserida na matriz carbônica, em comparação com as outras espécies nitrogenadas.

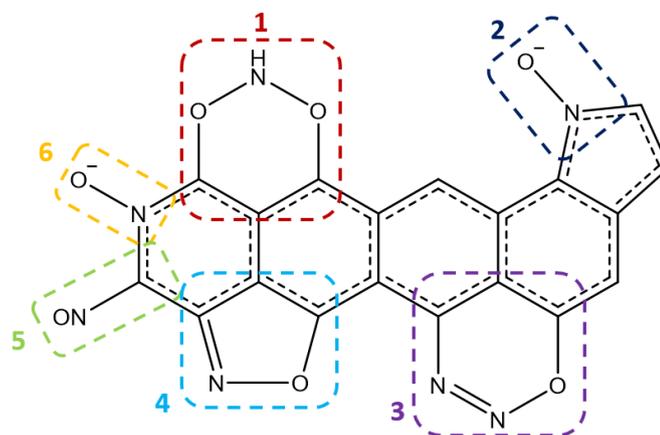
Já a banda presente em maior proporção na amostra NTP60 (N 1s, Figura 35) mostra o surgimento de uma nova espécie em 402,01 eV (84,97 %), correspondente a nitrogênio oxidado (CHEN; CHEN; HIGGINS, 2010; KUNDU et al., 2009; WU et al., 2019).

Como a fonte exclusiva de nitrogênio é apenas o gás N<sub>2</sub>, a inserção da espécie oxidada pode ser resultante da oxidação das espécies ativas de N<sub>2</sub> (NO, NO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>O e/ou NO<sub>3</sub>), a partir da reação de nitrogênio com espécies oxigenadas provenientes do gás SO<sub>2</sub> (Seção 2.2.1.1), seguido de sua incorporação na matriz; ou também da incorporação de espécies nitrogenadas ativas pelo plasma, como o N<sub>2</sub><sup>+</sup> em grupos oxigenados já pertencentes a matriz de carbono (LAMICHHANE et al., 2020).

Ao contrário de grupos como N-piridínicos, N-pirrólicos ou N-grafíticos (LUO et al., 2011; XU et al., 2016), a natureza da ligação N-oxi em carbonos dopados, assim como sua aplicação, é pouco investigada na literatura, resumindo-se

basicamente apenas a estrutura piridínica oxidada, como mostra a Figura 36 (6) (GRANZIER-NAKAJIMA et al., 2019; LIU et al., 2018; TIAN et al., 2016).

**Figura 36.** Possibilidades de ligações para grupos N-oxi inseridos em uma matriz de carbono.

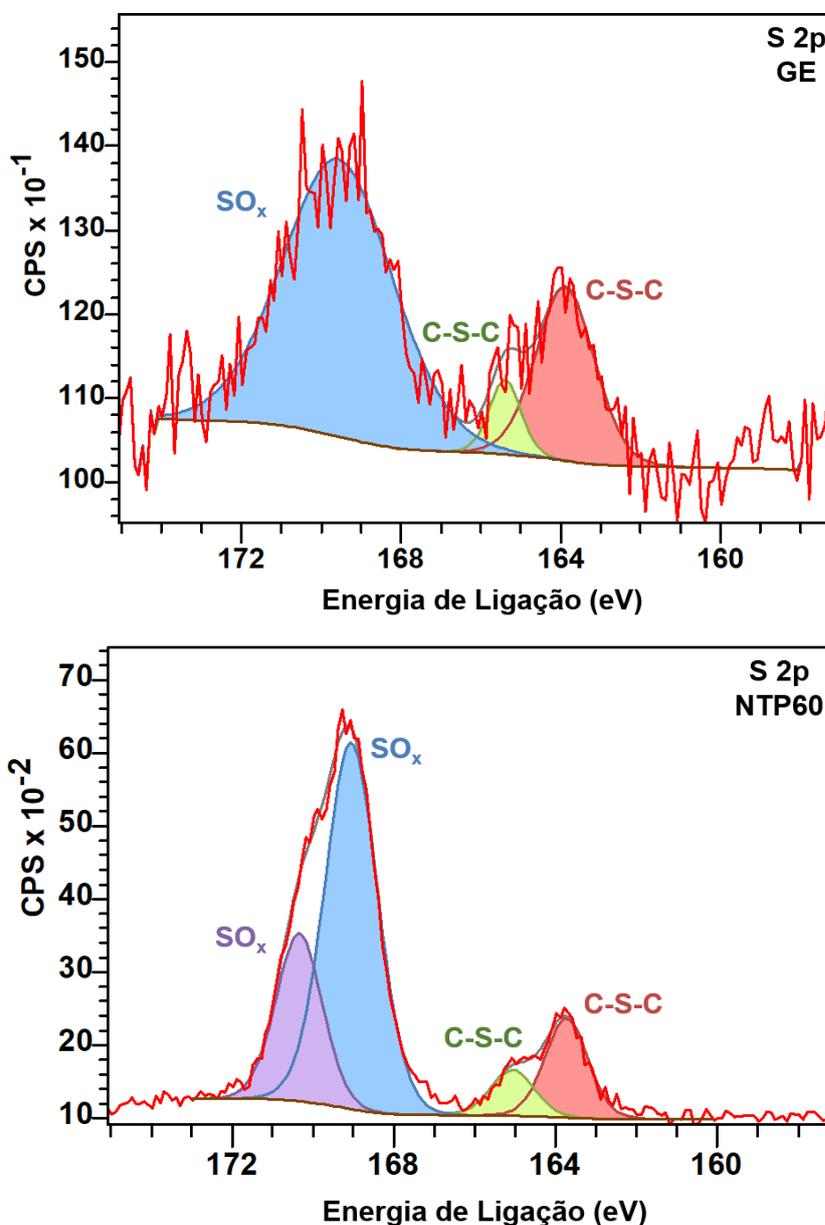


No entanto, diferentes espécies precursoras possuem diferentes possibilidades de configurações. Então, uma modificação que ocorre a partir de NO é diferente da que acontece por NO<sub>2</sub> ou N<sub>2</sub>O. Assim, a Figura 36 traz outras cinco possibilidades para grupos N-Oxi, levando em conta algumas das espécies que podem ser formadas pelo plasma de N<sub>2</sub> + SO<sub>2</sub> (Seção 2.2.1.1) (LAMICHHANE et al., 2020). Para a espécie ativa de NO, as configurações mais prováveis, calculadas por método computacional, são dos grupos (4) e (5). Já para o caso da espécie N<sub>2</sub>O ser formada pelo plasma e inserida na matriz, a configuração (3) é a mais provável (KYOTANI; TOMITA, 1999). Se a espécie ativa for NO<sub>2</sub>, a configuração em (1) é preferível (ZHU et al., 2019).

Entretanto, com as informações obtidas neste trabalho, ainda não é possível determinar quais seriam os grupos mais prováveis para a matriz de S,N,O-GE. Para isso, estudos teóricos e de reatividade, além de estudos detalhando as espécies presentes na mistura dos gases SO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> são necessários.

Os espectros de XPS de S 2p para a amostra não tratada (GE) e para a amostra tratada (NTP60) podem ser vistos na , onde foram identificadas espécies oxidadas e não oxidadas em ambas as amostras.

**Figura 37.** Espectros de XPS de S 2p para a grafite expandida antes do tratamento por plasma (GE) e após o tratamento (NTP60).



O espectro S 2p da GE (Figura 37) é composto por uma banda correspondente a espécies de enxofre oxidado ( $\text{SO}_x$ ,  $x = 2,3$ ) em 169,5 eV (FENG et al., 2019; GÜRSU et al., 2020; MARIA SUNDAR RAJ et al., 2020), em maior quantidade (57,88 %) e enxofre não oxidado (C-S-C, 42,12 %) desdobrado em um dublete em 163,8 eV e 165,4 eV para as espécies S 2p<sub>3/2</sub> e S 2p<sub>1/2</sub>, respectivamente (LV; YANG; CAO, 2019; SHI; MAIMAITIYIMING, 2021). Juntas, as espécies oxidada e não oxidada de enxofre correspondem a 0,31 % da GE.

A razão  $S_{\text{oxi}}/S_{\text{n-oxi}}$  para a GE foi calculada em 1,37. Assim, o enxofre presente na GE era composto por uma quantidade ligeiramente maior da espécie oxidada, em relação a espécie não oxidada.

Para a amostra NTP60, o espectro S 2p da Figura 37 também exibe duas bandas principais, correspondentes a espécies oxidadas e não oxidadas de enxofre. Ambas são compostas por duas outras bandas correspondentes às espécies S 2p<sub>3/2</sub> e S 2p<sub>1/2</sub>, provenientes dos efeitos decorrentes do acoplamento spin-órbita do orbital p do enxofre (WAGNER et al., 1979; WATTS; WOLSTENHOLME, 2003).

O teor total de enxofre (2,62 %) na NTP60 aumentou em mais de 8 vezes quando comparada com a amostra não tratada (GE). Este enxofre é composto em 81,08 % de enxofre oxidado (169 eV; 170,3 eV) e em 18,92 % de enxofre não oxidado (163,7 eV; 165 eV). Com isso, a razão  $S_{\text{oxi}}/S_{\text{n-oxi}}$  aumentou para 4,29.

A estrutura dos grupos inseridos já foi proposta por Humeres et al. (2005) e pode ser vista na Figura 10 da Seção 2.1.2.2. Após o tratamento por plasma houve uma maior incorporação da espécie de enxofre oxidado. Isso ocorre porque o teor da espécie de enxofre inserida é intimamente dependente da natureza do tratamento recebido pela matriz de carbono (COLLAUD COEN et al., 2002). Ao contrário da preparação de carbonos dopados por via térmica, que insere preferencialmente heteroátomos não oxidados, a inserção preferencial de enxofre oxidado por plasma de SO<sub>2</sub> já foi descrita na literatura por Humeres et al. (2014) e Smaniotto (2015). Essa preferência de espécies de enxofre oxidadas no ambiente de plasma é dada por uma maior energia necessária para a formação de espécies reativas não oxidadas no plasma (Seção 2.2.1.1). Com isso, é provável que as espécies de enxofre não oxidado sejam provenientes da interconversão de intermediários oxidados (SMANIOTTO et al., 2016), já que a proporção  $S_{\text{oxi}}/S_{\text{n-oxi}}$  se mantém relativamente próxima para NTP15 e NTP60.

Em resumo, as análises de XPS mostram que foi possível dopar a matriz de grafite expandida, inserindo enxofre, oxigênio e nitrogênio a partir de tratamento por plasma. A partir desses resultados, do teor e das características dos novos grupos, o material está apto a ser aplicado em dispositivos de energia.

## 5.2 APLICAÇÃO DE S,N,O-GE COMO SUPERCAPACITOR

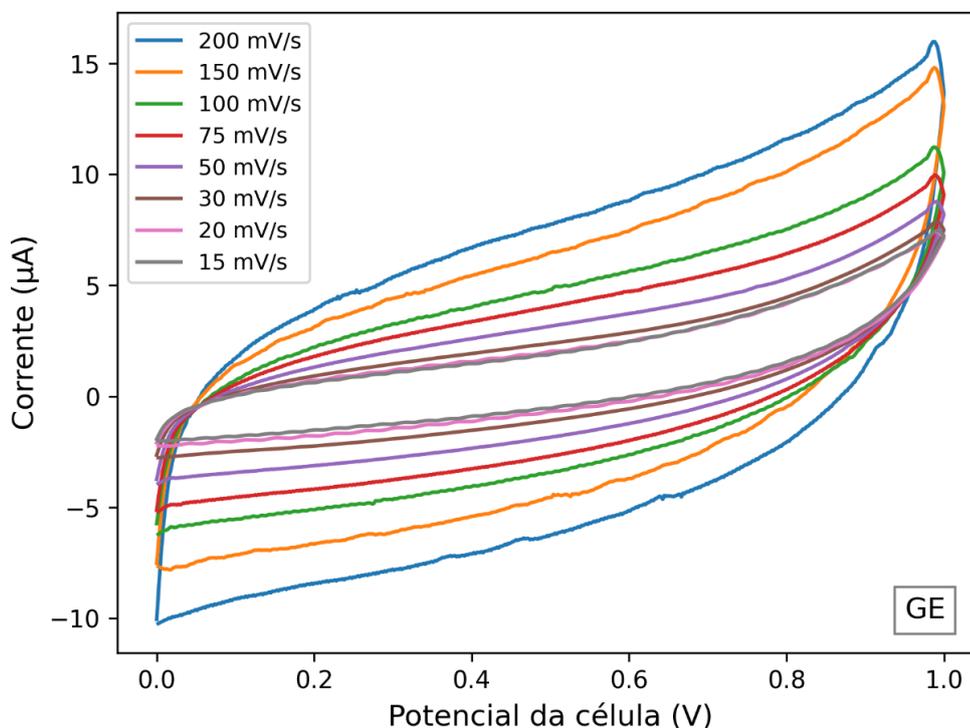
A aplicação de novos materiais em eletrodos de dispositivos capacitores podem ser realizada através de seu cálculo de capacitância específica ( $C_s$ ) por diversas técnicas eletroquímicas (KAMPOURIS et al., 2015; LÄMMEL et al., 2013; YU; CHABOT; ZHANG, 2017). Neste trabalho, foram utilizadas as técnicas de voltametria cíclica (CV) e curvas de carga e descarga galvanostáticas (CGD) para a caracterização eletroquímica dos materiais.

