



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

KARINA DANIELE MANNRICH

Funcionalização de grafite via plasma frio para aplicações em supercapacitores.

Florianópolis
2026

Karina Daniele Mannrich

Funcionalização de grafite via plasma frio para aplicações em supercapacitores.

Tese submetida ao Programa de Pós-Graduação
em Química da Universidade Federal de Santa
Catarina como requisito final para obtenção do
Título de Doutora em Química
Orientador: Prof. Dr. Nito Angelo Debacher

Florianópolis
2026

Mannrich, Karina Daniele

Funcionalização de grafite via plasma frio para aplicações em supercapacitores / Karina Daniele Mannrich ; orientadora, Nito Angelo Debacher, 2026.

105 p.

Tese (doutorado) - Universidade Federal de Santa Catarina, Centro de Ciências Físicas e Matemáticas, Programa de Pós-Graduação em Química, Florianópolis, 2026.

Inclui referências.

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

Karina Daniele Mannrich

Funcionalização de grafite via plasma frio para aplicações em supercapacitores.

O presente Trabalho em nível de doutorado foi avaliado e aprovado, em 10 de outubro de 2025, pela banca examinadora composta pelos seguintes membros:

Prof. Dr. Carlos Alberto Policiano Almeida
Unicentro – Guarapuava

Prof. Dr. Thiago Goncalves
Universidade Federal de Santa Catarina

Prof. Dr. Luís Henrique da Silveira Lacerda
Universidade Federal de Santa Catarina

Prof. Dr. Péricles Inácio Khalaf
Universidade Técnica Federal do Paraná – Pato Branco

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



Documento assinado digitalmente
Adriana Passarella Gerola
Data: 06/01/2026 19:04:46-0300
CPF: ***.536.269-**
Verifique as assinaturas em <https://v.ufsc.br>

Profa. Dra. Adriana Passarella Gerola
Coordenação do Programa de Pós-Graduação



Documento assinado digitalmente
Nito Angelo Debacher
Data: 06/01/2026 18:57:31-0300
CPF: ***.522.939-**
Verifique as assinaturas em <https://v.ufsc.br>

Prof. Dr. Nito Angelo Debacher
Orientador
Universidade Federal de Santa Catarina

Florianópolis, 2026

Agradecimentos

Primeiramente eu gostaria de agradecer ao Henrique, que me acolheu em um momento extremamente difícil na minha vida e fez com que eu pudesse contemplar a chance de terminar esse doutorado.

Gostaria de agradecer também aos meus pais, que no final do meu doutorado se fizeram presentes e me ajudaram da forma que eles podiam para que essa tese fosse possível, vibrando comigo com as minhas conquistas.

Aos meus irmãos, Camila e Nicolas, que também vibraram comigo as conquistas que foram acontecendo aos poucos durante todo esse período. A Camila por me ajudar em um dos períodos mais difíceis da minha vida.

É necessário e importante um grande agradecimento ao meu orientador, prof. Dr. Nito Angelo Debacher por não desistir de mim como aluna, mesmo quando eu não acreditava mais que seria possível o término dessa etapa acadêmica.

Agradeço em especial as professoras Susana Sério e S. Pessanha da Universidade Nova de Lisboa, FCT-UNL e aos professores, A. M. Ferraria e A.M.B. Rego do Instituto Superior Técnico, Universidade de Lisboa pela recepção e por toda a ajuda e suporte que foram essenciais durante os meses do doutorado sanduíche em Portugal.

Gostaria de agradecer a todas as pessoas que fizeram parte do meu doutorado sanduíche contribuindo de alguma forma para que a experiência fosse proveitosa, mesmo sem conseguir alcançar todos os objetivos propostos, considero que trabalhar em outra universidade foi algo proveitoso e que me fez crescer bastante como pessoa e cientista. Lisboa e a Costa da Caparica tem um espaço especial no meu coração.

Agradeço a professora C. L. Jost e ao Dr. C. R Vanoni, Dpto de Química UFSC pela contribuição nas medidas de condutância e discussão do trabalho.

Também agradeço as agências de fomento FAPESC e a CAPES pelo auxílio financeiro com as bolsas de estudo: bolsa de doutorado e pela bolsa de doutorado sanduíche do programa Capes-PRINT respectivamente agradeço também a UFSC e ao FCT – UNL pelo espaço físico disponibilizado.

Quero agradecer também as amigas de laboratório e da vida, Drielle, Anna e Lila por todos os incentivos, todas as conversas e todo aprendizado que compartilhamos.