### 5.2.1 Caracterização eletroquímica de S,N,O-GE por voltametria cíclica

A voltametria cíclica (CV) é uma importante ferramenta de caracterização de materiais capacitivos (STOLLER; RUOFF, 2010). A partir de uma varredura realizada em diferentes potenciais, a corrente que passa pelo material pode ser medida. Essa propriedade traz importantes informações sobre a carga acumulada pelo material, que pode ser relacionada à área representada no voltamograma.

A Figura 38 mostra o voltamograma de diferentes velocidades de varredura para a grafite expandida (GE) antes do tratamento por plasma. A análise foi realizada a partir de velocidades de varredura de 15 a 200 mV/s, em uma faixa de potencial de 0 a 1 V.

**Figura 38.** Voltametria cíclica (CV) para a grafite expandida antes do tratamento por plasma, em diferentes velocidades de varredura ( $v$ ).



O perfil demonstrado para a amostra não dopada (GE) é majoritariamente composto pelo mecanismo de dupla camada (BOONPAKDEE et al., 2018), onde seu comportamento capacitivo é dado pelo acúmulo de cargas na superfície do eletrodo. Contudo, não se pode descartar a possibilidade de transferência de cargas a partir de reações faradaicas, já que as análises de ICP OES, análise elementar e XPS demonstram a presença de grupos funcionais na amostra não tratada.

O perfil não retangular apresentado na CV da GE é resultante de resistência do sistema, que pode ser dada pelo próprio material, pela técnica de preparação dos eletrodos e/ou pela montagem do dispositivo. Um material que não apresenta resistência possui um comportamento completamente retangular (ideal), possuindo valores de corrente constantes em diferentes potenciais. A resistência pode alterar o formato do voltamograma, fazendo com que ele assumira uma forma de “folha” quanto maior for a resistência no sistema (BOONPAKDEE et al., 2018).

**Tabela 6.** Valores de capacitância específica ( $C_s$ ), calculados por voltametria cíclica, para diferentes velocidades de varredura ( $v$ ).

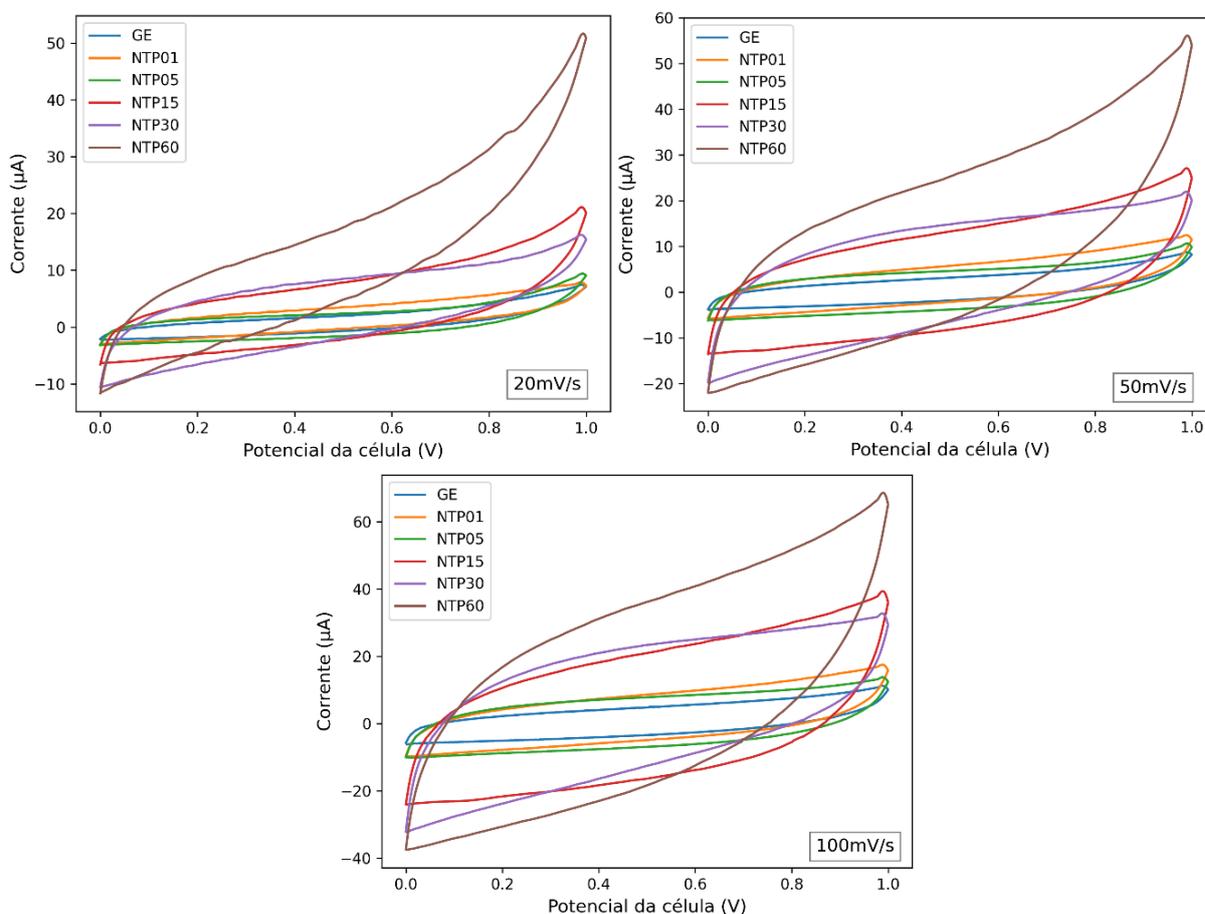
$v$ (mV/s)	200	150	100	75	50	30	20	15
$C_s$ (mF/g)	38,92	40,83	44,94	48,58	53,85	63,61	76,51	92,89

A partir da Tabela 6 é possível observar que os valores de capacitância obtidos para a GE crescem conforme a diminuição da  $V_m$ . Apesar de maiores valores de  $V_m$  serem proporcionais a maiores áreas no voltamograma, quanto menor é a velocidade de varredura aplicada, maior é o tempo disponível para a formação da dupla camada e conseqüentemente, maior a capacitância (BOONPAKDEE et al., 2018). Além disso, maiores velocidades de varredura causam maior resistência ao sistema (MIAO; MA; WANG, 2019; MISHRA et al., 2013).

Estes valores também diferem consideravelmente de valores da literatura (que apresentam valores em F/g) e estão mais próximos de capacitâncias correspondentes a capacitores de placas metálicas do que de capacitores eletroquímicos (supercapacitores) de carbonos porosos (LU; BEGUIN; FRACKOWIAK, 2013).

A comparação dada por CV entre a GE e as amostras dopadas podem ser visualizadas na Figura 39 a partir de diferentes gráficos, organizados pelas velocidades de varredura (20, 50 e 100 mV/s). As varreduras completas para todas as amostras podem ser encontradas na Figura A3 do APÊNDICE – Resultados complementares

**Figura 39.** Voltametria cíclica para GE, NTP01, NTP05, NTP15, NTP30 e NTP60 nas velocidades de varredura ( $v$ ) de 100, 50 e 20 mV/s.



Em todos os voltamogramas, as amostras NTP60, NTP30 e NTP15 possuem áreas maiores do que NTP05, NTP01 e GE. Isso indica que nas mesmas velocidades de varredura, as amostras funcionalizadas apresentam maior corrente capacitiva.

Contudo, o aumento no teor de heteroátomos também traz maior caráter resistivo ao sistema. Isso pode ocorrer devido a perturbações na transição de elétrons pela matriz a partir dos grupos oxigenados (HSIEH; TENG, 2002; HU; DAI, 2019a) ou também pelo aumento da desordem do material, calculado pela relação  $I_D/I_G$  por espectroscopia Raman (Figura 26). Esse aumento da desordem pode causar aumento da resistência do material, devido a seu menor grau de grafitização (KAR, 2020).

A Tabela 7 apresenta os valores de capacitâncias ( $C_s$ ) calculados para as amostras em diferentes velocidades de varredura. Os valores para todas as

velocidades de varreduras podem ser encontrados na Tabela A4 do APÊNDICE – Resultados complementares

**Tabela 7.** Valores de Capacitância específica ( $C_s$ ), calculadas por CV, para velocidades de varredura ( $v$ ) de 100, 50 e 20 mV/s das amostras GE, NTP01, NTP05, NTP15, NTP30 e NTP60.

$v$ (mV/s)	$C_s$ (mF/g)					
	GE	NTP01	NTP05	NTP15	NTP30	NTP60
<b>20</b>	76,5	98,4	112,2	276,9	281,3	360,3
<b>50</b>	53,8	89,3	92,3	235,0	228,8	335,3
<b>100</b>	44,9	75,0	78,8	200,0	192,5	278,7

Observa-se pela Tabela 7 que a capacitância dos materiais dopados é maior do que a da GE, mesmo com apenas 1 minuto de tratamento. Contudo, os valores continuam consideravelmente menores do que os encontrados na literatura. Ademais, assim como discutido para a capacitância da GE (Tabela 6), as amostras tratadas por plasma também demonstram maiores capacitâncias em menores velocidades de varredura.

O aumento comparativo entre as capacitâncias da GE com as amostras dopadas pode ser visto na Tabela 8.

**Tabela 8.** Aumento da capacitância específica (CV), em porcentagem, para os diferentes tempos de tratamento, em relação à amostra não modificada.

$V_m$ (mV/s)	NTP01 (%)	NTP05 (%)	NTP15 (%)	NTP30 (%)	NTP60 (%)
<b>20</b>	29	47	262	268	371
<b>50</b>	66	71	336	325	523
<b>100</b>	67	75	345	328	520

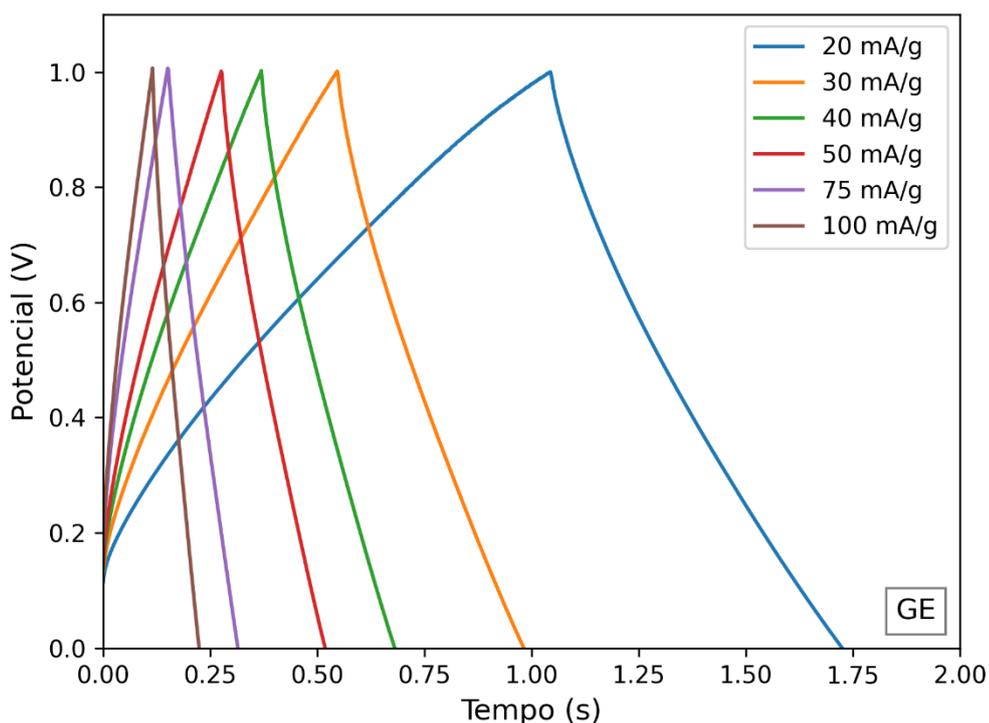
Com apenas 15 minutos de tratamento por plasma de  $SO_2/N_2$  foi possível aumentar em até 345 % a capacitância da grafite expandida. Este aumento se manteve estável para 30 minutos de tratamento, porém, aumentou para até 523 % com a exposição da GE por 60 minutos ao plasma.

### 5.2.2 Caracterização eletroquímica de S,N,O-GE por carga e descarga galvanostática (GCD)

Outro método usado para a caracterização de supercapacitores é a carga-descarga galvanostática (GCD). Esta é, inclusive, a principal técnica utilizada para a caracterização de supercapacitores comerciais, pois pode ser facilmente adaptada em escala industrial (LU; BEGUIN; FRACKOWIAK, 2013).

Para determinar a performance da GE e das S,N,O-GE, curvas de GCD foram realizadas em diversas densidades de corrente (20 a 100 mA/g), medidas em relação ao tempo de carga e descarga do dispositivo, em um intervalo de potencial de 0 a 1 V. As curvas obtidas para a GE podem ser vistas na Figura 40.

**Figura 40.** Curvas de carga e descarga para a matriz de grafite expandida, em diferentes densidades de corrente (J).



As GCDs para a GE demonstram um comportamento predominantemente triangular, correspondente ao mecanismo de acúmulo de cargas por dupla camada elétrica (GOGOTSI; PENNER, 2018). Como mostra a Figura 40, quanto maior é a densidade de corrente aplicada, menor o tempo para a carga e descarga. Isso ocorre pelo mesmo motivo da queda da capacitância observada para a GE no

voltamograma (Figura 38). Isso porque densidades de corrente maiores fazem com que haja menos tempo para o aumento da espessura dupla camada elétrica na superfície do eletrodo (LU; BEGUIN; FRACKOWIAK, 2013).

A Tabela 9 mostra os valores calculados para a capacitância específica da GE em relação a densidade de corrente (J) aplicada no dispositivo. É possível então observar que a capacitância diminui com o aumento da densidade de corrente, como já discutido anteriormente em termos de velocidade de varredura ( $v$ ).

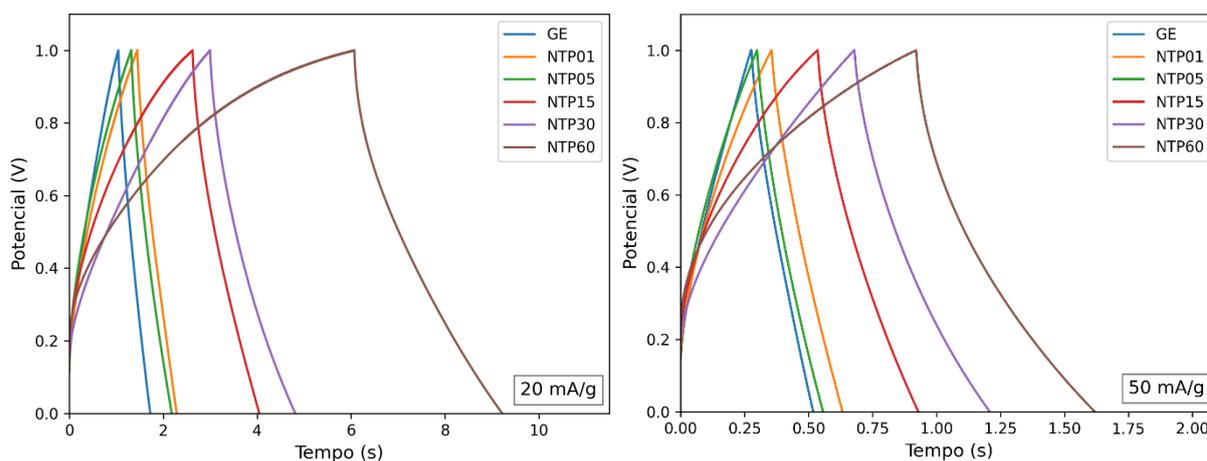
**Tabela 9.** Valores de capacitância específica ( $C_s$ ) para a grafite expandida em diferentes densidades de corrente (J).

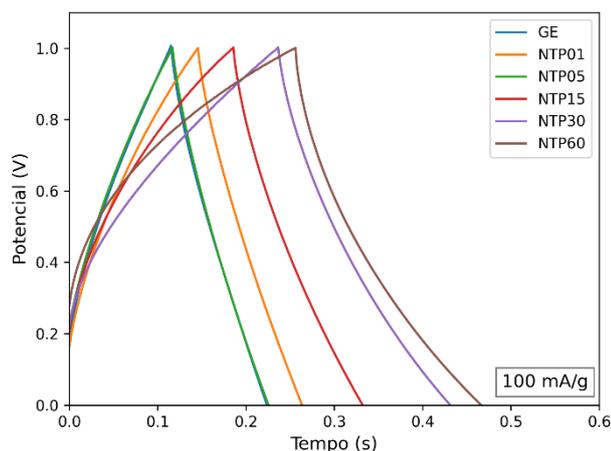
J (mA/g)	20	30	40	50	75	100
$C_s$ (mF/g)	58,8	56,2	53,8	52,0	50,2	46,4

Fonte: Elaborado pela autora (2022)

A comparação entre as curvas GCD das amostras dopadas e não dopada (GE) pode ser vista na Figura 41. Em suma, as amostras com maior teor de heteroátomos em sua estrutura (NTP15, NTP30 e NTP60) apresentam formas mais irregulares (não triangulares) de carga e descarga, quando comparadas com a GE, NTP01 e NTP05. Esse tipo de perfil ocorre pelo aumento da participação de um comportamento pseudocapacitivo no sistema (BOONPAKDEE et al., 2018; GOGOTSI; PENNER, 2018).

**Figura 41.** Comparação entre as curvas GCD entre a GE e as amostras tratadas por plasma (NTP01, NTP05, NTP15, NTP30) nas densidades de corrente de 20, 50 e 100 mA/g.





Ademais, quanto menor a densidade de corrente, maior a diferença entre os tempos de carga e descarga do material. Isso ocorre porque em menores densidades de corrente há uma maior disponibilidade de tempo para que as reações faradaicas ocorram na superfície do material. Conforme a densidade de corrente aumenta, a componente faradaica diminui e o processo é controlado majoritariamente a partir da formação da dupla camada.

A Tabela 10 mostra os valores de capacitância específica calculados a partir da GCD para as amostras antes e após o tratamento por plasma.

**Tabela 10.** Valores de Capacitância específica ( $C_s$ ), calculadas por GCD, para densidades de corrente ( $J$ ) de 20, 50 e 100 mA/g das amostras GE, NTP01, NTP05, NTP15, NTP30 e NTP60.

$J$ (mA/g)	$C_s$ (mF/g)					
	GE	NTP01	NTP05	NTP15	NTP30	NTP60
20	58,8	73,4	76,0	129,5	165,9	300,2
50	52,0	59,6	55,6	88,5	120,2	168,4
100	46,4	50,4	46,1	64,6	87,0	99,2

Fonte: Elaborado pela autora (2022)

Assim como para a  $C_s$  calculada por CV, os cálculos obtidos utilizando dados das curvas de GCD mostram um aumento da capacitância conforme o teor de heteroátomos na grafite expandida. Os valores para NTP15 e NTP30, que se

mostraram praticamente iguais na Tabela 7, aqui possuem uma visível diferença entre si.

Em contraste, a comparação percentual entre os resultados da GE e as amostras tratadas (Tabela 11) se mostrou menor do que o calculado a partir da CV (Tabela 8). Inclusive, a amostra de NTP05 apresentou capacitância inferior à da GE (-1 %) quando J é 100 mA/g. No entanto, a comparação da capacitância calculada por GCD também seguiu um aumento significativo geral a partir de 15 minutos de tratamento por plasma (NTP15).

**Tabela 11.** Aumento da capacitância específica (GCD), em porcentagem, para os diferentes tempos de tratamento, em relação à amostra não modificada.

J (mA/g)	NTP01 (%)	NTP05 (%)	NTP15 (%)	NTP30 (%)	NTP60 (%)
20	25	29	120	182	410
50	15	7	70	131	224
100	9	-1	39	87	114

Este aumento de capacitância (visto por CV e GCD) nas amostras é explicado através do surgimento de uma componente pseudocapacitiva no sistema, adicionado a partir da dopagem com átomos de nitrogênio, enxofre e oxigênio. Além disso, a dopagem de carbonos com heteroátomos, principalmente com oxigênio, é capaz de aumentar a molhabilidade do material de carbono (normalmente hidrofóbico), fazendo com que o transporte de íons e reações faradaicas ocorram com maior facilidade na superfície da amostra (AMBROSI et al., 2014; LEE et al., 2021b; SEREDYCH; BANDOSZ, 2013).

Espécies de nitrogênio carregadas positivamente adicionam uma densidade positiva de carga nos os átomos de carbono adjacentes, fazendo com que eles se tornem sítios ativos para a adsorção de íons. Em contraste, como não há diferença na eletronegatividade de ligações S-C, os próprios átomos de enxofre carregados positivamente se tornam sítios ativos (ZHAO et al., 2021).

Além disso, espécies de enxofre nas bordas da matriz carbônica propiciam um aumento no espaço entre as lamelas da grafite, aumentando assim a área que pode ser utilizada para a formação de dupla camada. Especialmente, a dopagem de

carbonos com enxofre já demonstrou melhorar a estabilidade da adsorção de íons de sódio (Na), o que é importante para eletrólitos como  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  (FENG; BAI, 2021).

Ademais, a componente pseudocapacitiva nestes materiais é majoritariamente dada pela presença de espécies nitrogenadas e sulfuradas oxidadas ou também por espécies carregadas de N e S (FENG; BAI, 2021; LEE et al., 2021b; SEREDYCH; BANDOSZ, 2013; ZHAO et al., 2012), que, neste trabalho, foram as principais espécies inseridas nas matriz de grafite expandida.

Em ambos os experimentos de CV e GCD, os valores calculados de capacitância se demonstraram muito menores do que os valores da literatura para outras amostras de carbonos dopados com S e N (MA et al., 2020b; TIAN et al., 2019). Além da resistência proveniente do papel filtro ou de um contato não efetivo entre CC e filme de grafite, o motivo mais plausível para a baixa capacitância do material é a pequena área superficial da grafite expandida ( $20 \text{ m}^2/\text{g}$ ), junto com a baixa porosidade. Para capacitores de carbono, uma alta área superficial (c.a. 1000 a  $3500 \text{ m}^2/\text{g}$ ) e boa distribuição de poros são as razões mais importantes para a sua ótima eficiência (LIU; LIU, 2016; YU; CHABOT; ZHANG, 2017). Um exemplo de carbonos aplicados em supercapacitores pode ser dado como o preparado por Li et al. (2017), que sintetizou carbono poroso ( $2561 \text{ m}^2/\text{g}$ ) a partir de resíduos sólidos e obteve uma capacitância de  $348,1 \text{ F/g}$  para o material.

Para aumentar a área superficial e a distribuição de poros da grafite expandida, Ma et al. (2020) desenvolveu um método onde preparou grafite expandida porosa a partir de reação térmica com Si e  $\text{Cl}_2$ . O material após a reação possuía uma área superficial de  $1229 \text{ m}^2/\text{g}$ , contra  $54 \text{ m}^2/\text{g}$  do composto inicial. Sua aplicação como supercapacitor também foi estudada, onde a  $0,1 \text{ A/g}$  uma capacitância de  $210 \text{ F/g}$  foi obtida.

A aglomeração de camadas grafiticas no eletrodo, ou uma má dispersão do *binder*, também podem diminuir a capacitância do material. M. e Paul (2017) demonstraram que diferentes preparações de eletrodo (com diferentes combinações de *binder* e solvente) podem severamente interferir nos valores de capacitância. Para a comparação foi utilizado óxido de grafeno, que apresentou melhores valores de capacitância quando seu eletrodo foi preparado com as bordas das folhas expostas. Também foi demonstrado que maior aglomeração ocorria a partir de dispersões menos eficientes entre *binder*/carbono. Assim, comparando com os

resultados obtidos neste trabalho, onde foram utilizadas misturas de etanol e DMF para o polímero e a grafite, boas dispersões podem não ter sido atingidas com essa preparação. Então, este pode ter sido também um agravante que levaram os capacitores a baixos valores de capacitância. Uma opção viável seria utilizar o mesmo solvente para a grafite e o *binder*.

O eletrólito também pode influenciar na capacitância, principalmente em materiais que podem possuir componentes pseudocapacitivas. Eletrólitos neutros como  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  diminuem a contribuição de reações faradaicas, já que muitas delas ocorrem através da protonação/desprotonação de sítios ativos carregados (LU; BEGUIN; FRACKOWIAK, 2013).

## 6 CONCLUSÕES

O tratamento em diferentes tempos da grafite expandida por plasma de  $\text{SO}_2/\text{N}_2$  se mostrou um método eficiente de dopagem do material, inserindo simultaneamente três diferentes heteroátomos (S, N e O) na matriz.

Com análises de MEV e TEM foi possível demonstrar que o tratamento por plasma foi capaz de exfoliar localmente a matriz de grafite expandida em micro folhas de grafite. Essa parcial desconfiguração da estrutura deu ao material um caráter mais desordenado e com mais defeitos, como confirmado por espectroscopia Raman.

As inserções de heteroátomos na grafite expandida foram confirmadas através de análises de EDS, ICP OES, análise elementar e XPS. O teor dos heteroátomos se mostrou dependente do tempo de tratamento e, de acordo com as análises de ICP OES e análise elementar, a reação ainda não teria atingido equilíbrio em 60 minutos de tratamento.

Ambos os grupos sulfurados e nitrogenados inseridos na grafite expandida eram predominantemente oxidados, como confirmam os resultados de XPS. Isso está de acordo com as reações demonstradas para o ambiente altamente oxidativo criado pelo plasma de  $\text{SO}_2$ . Indicando que a formação das espécies reativas de nitrogênio oxidado é proveniente da reação proporcionada pela ativação das espécies pelo plasma.

A dopagem de grafite expandida com S, N e O demonstrou eficiência em relação à não dopada, quanto sua aplicação em supercapacitores. Contudo, os valores de capacitância obtidos estão muito abaixo dos resultados mostrados pela literatura. Então, se faz necessário aperfeiçoar a técnica de preparação dos eletrodos e dos dispositivos, assim como a aplicação do método de tratamento em carbonos porosos, visando a obtenção de capacitâncias específicas mais próximas às relatadas na literatura.

Assim, este trabalho obteve resultados promissores e inovadores dentro do contexto do grupo de pesquisa de *Plasma Térmico e Plasma Frio Aplicados em Processos Químicos*, agregando um novo ponto de vista quanto ao tratamento da grafite expandida por plasma frio e abrindo portas para a aplicação de materiais de carbono tratados por plasma em dispositivos tecnológicos.

## 6.1 PERSPECTIVAS FUTURAS

Os resultados obtidos foram promissores e podem ser utilizados como base para gerar outros projetos dentro do grupo de pesquisa. As amostras produzidas por este trabalho podem ser testadas como, por exemplo, catalisadores para a reação de redução de oxigênio (ORR), reação que é muito importante do ponto de vista tecnológico e está sendo muito estudada atualmente. Há também a possibilidade de testar as amostras como eletrodos em baterias ou como sensores para moléculas orgânicas.

Há também a possibilidade de estudar os grupos nitrogenados oxidados inseridos na matriz de grafite expandida. A literatura carece de esclarecimento sobre as estruturas N-oxi inseridas em matrizes de carbono. Podem ser realizados estudos teóricos e de reatividade, além de estudos de caracterização do ambiente reacional do plasma de  $\text{SO}_2/\text{N}_2$ .

Para melhorar as características capacitivas, o mesmo método pode ser empregado (com algumas melhorias) utilizando, ao invés de grafite expandida, um carbono poroso como o carvão ativado. Assim, a aplicabilidade do material poderia ser mais facilmente transposta para uma inovação tecnológica final.

Outra opção pode ser o estudo mais detalhado da contribuição faradaica no eletrodo do capacitor. Para isso, estudos utilizando uma célula de três eletrodos são necessários, pois para a identificação de picos provenientes de corrente faradaica é indispensável que o eletrodo de referência padrão esteja presente.

## REFERÊNCIAS

- ALQAHTANI, M. S. et al. One-Step Low-Temperature Reduction of Sulfur Dioxide to Elemental Sulfur by Plasma-Enhanced Catalysis. **ACS Catalysis**, v. 10, n. 9, p. 5272–5277, 1 maio 2020a.
- ALQAHTANI, M. S. et al. Plasma-assisted catalytic reduction of SO<sub>2</sub> to elemental sulfur: Influence of nonthermal plasma and temperature on iron sulfide catalyst. **Journal of Catalysis**, v. 391, p. 260–272, nov. 2020b.
- AMBROSI, A. et al. Electrochemistry of Graphene and Related Materials. **Chemical Reviews**, v. 114, n. 14, p. 7150–7188, 23 jul. 2014.
- ANDREWS, R.; WEISENBERGER, M. . Carbon nanotube polymer composites. **Current Opinion in Solid State and Materials Science**, v. 8, n. 1, p. 31–37, jan. 2004.
- ANTONIETTI, M.; MÜLLEN, K. **Chemical Synthesis and Applications of Graphene and Carbon Materials**. 1. ed. [s.l.] Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2017.
- BAI, L. et al. Sulfur and nitrogen co-doped carbon nanosheets for improved sodium ion storage. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 868, p. 159080, 2021.
- BANNOV, A. G. et al. Synthesis and studies of properties of graphite oxide and thermally expanded graphite. **Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces**, v. 50, n. 2, p. 183–190, 26 mar. 2014.
- BARBIERI, O. et al. Capacitance limits of high surface area activated carbons for double layer capacitors. **Carbon**, v. 43, n. 6, p. 1303–1310, maio 2005.
- BARSUKOV, I. V.; JOHNSON, S. C.; DONINGER, J. E. **New Carbon Based Materials for Electrochemical Energy Storage Systems: Batteries, Supercapacitors and Fuel Cells**. Dordrecht: Springer Netherlands, 2006.
- BASNER, R. et al. Electron impact ionization of the SO<sub>2</sub> molecule. **The Journal of Chemical Physics**, v. 103, n. 1, p. 211–218, jul. 1995.
- BÉGUIN, F.; FRACKOWIAK, E. **Carbons for Electrochemical Energy Storage and Conversion Systems**. [s.l.] CRC Press, 2009.
- BENETOLI, L. O. DE B. **Desenvolvimento e aplicação de reator de plasma frio na degradação do corante azul de metileno em meio aquoso**. [s.l.] Universidade Federal de Santa Catarina, 2011.
- BERTÓTI, I.; MOHAI, M.; LÁSZLÓ, K. Surface modification of graphene and graphite by nitrogen plasma: Determination of chemical state alterations and assignments by quantitative X-ray photoelectron spectroscopy. **Carbon**, v. 84, n. 1, p. 185–196, 2015.
- BHARGAV, A.; WU, M.; FU, Y. A Graphite-Polysulfide Full Cell with DME-Based Electrolyte. **Journal of The Electrochemical Society**, v. 163, n. 8, p. A1543–A1549, 2016.

BLUME, R. et al. Characterizing Graphitic Carbon with X-ray Photoelectron Spectroscopy: A Step-by-Step Approach. **ChemCatChem**, v. 7, n. 18, p. 2871–2881, 2015.

BOONPAKDEE, D. et al. Exploring non-linearities of carbon-based microsupercapacitors from an equivalent circuit perspective. **Journal of Materials Chemistry A**, v. 6, n. 16, p. 7162–7167, 2018.

BORGES, A. M. G. et al. Polymer films with surfaces unmodified and modified by non-thermal plasma as new substrates for cell adhesion. **Materials Science and Engineering C**, v. 33, n. 3, p. 1315–1324, 2013.

BOSS, C. B.; FREDEEN, K. J. **Concepts, Instrumentation and Techniques in Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry**. 3. ed. [s.l.] PerkinElmer Life and Analytical Sciences, 2004.

BRETT, C. M. A.; BRETT, A. M. O. **Electrochemistry: Principles, Methods, and Applications**. 1. ed. [s.l.] Oxford University Press, 1993.

BROWN, W. H. et al. **Organic Chemistry**. 5. ed. [s.l.] Brooks/Cole Cengage Learning ALL, 2011.

BUAN, M. E. M. et al. Nitrogen-doped carbon nanofibers on expanded graphite as oxygen reduction electrocatalysts. **Carbon**, v. 101, p. 191–202, maio 2016.

BURCHELL, T. D. Carbon Materials for Advanced Technologies. In: 1. ed. [s.l.] Elsevier, 1999.

CAO, Q. Carbon nanotube transistor technology for More-Moore scaling. **Nano Research**, v. 14, n. 9, p. 3051–3069, 26 set. 2021.

CASSINI, F. A. **Desenvolvimento de Reator de Plasma AC Aplicado à Conversão de Hidrocarbonetos**. [s.l.] Universidade Federal de Santa Catarina, 2014.

CHAO, C.; GAO, M.; CHEN, S. Expanded graphite. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 131, n. 1, p. 71–79, 9 jan. 2018.

CHEN, K. et al. Enhanced hydrogen generation from hydrolysis of MgLi doped with expanded graphite. **Journal of Magnesium and Alloys**, v. 9, n. 6, p. 2185–2193, nov. 2021.

CHEN, Y. et al. Synthesis of nitrogen/sulfur co-doped reduced graphene oxide aerogels for high-performance supercapacitors with ionic liquid electrolyte. **Materials Chemistry and Physics**, v. 238, n. July, p. 121932, 2019.

CHEN, Z.; CHEN, Z.; HIGGINS, D. Nitrogen doped carbon nanotubes and their impact on the oxygen reduction reaction in fuel cells. **Carbon**, v. 48, n. 11, p. 3057–3065, 2010.

CHENG, D. et al. 3D interconnected crumpled porous carbon sheets modified with high-level nitrogen doping for high performance lithium sulfur batteries. **Carbon**, v. 154, p. 58–66, dez. 2019.

CHUENCHOM, L.; KRAEHNERT, R.; SMARSLY, B. M. Recent progress in soft-templating of porous carbon materials. **Soft Matter**, v. 8, n. 42, p. 10801–10812, 2012.

CHUNG, D. D. L. A review of exfoliated graphite. **Journal of Materials Science**, v. 51, n. 1, p. 554–568, 26 jan. 2016.

COLLAUD COEN, M. et al. Functionalization of graphite, glassy carbon, and polymer surfaces with highly oxidized sulfur species by plasma treatments. **Journal of Applied Physics**, v. 92, n. 9, p. 5077–5083, nov. 2002.

CONWAY, B. E. **Electrochemical Supercapacitors: Scientific fundamentals and technological applications**. 1. ed. [s.l.] Kluwer Academic, 1999.

CREMA, A. P. S. **Degradação de contaminantes emergentes aplicando plasma não térmico e sistema híbrido**. [s.l.] Universidade Federal de Santa Catarina, 2019.

DAI, L. Functionalization of Graphene for Efficient Energy Conversion and Storage. **Accounts of Chemical Research**, v. 46, n. 1, p. 31–42, 15 jan. 2013.

DENG, R. et al. Enhanced synergistic performance of nano-Fe<sub>0</sub>-CeO<sub>2</sub> composites for the degradation of diclofenac in DBD plasma. **Chemical Engineering Journal**, v. 406, n. August 2020, p. 126884, fev. 2021.

DEVI, L. G.; ARUNAKUMARI, M. L. Synergistic effect between orthorhombic  $\alpha$ -Sulfur and TiO<sub>2</sub> as co-photocatalysts for efficient degradation of methylene blue: A mechanistic approach. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 391, n. 1, p. 99–104, 2014.

DIBELER, V. H. et al. MassSpectrometric Study of Photoionization . XI . Hydrogen Sulfide and Sulfur Dioxide. v. 482, p. 1–5, 1968.

DOBRYNIN, D. et al. Cold Plasma Sterilization of Open Wounds: Live Rat Model. **Plasma Medicine**, v. 1, n. 2, p. 109–114, 2011.

EMRAN, M. Y. et al. Design of porous S-doped carbon nanostructured electrode sensor for sensitive and selective detection of guanine from DNA samples. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 320, n. March, p. 111097, 2021.

FENG, T. et al. Sulfur Evolution Reaction during Reduction of SO<sub>2</sub> with CO over Carbon Materials. **Energy and Fuels**, v. 33, n. 8, p. 7491–7499, 2019.

FENG, X.; BAI, Y. Environmental Science heteroatom-doped carbon materials in batteries, supercapacitors and the ORR to design high performance materials. n. i, p. 2036–2089, 2021.

FERRARI, A. C.; BASKO, D. M. Raman spectroscopy as a versatile tool for studying the properties of graphene. **Nature Nanotechnology**, v. 8, n. 4, p. 235–246, 4 abr. 2013.

FRACKOWIAK, E.; ABBAS, Q.; BÉGUIN, F. Carbon/carbon supercapacitors. **Journal of Energy Chemistry**, v. 22, n. 2, p. 226–240, 2013.

- FRIDMAN, A. **Plasma Chemistry**. 1. ed. [s.l.] Cambridge University Press, 2008.
- FRIDMAN, A.; CHIROKOV, A.; GUTSOL, A. Non-thermal atmospheric pressure discharges. **Journal of Physics D: Applied Physics**, v. 38, n. 2, 2005.
- GENGENBACH, T. R. et al. Practical guides for x-ray photoelectron spectroscopy (XPS): Interpreting the carbon 1s spectrum. **Journal of Vacuum Science & Technology A**, v. 39, n. 1, p. 013204, jan. 2021.
- GEORGAKILAS, V. et al. Organic Functionalization of Carbon Nanotubes. **Journal of the American Chemical Society**, v. 124, n. 5, p. 760–761, 1 fev. 2002.
- GHEERAERT, E. et al. n-Type doping of diamond by sulfur and phosphorus. **Diamond and Related Materials**, v. 11, n. 3–6, p. 289–295, mar. 2002.
- GOGOTSI, Y.; PENNER, R. M. Energy Storage in Nanomaterials – Capacitive, Pseudocapacitive, or Battery-like? **ACS Nano**, v. 12, n. 3, p. 2081–2083, 27 mar. 2018.
- GOWLETT, J. A. J. The discovery of fire by humans: a long and convoluted process. **Philosophical Transactions of the Royal Society B: Biological Sciences**, v. 371, n. 1696, p. 20150164, 5 jun. 2016.
- GRACIA-ESPINO, E. et al. Novel Carbon-Based Nanomaterials. In: **Handbook of Advanced Ceramics**. [s.l.] Elsevier, 2013. p. 61–87.
- GRANZIER-NAKAJIMA, T. et al. Controlling Nitrogen Doping in Graphene with Atomic Precision: Synthesis and Characterization. **Nanomaterials**, v. 9, n. 3, p. 425, 12 mar. 2019.
- GU, W. et al. Graphene sheets from worm-like exfoliated graphite. **Journal of Materials Chemistry**, v. 19, n. 21, p. 3367, 2009.
- GUO, C. et al. Two-dimensional imine-based covalent-organic-framework derived nitrogen-doped porous carbon nanosheets for high-performance lithium-sulfur batteries. **New Journal of Chemistry**, v. 45, n. 19, p. 8683–8692, 2021.
- GÜRSU, H. et al. A novel green and one-step electrochemical method for production of sulfur-doped graphene powders and their performance as an anode in Li-ion battery. **Ionics**, v. 26, n. 10, p. 4909–4919, 2020.
- GURUPRASAD, K.; MAIYALAGAN, T.; SHANMUGAM, S. Phosphorus Doped MoS<sub>2</sub> Nanosheet Promoted with Nitrogen, Sulfur Dual Doped Reduced Graphene Oxide as an Effective Electrocatalyst for Hydrogen Evolution Reaction. **ACS Applied Energy Materials**, v. 2, n. 9, p. 6184–6194, 23 set. 2019.
- HAGSTRUM, H. D. Ionization by Electron Impact in CO, N<sub>2</sub>, NO and O<sub>2</sub>. **Reviews of Modern Physics**, v. 23, n. 3, p. 185–203, 1 jul. 1951.
- HOU, S. et al. Environment-friendly preparation of exfoliated graphite and functional graphite sheets. **Journal of Materiomics**, v. 7, n. 1, p. 136–145, jan. 2021.
- HSIEH, C.-T.; TENG, H. Influence of oxygen treatment on electric double-layer capacitance of activated carbon fabrics. **Carbon**, v. 40, n. 5, p. 667–674, abr. 2002.

HU, C.; DAI, L. Doping of Carbon Materials for Metal-Free Electrocatalysis. **Advanced Materials**, v. 31, n. 7, p. 1–17, 2019a.

HU, C.; DAI, L. Doping of Carbon Materials for Metal-Free Electrocatalysis. **Advanced Materials**, v. 31, n. 7, p. 1804672, 19 fev. 2019b.

HU, M. et al. Ultrahigh rate sodium ion storage with nitrogen-doped expanded graphite oxide in ether-based electrolyte. **Journal of Materials Chemistry A**, v. 6, n. 4, p. 1582–1589, 2018.

HUANG, F. et al. Degradation of methyl orange by atmospheric DBD plasma: Analysis of the degradation effects and degradation path. **Journal of Electrostatics**, v. 70, n. 1, p. 43–47, fev. 2012.

HUMERES, E. et al. Reduction of sulfur dioxide on carbons catalyzed by salts. **International Journal of Molecular Sciences**, v. 6, n. 1–2, p. 130–142, 2005.

HUMERES, E. et al. Selective insertion of sulfur dioxide reduction intermediates on graphene oxide. **Langmuir**, v. 30, n. 15, p. 4301–4309, 2014.

HUMERES, E. et al. Reactive Site Model of the Reduction of SO<sub>2</sub> on Graphite. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 121, n. 27, p. 14649–14657, 2017.

HUMERES, E. et al. Reaction mechanism of the reduction of ozone on graphite. **Langmuir**, v. 36, n. 38, p. 11225–11236, 2020a.

HUMERES, E. et al. Mechanisms of Solid–Gas Reactions: Reduction of Air Pollutants on Carbons. **Topics in Catalysis**, v. 63, n. 9–10, p. 817–832, 2020b.

INAGAKI, M.; KANG, F. **Materials Science and Engineering of Carbon: Fundamentals**. 2. ed. [s.l.] Butterworth-Heinemann, 2014.

JIANG, H. et al. Defect-rich and ultrathin N doped carbon nanosheets as advanced trifunctional metal-free electrocatalysts for the ORR, OER and HER. **Energy & Environmental Science**, v. 12, n. 1, p. 322–333, 2019.

JIANG, N. et al. Degradation of toluene by pulse-modulated multistage DBD plasma: Key parameters optimization through response surface methodology (RSM) and degradation pathway analysis. **Journal of Hazardous Materials**, v. 393, n. February, p. 122365, jul. 2020.

JUNG, M. W. et al. Tuning the electrical properties of graphene via nitrogen plasma-assisted chemical modification. **Journal of Nanoscience and Nanotechnology**, v. 16, n. 3, p. 2756–2759, 2016.

KALYONCU, R. S.; TAYLOR, H. A.; BY STAFF, U. Natural Graphite. In: **Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology**. Hoboken, NJ, USA: John Wiley & Sons, Inc., 2014. p. 1–21.

KAMPOURIS, D. K. et al. A new approach for the improved interpretation of capacitance measurements for materials utilised in energy storage. **RSC Advances**, v. 5, n. 17, p. 12782–12791, 2015.

KAN, K. et al. 3 D Interlayer Nanohybrids Composed of Sulfamic-Acid-Doped PEDot Grown on Expanded Graphite for High-Performance Supercapacitors. **ChemPlusChem**, v. 81, n. 2, p. 242–250, fev. 2016.

KAR, K. K. **Handbook of Nanocomposite Supercapacitor Materials I**. Cham: Springer International Publishing, 2020. v. 300

KARTICK, B.; SRIVASTAVA, S. K.; SRIVASTAVA, I. Green synthesis of graphene. **Journal of Nanoscience and Nanotechnology**, v. 13, n. 6, p. 4320–4324, 2013.

KRUEGER, A. **Carbon Materials and Nanotechnology**. [s.l.] Wiley, 2010.

KUMAR, N. et al. Top-down synthesis of graphene: A comprehensive review. **FlatChem**, v. 27, n. February, p. 100224, maio 2021.

KUMAR, N. A. et al. Plasma-assisted simultaneous reduction and nitrogen doping of graphene oxide nanosheets. **Journal of Materials Chemistry A**, v. 1, n. 14, p. 4431–4435, 2013.

KUNDU, S. et al. Electrocatalytic activity and stability of nitrogen-containing carbon nanotubes in the oxygen reduction reaction. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 113, n. 32, p. 14302–14310, 2009.

KURZWEIL, P. Lithium Battery Energy Storage. In: **Electrochemical Energy Storage for Renewable Sources and Grid Balancing**. [s.l.] Elsevier, 2015. p. 269–307.

KUSANO, Y. et al. Atmospheric pressure plasma treatment of glassy carbon for adhesion improvement. **International Journal of Adhesion and Adhesives**, v. 27, n. 5, p. 402–408, 2007.

KYOTANI, T.; TOMITA, A. Analysis of the Reaction of Carbon with NO/N<sub>2</sub>O Using Ab Initio Molecular Orbital Theory. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 103, n. 17, p. 3434–3441, 1 abr. 1999.

LAMICHHANE, P. et al. Plasma-assisted nitrogen fixation in water with various metals. **Reaction Chemistry & Engineering**, v. 5, n. 11, p. 2053–2057, 2020.

LÄMMEL, C. et al. Investigations of electrochemical double layer capacitor (EDLC) materials - A comparison of test methods. **Materialwissenschaft und Werkstofftechnik**, v. 44, n. 7, p. 641–649, 2013.

LEE, J. et al. Fast and Easy Disinfection of Coronavirus-Contaminated Face Masks Using Ozone Gas Produced by a Dielectric Barrier Discharge Plasma Generator. **Environmental Science and Technology Letters**, v. 8, n. 4, p. 339–344, 2021a.

LEE, S. J. et al. Heteroatom-doped graphene-based materials for sustainable energy applications: A review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 143, n. March, p. 110849, jun. 2021b.

LEE, S. W. et al. Plasma-assisted reduction of graphene oxide at low temperature and atmospheric pressure for flexible conductor applications. **Journal of Physical Chemistry Letters**, v. 3, n. 6, p. 772–777, 2012.

LEPSOE, R. Chemistry of Sulfur Dioxide Reduction. **Industrial and Engineering Chemistry**, v. 32, n. 7, p. 910–918, 1940.

LI, L. et al. Application of expanded graphite-based materials for rechargeable batteries beyond lithium-ions. **Nanoscale**, v. 13, n. 46, p. 19291–19305, 2021.

LI, R. et al. Nitrogen, Sulfur Co-Doped Hierarchically Porous Carbon as a Metal-Free Electrocatalyst for Oxygen Reduction and Carbon Dioxide Reduction Reaction. **ACS Applied Materials and Interfaces**, v. 12, n. 40, p. 44578–44587, 2020.

LI, X. et al. Hierarchical porous carbon from hazardous waste oily sludge for all-solid-state flexible supercapacitor. **Electrochimica Acta**, v. 240, p. 43–52, jun. 2017.

LIM, J. et al. Dopant-specific unzipping of carbon nanotubes for intact crystalline graphene nanostructures. **Nature Communications**, v. 7, n. 1, p. 10364, 22 abr. 2016.

LIU, H.; LIU, L.-M. Advanced Technologies for Supercapacitors. In: **Electrochemical Energy**. 1. ed. [s.l.] CRC Press, 2016. p. 451–477.

LIU, J. et al. The Dependence of Graphene Raman D-band on Carrier Density. **Nano Letters**, v. 13, n. 12, p. 6170–6175, 11 dez. 2013.

LIU, L. et al. N-doped porous carbon nanosheets as pH-universal ORR electrocatalyst in various fuel cell devices. **Nano Energy**, v. 49, n. April, p. 393–402, jul. 2018.

LIU, X.; DAI, L. **Carbon-Based Metal-Free Catalysts**. Weinheim, Germany: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2018. v. 1

LOBO, A. O. et al. Caracterização de materiais carbonosos por espectroscopia raman. p. 98–103, 2005.

LU, C.-K.; MENG, H.-F. Hole doping by molecular oxygen in organic semiconductors: Band-structure calculations. **Physical Review B**, v. 75, n. 23, p. 235206, 28 jun. 2007.

LU, M.; BEGUIN, F.; FRACKOWIAK, E. **Supercapacitors: Materials, Systems, and Applications**. 1. ed. [s.l.] Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2013.

LU, X. et al. Plasma-etched functionalized graphene as a metal-free electrode catalyst in solid acid fuel cells. **Journal of Materials Chemistry A**, v. 8, n. 5, p. 2445–2452, 2020.

LUO, Z. et al. Pyridinic N doped graphene: synthesis, electronic structure, and electrocatalytic property. **Journal of Materials Chemistry**, v. 21, n. 22, p. 8038, 2011.

LUO, Z. et al. The origin of sub-bands in the Raman D-band of graphene. **Carbon**, v. 50, n. 11, p. 4252–4258, 2012.

LV, Y.; YANG, L.; CAO, D. Sulfur, Nitrogen and Fluorine Triple-Doped Metal-Free Carbon Electrocatalysts for the Oxygen Reduction Reaction. **ChemElectroChem**, v.

6, n. 3, p. 741–747, 5 fev. 2019.

M., A.; PAUL, A. Importance of Electrode Preparation Methodologies in Supercapacitor Applications. **ACS Omega**, v. 2, n. 11, p. 8039–8050, 30 nov. 2017.

MA, C. et al. Porous carbon nanosheets derived from expanded graphite for supercapacitors and sodium-ion batteries. **Journal of Materials Science**, v. 55, n. 34, p. 16323–16333, 2020a.

MA, L. et al. In situ synthesis of sulfur doped carbon nitride with enhanced photocatalytic performance using DBD plasma treatment under H<sub>2</sub>S atmosphere. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, v. 118, n. December 2017, p. 166–171, jul. 2018.

MA, X. Q. et al. Mechanochemical Preparation of N,S-Doped Graphene Oxide Using (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> for Supercapacitor Applications. **ACS Sustainable Chemistry and Engineering**, v. 8, n. 51, p. 18810–18815, 2020b.

MARIA SUNDAR RAJ, F. R. et al. S-doped activated mesoporous carbon derived from the Borassus flabellifer flower as active electrodes for supercapacitors. **Materials Chemistry and Physics**, v. 240, p. 122151, jan. 2020.

MARSH, H.; RODRÍGUEZ-REINOSO, F. Activated Carbon (Origins). In: **Activated Carbon**. 1. ed. [s.l.] Elsevier, 2006. p. 13–86.

MEHMOOD, A. et al. Graphene based nanomaterials for strain sensor application—a review. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 8, n. 3, p. 103743, jun. 2020.

MENG, Y. et al. N-, O-, and S-Tridoped Nanoporous Carbons as Selective Catalysts for Oxygen Reduction and Alcohol Oxidation Reactions. **Journal of the American Chemical Society**, v. 136, n. 39, p. 13554–13557, 22 out. 2014.

MIAO, H.; YUN, G. The sterilization of Escherichia coli by dielectric-barrier discharge plasma at atmospheric pressure. **Applied Surface Science**, v. 257, n. 16, p. 7065–7070, jun. 2011.

MIAO, Y.; MA, Y.; WANG, Q. Plasma-Assisted Simultaneous Reduction and Nitrogen/Sulfur Codoping of Graphene Oxide for High-Performance Supercapacitors. **ACS Sustainable Chemistry and Engineering**, v. 7, n. 8, p. 7597–7608, 2019.

MISHRA, N. et al. **MWCNTs synthesized from waste polypropylene plastics and its application in super-capacitors**. AIP Conference Proceedings. **Anais...**2013Disponível em: <<http://aip.scitation.org/doi/abs/10.1063/1.4810063>>

MURUGAN, P. et al. Recent trends in the applications of thermally expanded graphite for energy storage and sensors – a review. **Nanoscale Advances**, 2021.

NEHRA, V. Atmospheric Non-Thermal Plasma Sources. **International Journal of Engineering**, n. 2, p. 53–68, 2008.

OU, C. et al. A novel in situ synthesis of nitrogen-doped graphene with excellent electrocatalytic performance for oxygen reduction reaction. **Electrochimica Acta**, v.

380, p. 138256, jun. 2021.

PAL, B. et al. Electrolyte selection for supercapacitive devices: a critical review. **Nanoscale Advances**, v. 1, n. 10, p. 3807–3835, 2019.

PARAKNOWITSCH, J. P.; THOMAS, A. Doping carbons beyond nitrogen: an overview of advanced heteroatom doped carbons with boron, sulphur and phosphorus for energy applications. **Energy & Environmental Science**, v. 6, n. 10, p. 2839, 2013.

PERIYASAMY, G. et al. Sulfur and nitrogen co-doped rGO sheets as efficient electrocatalyst for oxygen reduction reaction in alkaline medium. **Diamond and Related Materials**, v. 114, n. February, p. 108338, 2021.

PIERSON, H. O. **Handbook of Carbon, Graphite, Diamond and Fullerenes**. New Jersey: Noyes Publications, 1993.

RAZMJOOEI, F. et al. Enhanced electrocatalytic activity due to additional phosphorous doping in nitrogen and sulfur-doped graphene: A comprehensive study. **Carbon**, v. 78, p. 257–267, nov. 2014.

REESE, R. M.; DIBELER, V. H.; FRANKLIN, J. L. Electron Impact Studies of Sulfur Dioxide and Sulfuryl Fluoride. **The Journal of Chemical Physics**, v. 29, n. 4, p. 880–883, out. 1958.

REICH, S.; THOMSEN, C. Raman spectroscopy of graphite. **Philosophical Transactions of the Royal Society of London. Series A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences**, v. 362, n. 1824, p. 2271–2288, 15 nov. 2004.

ROBERT BIGRAS, G. et al. Low-damage nitrogen incorporation in graphene films by nitrogen plasma treatment: Effect of airborne contaminants. **Carbon**, v. 144, p. 532–539, abr. 2019.

ROSLI, N. N. et al. A review of graphene based transparent conducting films for use in solar photovoltaic applications. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 99, n. May 2017, p. 83–99, jan. 2019.

SAIDU, F. K. et al. Characterization and electrochemical studies on poly(1-naphthylamine)-graphene oxide nanocomposites prepared by in situ chemical oxidative polymerization. **Journal of Solid State Electrochemistry**, v. 23, n. 10, p. 2897–2906, 11 out. 2019.

SEREDYCH, M.; BANDOSZ, T. J. S-doped micro/mesoporous carbon-graphene composites as efficient supercapacitors in alkaline media. **Journal of Materials Chemistry A**, v. 1, n. 38, p. 11717–11727, 2013.

SHEN, J. et al. Introduction to Electrochemical Energy Storage and Conversion. In: **Electrochemical Energy**. 1. ed. [s.l.] CRC Press, 2016. p. 3–33.

SHENG, Z.-H. et al. Catalyst-Free Synthesis of Nitrogen-Doped Graphene via Thermal Annealing Graphite Oxide with Melamine and Its Excellent Electrocatalysis. **ACS Nano**, v. 5, n. 6, p. 4350–4358, 28 jun. 2011.

SHI, C.; MAIMAITIYIMING, X. Three dimensional nitrogen, phosphorus and sulfur doped porous graphene as efficient bifunctional electrocatalysts for direct methanol fuel cell. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 46, n. 17, p. 10247–10258, mar. 2021.

SILVA, D. M. DA. **Captura de Intermediários de enxofre formados na dessulfurização de carbonos previamente modificados com SO<sub>2</sub>**. [s.l.] Universidade Federal de Santa Catarina, 2018.

SMANIOTTO, A. **Obtenção, caracterização e funcionalização seletiva de óxido de grafeno com espécies sulfuradas e fragmentos orgânicos**. [s.l.] Universidade Federal de Santa Catarina, 2015.

SMANIOTTO, A. et al. Interconversion and selective reactivity of sulfur dioxide reduction intermediates inserted on graphene oxide. **Journal of Physical Organic Chemistry**, v. 29, n. 12, p. 773–780, 2016.

SMITH, O. I.; STEVENSON, J. S. Determination of cross sections for formation of parent and fragment ions by electron impact from SO<sub>2</sub> and SO<sub>3</sub>. **The Journal of Chemical Physics**, v. 74, n. 12, p. 6777–6783, 15 jun. 1981.

SMYTH, H. D.; MUELLER, D. W. The Ionization of Sulphur Dioxide by Electron Impact. **Physical Review**, v. 43, n. 2, p. 121–122, 15 jan. 1933.

STOLLER, M. D.; RUOFF, R. S. Best practice methods for determining an electrode material's performance for ultracapacitors. **Energy & Environmental Science**, v. 3, n. 9, p. 1294, 2010.

STRAUB, H. C. et al. Absolute partial cross sections for electron-impact ionization of H<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, and O<sub>2</sub> from threshold to 1000 eV. **Physical Review A**, v. 54, n. 3, p. 2146–2153, 1 set. 1996.

SUBRAMANYA, B.; BHAT, D. K. Novel eco-friendly synthesis of graphene directly from graphite using 2,2,6,6-tetramethylpiperidine 1-oxyl and study of its electrochemical properties. **Journal of Power Sources**, v. 275, p. 90–98, fev. 2015.

SUN, Y. et al. Structure, Activity, and Faradaic Efficiency of Nitrogen-Doped Porous Carbon Catalysts for Direct Electrochemical Hydrogen Peroxide Production. **ChemSusChem**, v. 11, n. 19, p. 3388–3395, 11 out. 2018.

TABASSUM, H. et al. A catalyst-free synthesis of B, N co-doped graphene nanostructures with tunable dimensions as highly efficient metal free dual electrocatalysts. **Journal of Materials Chemistry A**, v. 4, n. 42, p. 16469–16475, 2016.

TECHNOLOGY, N. I. OF S. AND. **NIST Chemical Kinetics Database**. Disponível em: <<https://kinetics.nist.gov/kinetics/>>. Acesso em: 13 mar. 2022.

TIAN, J. et al. Constructed nitrogen and sulfur codoped multilevel porous carbon from lignin for high-performance supercapacitors. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 789, p. 435–442, 2019.

TIAN, W. et al. Renewable graphene-like nitrogen-doped carbon nanosheets as

supercapacitor electrodes with integrated high energy-power properties. **Journal of Materials Chemistry A**, v. 4, n. 22, p. 8690–8699, 2016.

TIAN, Y. et al. Plasma-etched, S-doped graphene for effective hydrogen evolution reaction. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 42, n. 7, p. 4184–4192, 2017.

VERMISOGLOU, E. C. et al. Non-activated high surface area expanded graphite oxide for supercapacitors. **Applied Surface Science**, v. 358, p. 110–121, dez. 2015.

VERNON-PARRY, K. D. Scanning electron microscopy: an introduction. **III-Vs Review**, v. 13, n. 4, p. 40–44, jul. 2000.

WAGNER, C. D. et al. **Handbook of X-ray electron spectroscopy** Perkin-Elmer Corporation, 1979.

WANG, B.; HU, J.; ZHANG, L. Nitrogen and sulfur co-doped hierarchical porous carbon as functional sulfur host for lithium-sulfur batteries. **Materials Today Communications**, v. 27, n. March, p. 102312, 2021.

WANG, J. et al. Design and fabrication of polypyrrole/expanded graphite 3D interlayer nanohybrids towards high capacitive performance. **RSC Advances**, v. 9, n. 40, p. 23109–23118, 2019.

WANG, L.; VO, Q.-S.; PROKHOROV, A. V. Stability Improvement of a Multimachine Power System Connected With a Large-Scale Hybrid Wind-Photovoltaic Farm Using a Supercapacitor. **IEEE Transactions on Industry Applications**, v. 54, n. 1, p. 50–60, jan. 2018.

WANG, X. et al. Heteroatom-doped graphene materials: syntheses, properties and applications. **Chem. Soc. Rev.**, v. 43, n. 20, p. 7067–7098, 2014.

WANG, Y. et al. Nitrogen-Doped Graphene and Its Application in Electrochemical Biosensing. **ACS Nano**, v. 4, n. 4, p. 1790–1798, 27 abr. 2010.

WANG, Y. et al. N-Doping of plasma exfoliated graphene oxide via dielectric barrier discharge plasma treatment for the oxygen reduction reaction. **Journal of Materials Chemistry A**, v. 6, n. 5, p. 2011–2017, 2018.

WANG, Y. et al. Recent progress in carbon-based materials for supercapacitor electrodes: a review. **Journal of Materials Science**, v. 56, n. 1, p. 173–200, 28 jan. 2021.

WATTS, J. F.; WOLSTENHOLME, J. **An Introduction to Surface Analysis by XPS and AES**. Chichester, UK: John Wiley & Sons, Ltd, 2003.

WEN, Y. et al. Expanded graphite as superior anode for sodium-ion batteries. **Nature Communications**, v. 5, n. 1, p. 4033, 4 set. 2014.

WINTER, M.; BRODD, R. J. What Are Batteries, Fuel Cells, and Supercapacitors? **Chemical Reviews**, v. 104, n. 10, p. 4245–4270, 1 out. 2004.

WOLFGONG, W. J. Chemical analysis techniques for failure analysis. In: **Handbook**

**of Materials Failure Analysis with Case Studies from the Aerospace and Automotive Industries.** [s.l.] Elsevier, 2016. p. 279–307.

WOZNIAK, P. A. Hybrid Electric Vehicle Battery-Ultracapacitor Energy Management System Design and Optimization. **Elektronika ir Elektrotechnika**, v. 28, n. 1, p. 4–15, 24 fev. 2022.

WU, Y. et al. Kinetic Understanding of the Reduction of Oxygen to Hydrogen Peroxide over an N-Doped Carbon Electrocatalyst. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 123, n. 7, p. 4590–4596, 21 fev. 2019.

WU, Y. et al. Synthesis of few-layer N-doped graphene from expandable graphite with melamine and its application in supercapacitors. **Chinese Chemical Letters**, v. 31, n. 2, p. 559–564, 2020.

XU, Y. et al. The synergistic effect of graphitic N and pyrrolic N for the enhanced photocatalytic performance of nitrogen-doped graphene/TiO<sub>2</sub> nanocomposites. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 181, p. 810–817, fev. 2016.

YANG, D. et al. Chemical analysis of graphene oxide films after heat and chemical treatments by X-ray photoelectron and Micro-Raman spectroscopy. **Carbon**, v. 47, n. 1, p. 145–152, jan. 2009.

YANG, F. H.; YANG, R. T. Ab initio molecular orbital study of the mechanism of SO<sub>2</sub> oxidation catalyzed by carbon. **Carbon**, v. 41, n. 11, p. 2149–2158, 2003.

YANG, L. et al. Carbon-Based Metal-Free ORR Electrocatalysts for Fuel Cells: Past, Present, and Future. **Advanced Materials**, v. 31, n. 13, p. 1804799, 13 mar. 2019.

YANG, Z. et al. Sulfur-Doped Graphene as an Efficient Metal-free Cathode Catalyst for Oxygen Reduction. **ACS Nano**, v. 6, n. 1, p. 205–211, 24 jan. 2012.

YU, A.; CHABOT, V.; ZHANG, J. **Electrochemical Supercapacitors for Energy Storage and Delivery.** [s.l.] CRC Press, 2017.

ZHAI, C. et al. A new method to synthesize sulfur-doped graphene as effective metal-free electrocatalyst for oxygen reduction reaction. **Applied Surface Science**, v. 407, p. 503–508, 2017.

ZHAI, Z. et al. Direct growth of nitrogen-doped graphene films on glass by plasma-assisted hot filament CVD for enhanced electricity generation. **Journal of Materials Chemistry A**, v. 7, n. 19, p. 12038–12049, 2019.

ZHANG, H. et al. Non-thermal plasma technology for organic contaminated soil remediation: A review. **Chemical Engineering Journal**, v. 313, p. 157–170, 2017.

ZHANG, L. et al. Catalytic Mechanisms of Sulfur-Doped Graphene as Efficient Oxygen Reduction Reaction Catalysts for Fuel Cells. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 118, n. 7, p. 3545–3553, 20 fev. 2014.

ZHAO, G. et al. Effect of Oxygen on Nonthermal Plasma Reactions of Nitrogen Oxides in Nitrogen. v. 51, n. 6, 2005.

ZHAO, Q. et al. Sulfur-free exfoliated graphite with large exfoliated volume:

Preparation, characterization and its adsorption performance. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 20, n. 6, p. 4028–4032, nov. 2014.

ZHAO, T. et al. Expanded graphite embedded with aluminum nanoparticles as superior thermal conductivity anodes for high-performance lithium-ion batteries. **Scientific Reports**, v. 6, n. 1, p. 33833, 27 dez. 2016.

ZHAO, T. et al. Cold-Resistant Nitrogen/Sulfur Dual-Doped Graphene Fiber Supercapacitors with Solar–Thermal Energy Conversion Effect. **Chemistry - A European Journal**, v. 27, n. 10, p. 3473–3482, 2021.

ZHAO, X. et al. Aromatic sulfide, sulfoxide, and sulfone mediated mesoporous carbon monolith for use in supercapacitor. **Nano Energy**, v. 1, n. 4, p. 624–630, 2012.

ZHOU, J.-H. et al. Characterization of surface oxygen complexes on carbon nanofibers by TPD, XPS and FT-IR. **Carbon**, v. 45, n. 4, p. 785–796, abr. 2007.

ZHU, X. et al. Effect of N-doping on NO<sub>2</sub> adsorption and reduction over activated carbon: An experimental and computational study. **Fuel**, v. 258, n. August, p. 116109, dez. 2019.

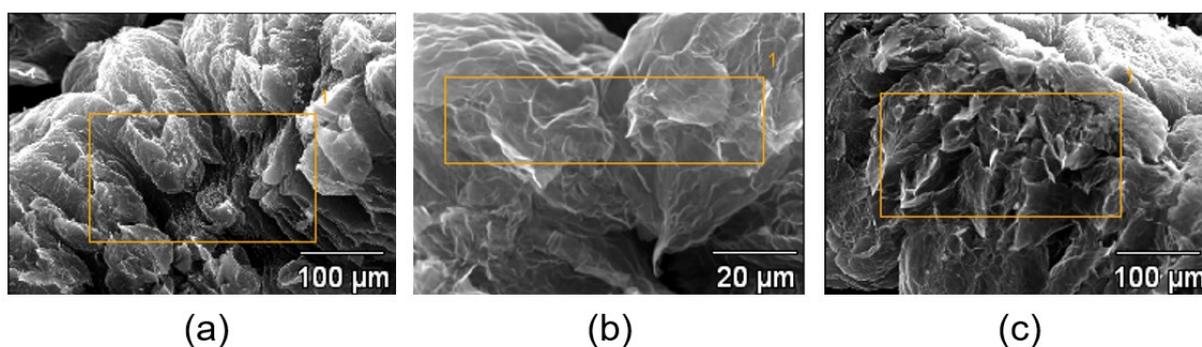
ZHU, Y. P. et al. Surface and Interface Engineering of Noble-Metal-Free Electrocatalysts for Efficient Energy Conversion Processes. **Accounts of Chemical Research**, v. 50, n. 4, p. 915–923, 18 abr. 2017.

ZHU, Z. et al. Effects of various binders on supercapacitor performances. **International Journal of Electrochemical Science**, v. 11, n. 10, p. 8270–8279, 2016.

## APÊNDICE – Resultados complementares

### Análises de EDS

**Figura A1.** Detalhes da seleção da superfície das amostras (a) GE, (b) NTP05 e (c) NTP30 por EDS.



**Tabela A1.** Teores de enxofre, carbono, alumínio, oxigênio e silício nas amostras, obtidos por EDS.

Amostra	% S	% C	% Al	% O	% Si	Média % S	Desvio padrão	Erro padrão
GE	-	97,45	2,38	-	0,18	-	-	-
	-	100,00						
NTP01	0,45	99,55	-	-	-	0,73	0,48	0,28
	0,46	99,54	-	-	-			
	1,28	98,10	0,62	-	-			
NTP05	3,57	96,43	-	-	-	2,16	1,99	1,41
	0,75	98,86	0,39	-	-			
NTP15	1,06	98,80	0,14	-	-	1,30	0,22	0,12
	1,35	94,70	1,15	2,80	-			
	1,48	95,27	0,99	2,27	-			
NTP30	1,90	98,10	-	-	-	2,28	0,46	0,23
	2,02	97,57	0,41	-	-			
	2,94	96,69	0,37	-	-			
	2,25	97,33	0,42	-	-			
NTP60	1,01	96,07	2,92	-	-	1,16	0,21	0,15
	1,30	98,70	-	-	-			

**Análises de ICP OES****Tabela A2.** Teores de enxofre nas amostras, obtidos a partir de ICP OES.

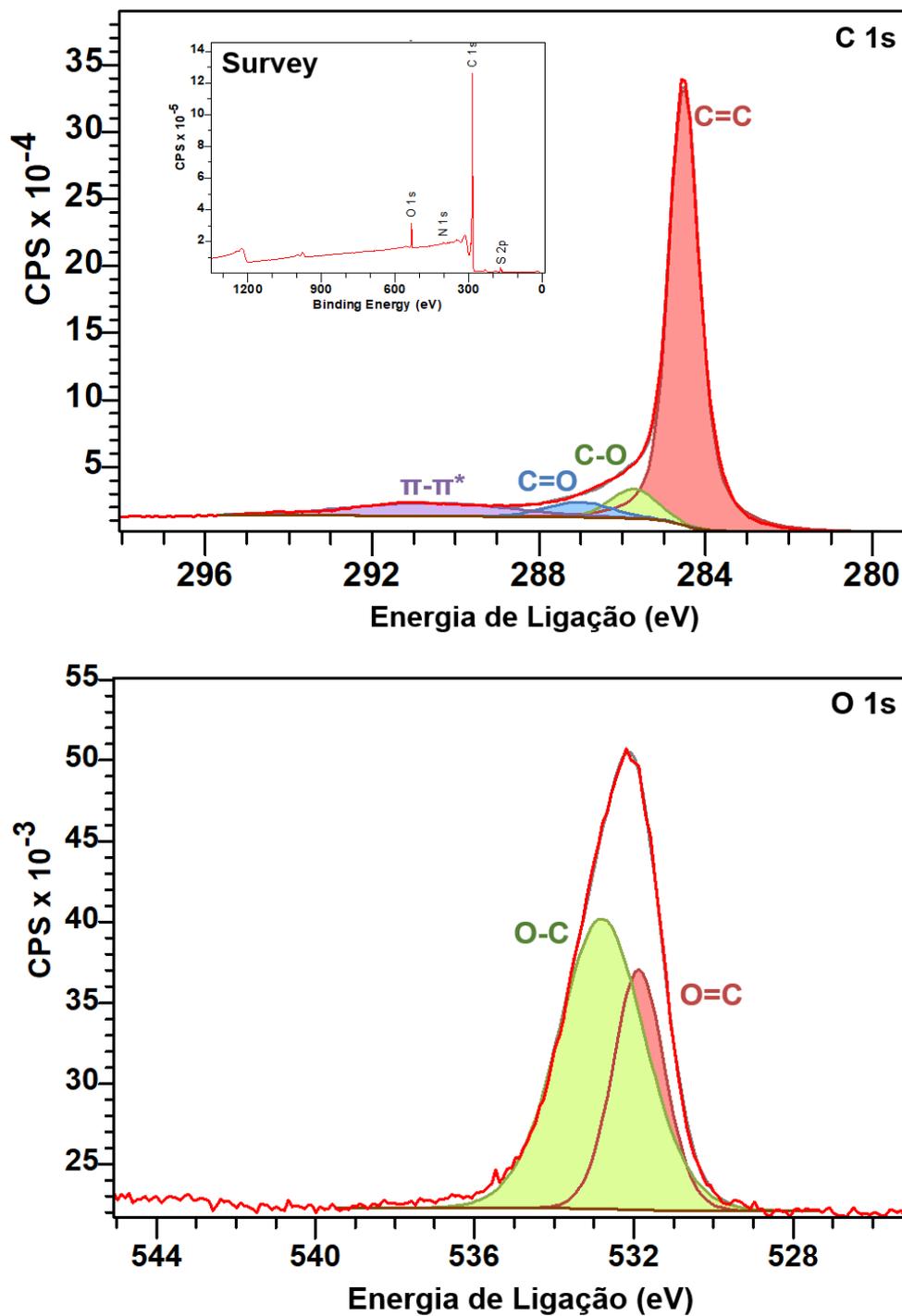
<b>Amostra</b>	<b>%S</b>	<b>% S média</b>	<b>Desvio padrão</b>	<b>Erro Padrão</b>
GE	0,32 0,29	0,305	0,02	0,02
NTP01	1,19 1,00	1,095	0,13	0,10
NTP05	1,16 1,15	1,155	0,01	0,01
NTP15	1,46 1,19	1,325	0,19	0,14
NTP30	1,5 1,68	1,59	0,13	0,09
NTP60	2,65 2,53	2,59	0,08	0,06

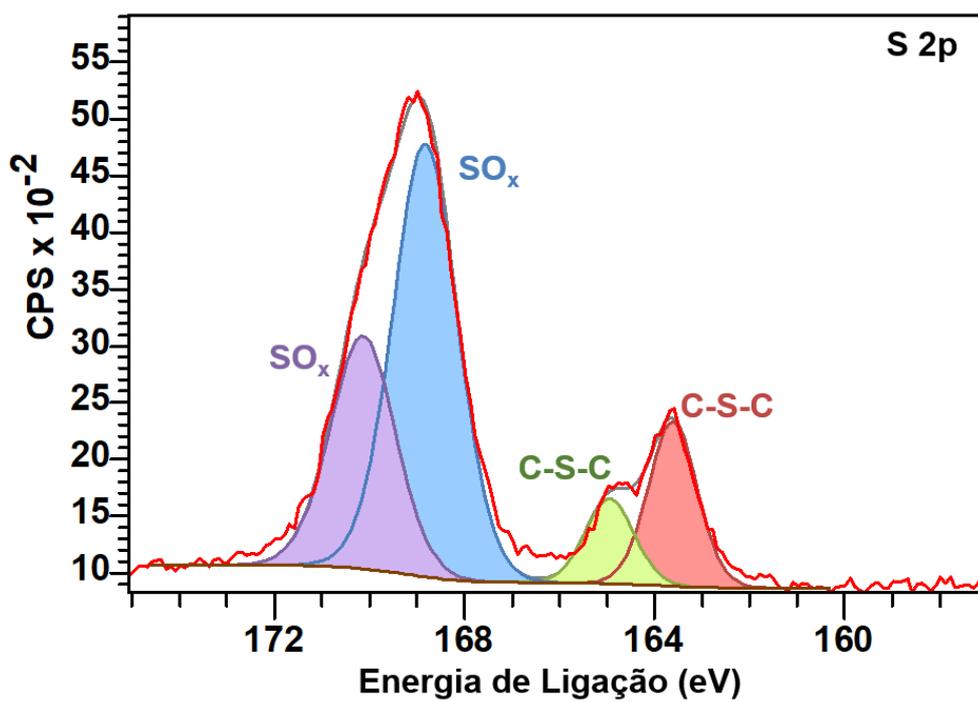
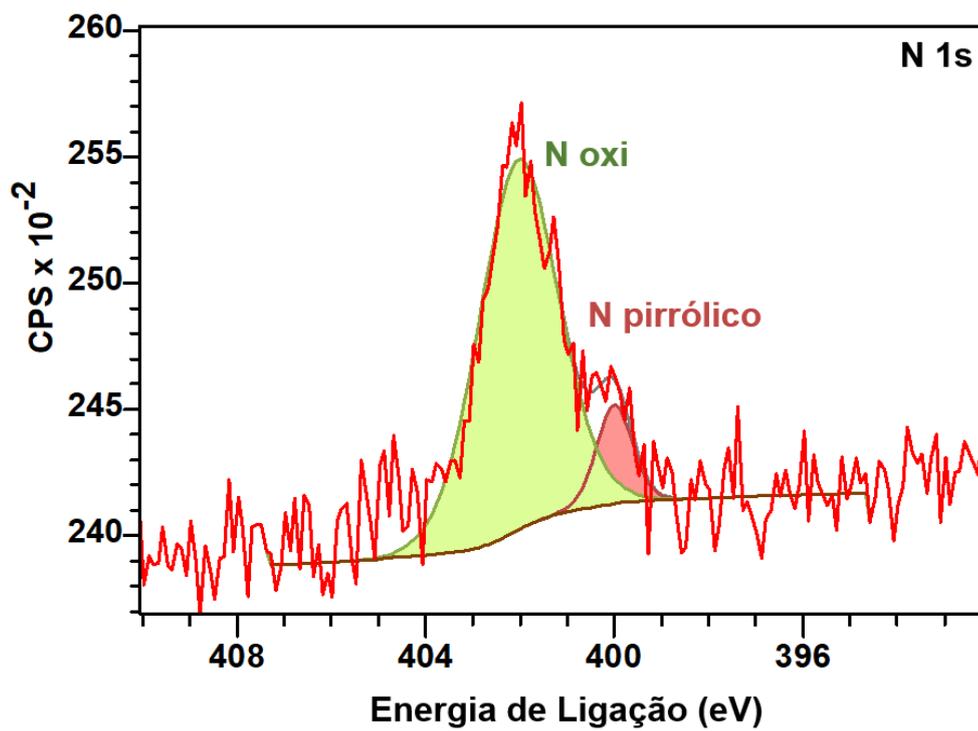
**Análise Elementar****Tabela A3.** Dados referentes a análise elementar das amostras em 0, 1, 15, 30 e 60 min de tratamento por plasma.

<b>Tempo (min)</b>					<b>Média</b>	<b>Desv. P.</b>	<b>Média</b>	<b>Desv. P.</b>	<b>Média</b>	<b>Desv. P.</b>	<b>Média calc.</b>
	<b>% C</b>	<b>% H</b>	<b>% N</b>	<b>% O (calc)</b>	<b>%N</b>	<b>% C</b>	<b>% C</b>	<b>%H</b>	<b>%H</b>	<b>%O</b>	
0	99,41	0,28	0,35	-0,04	0,18	0,25	99,45	0,05	0,47	0,26	-0,08
	99,48	0,65	0,00	-0,13							
1	95,07	0,07	0,55	4,31	0,37	0,26	94,67	0,57	0,13	0,08	4,84
	94,27	0,18	0,18	5,37							
15	89,67	0,97	0,33	9,03	0,55	0,31	87,41	3,20	0,87	0,14	11,18
	85,14	0,77	0,77	13,32							
30	85,79	0,71	0,79	12,71	0,67	0,17	86,38	0,83	0,79	0,11	12,17
	86,96	0,86	0,55	11,63							
60	85,40	0,46	0,55	13,59	1,06	0,71	85,76	0,51	0,36	0,15	12,83
	86,12	0,25	1,56	12,07							

### XPS – Espectros NTP15

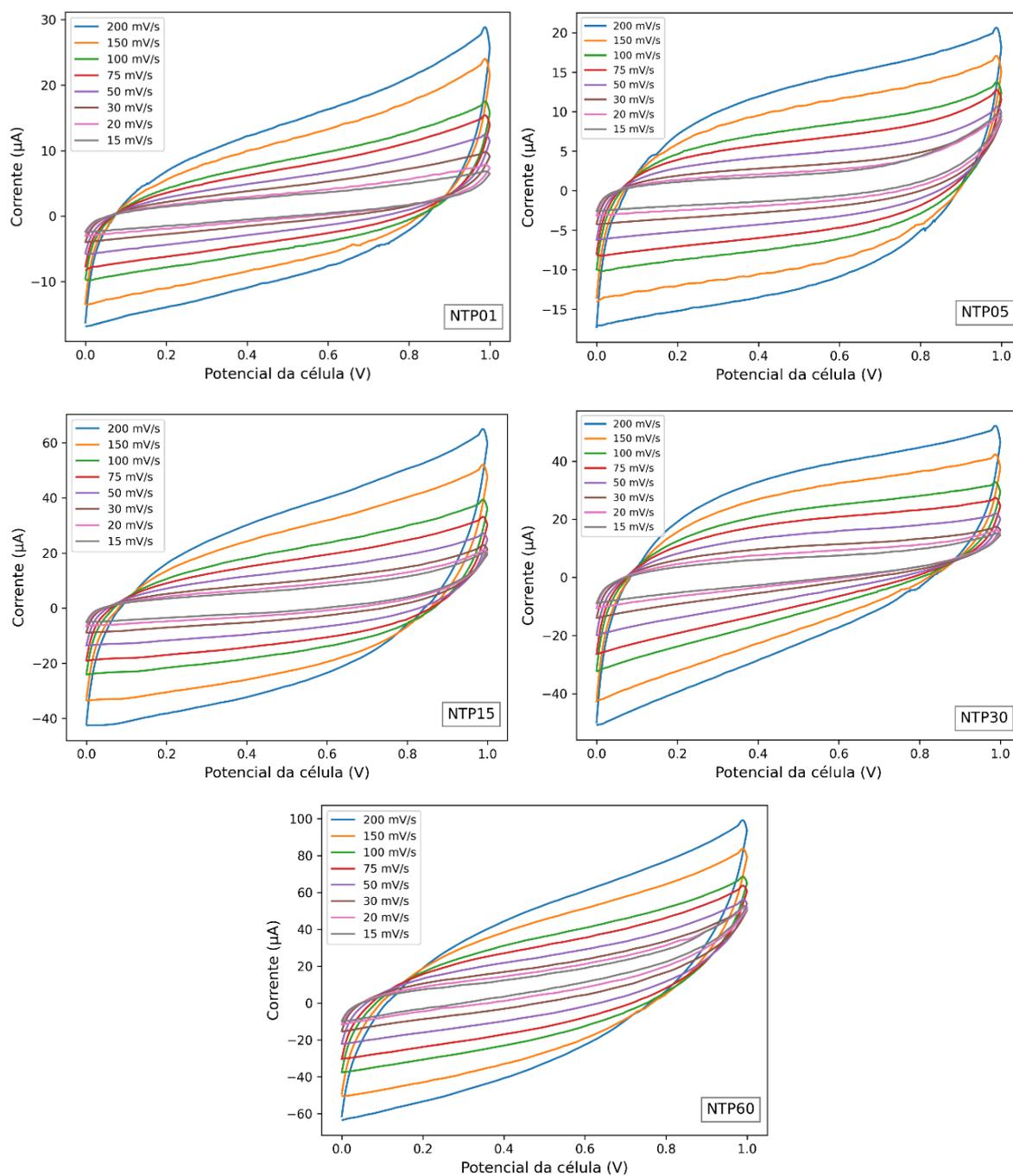
Figura A2. Espectros e deconvoluções de XPS de Survey, C 1s, O 1s, N 1s e S 2p para a amostra NTP15.





### Voltametria cíclica

**Figura A3.** Voltamogramas individuais para GE, NTP01, NTP05, NTP15, NTP30 e NTP60.

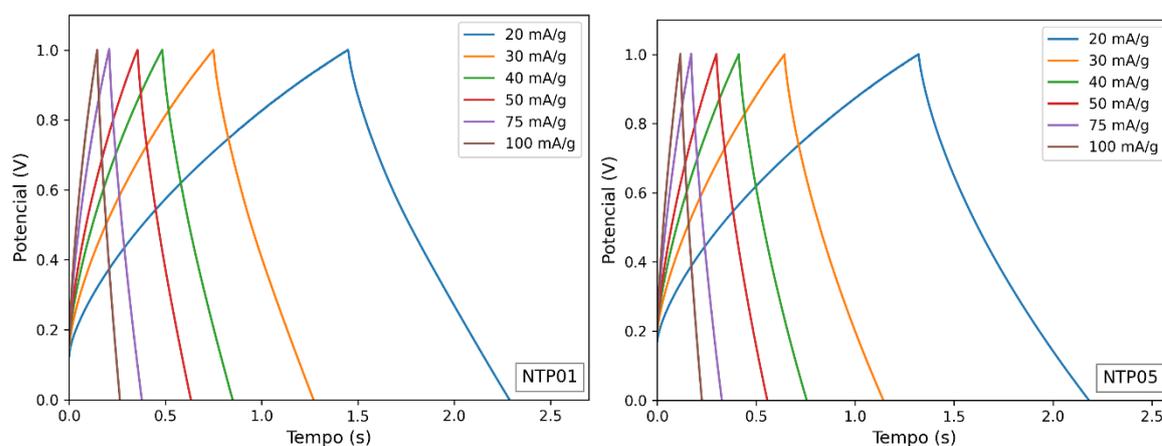


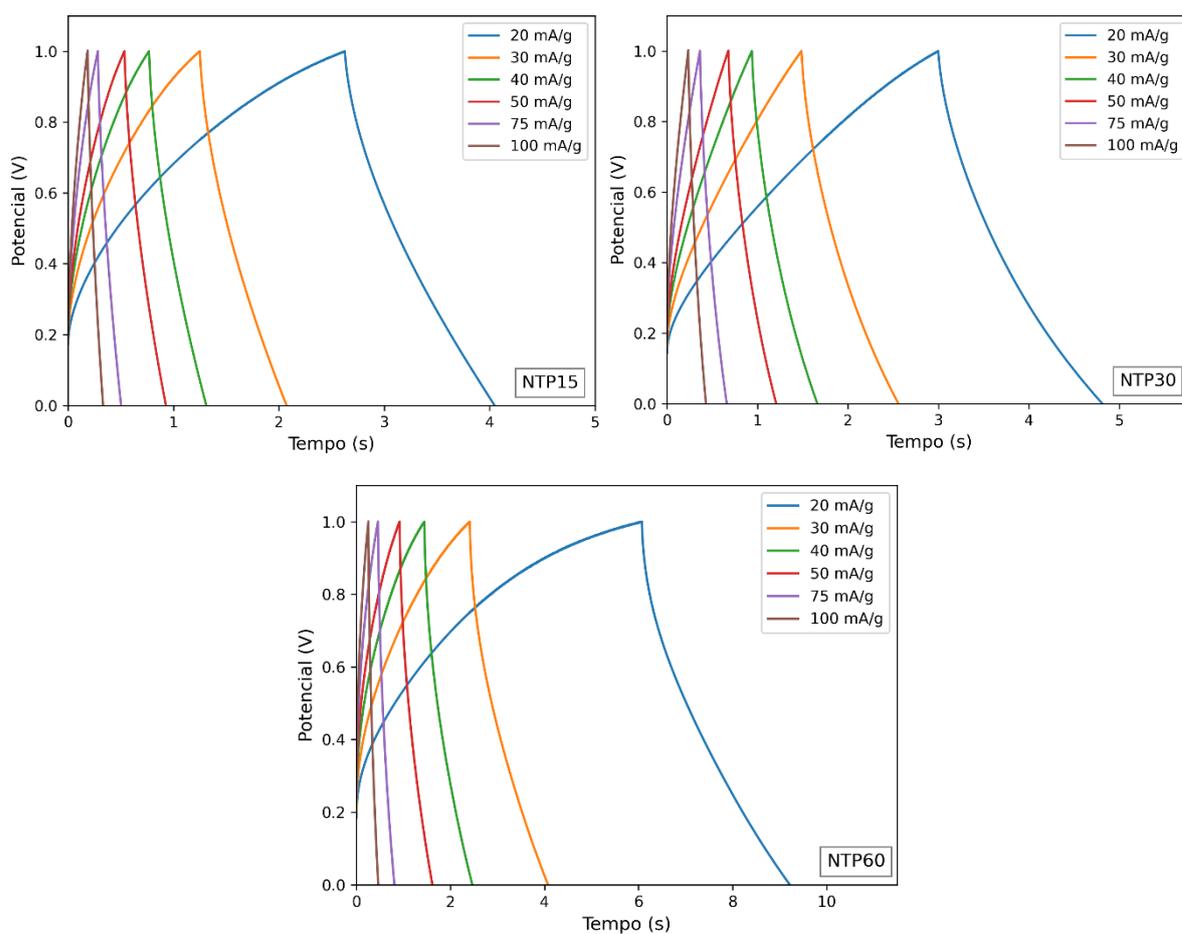
**Tabela A4.** Valores calculados para a capacitância específica ( $C_s$ ) a partir de voltametria cíclica (CV).

Vm (mV/s)	GE	NTP01	NTP05	NTP15	NTP30	NTP60
	$C_s$ (mF/g)					
200	38,9	65,3	67,2	166,3	158,8	215,3
150	40,8	69,2	71,7	180,4	170,8	243,2
100	44,9	75,0	78,8	200,0	192,5	278,7
75	48,6	81,1	100,0	215,0	208,3	307,2
50	53,8	89,3	92,3	235,0	228,8	335,3
30	63,6	103,1	102,1	250,0	254,2	357,7
20	76,5	98,4	112,2	276,9	281,3	360,3
15	92,9	121,3	121,7	287,9	296,3	331,7

### Carga e descarga

**Figura A4.** Curvas de GCD das amostras de NTP01, NTP05, NTP15, NTP30 e NTP60 em densidades de corrente de 20 a 100 mA/g.





**Tabela A5.** Valores calculados para a capacitância específica ( $C_s$ ) a partir de curvas de carga e descarga galvanostáticas (GCD).

J (mA/g)	$C_s$ (mF/g)					
	GE	NTP01	NTP05	NTP15	NTP30	NTP60
20	58,83	73,35	76,02	129,49	165,87	300,19
30	56,17	67,85	65,61	112,26	146,72	241,84
40	53,77	63,08	59,67	98,33	132,00	197,80
50	52,01	59,65	55,59	88,48	120,21	168,36
75	50,25	54,14	49,91	73,43	100,07	124,06
100	46,44	50,41	46,13	64,59	86,95	99,21