Gostaria de agradecer a toda equipe do CAPS II da Palhoça que me acolheu num momento extremamente difícil e que sempre me tratou com muita humanidade e respeito, principalmente a

Dra. Ana Brunello e a psicóloga Juliana e a toda equipe do CAPS II de Blumenau pela continuação do meu tratamento que foi de extrema importância para a conclusão dessa tese.

A todos os amigos que de alguma forma fizeram parte desse momento, se interessando pelo meu trabalho de tese e me incentivando a continuar um sonho que por vezes eu dei como perdido.

Gostaria de agradecer aos meus amigos, Monika e Kurt Plagge por terem acreditado em mim e por me ajudarem tanto, mesmo com uma perda tão grande que compartilhamos.

Gostaria de agradecer ao Alexander, meu amor que me deixou, que me ensinou tanto e acreditou muito em mim durante todo o período que compartilhamos e que deixou uma grande ferida não só em mim como em todas as pessoas que tiveram o prazer de te conhecer, te dedico esse trabalho.

Resumo

Materiais a base de carbono modificados são de grande interesse no estudo da obtenção de estruturas para supercapacitores do tipo EDLC, que são supercapacitores que funcionam a base de interações eletrostáticas e não de reações químicas. Nesse trabalho, dois tipos de grafite foram submetidos a tratamento por plasma não térmico de nitrogênio em meio líquido para a funcionalização das matrizes de carbono para posterior utilização como supercapacitores dupla camada elétrica. Os materiais obtidos com as funcionalizações NTP assim como as estruturas não modificadas foram caracterizados por microscopias eletrônicas (MEV e TEM), DRX, FTIR, XPS e voltametria cíclica. Os materiais tratados provenientes de grafite expandido mantiveram as características gráficas e mostraram boa inserção de grupos oxigenados, houve um aumento nas ligações sp^3 dos materiais que foram testados como supercapacitores e mostraram-se bastante promissores pois tiveram a elevação na capacitância e densidade de energia. Já o grafite produzido a partir da decomposição de gás natural veicular também foi tratado por plasma não térmico e mostraram-se muito propensos a funcionalização e ganho em ligações sp_3 , o caráter amorfo foi observado nas amostras tratadas que tiveram aumento significativo na capacitância e densidade de energia, mostrando que ambos os materiais utilizados no trabalho apresentaram melhora em relação a capacidade de armazenamento de energia.

Palavras chave: grafite; plasma frio; supercapacitores.

Abstract

Modified carbon-based materials are of great interest in the study of obtaining structures for EDLC supercapacitors, which operate based on electrostatic interactions rather than chemical reactions. In this work, two types of graphite are subjected to nitrogen non-thermal plasma treatment to functionalize the carbon matrices for later use as double layer capacitors supercapacitors. The materials obtained with NTP functionalization, as well as the pure structures, were characterized by electron microscopy (SEM and TEM), XRD, FTIR, XPS, and cyclic voltammetry. The treated materials from expanded graphite maintained their graphitic characteristics and showed good insertion of oxygenated groups. There was an increase in sp^3 bonds in the materials tested as supercapacitors, and they showed great promise due to increased capacitance and energy density. The materials treated with graphite produced from the decomposition of natural gas vehicle were also treated by non-thermal plasma and were very prone to functionalization and gain in sp^3 bonds. The amorphous character was observed in the treated samples, which had a significant increase in capacitance and energy density, showing that both materials used in the work showed improvement in relation to energy storage capacity.

Keywords: graphite; non-thermal plasma; supercapacitors

Lista de Figuras

Figura 1. Alótropos de carbono (a) grafite, (b) diamante, (c) fulereno, (d) nanotubo de carbono de parede simples, (e) nanotubos de carbono de parede múltipla, (f) grafeno.	20
Figura 2. Alótropos de carbono de acordo com a hibridização.	21
Figura 3. Estrutura cristalina do grafite, forma hexagonal com sequência de camadas ABAB.	24
Figura 4. Estruturas de grafeno e óxido de grafeno: (A) diferentes alótropos derivados de grafeno, da esquerda para a direita, fulereno, nanotubo de carbono e grafite (B) óxido de grafeno (C) óxido de grafeno reduzido.	26
Figura 5. Método de produção de óxido de grafeno reduzido a partir da oxidação do grafite.	28
Figura 6. Origem da reatividade química do grafeno, (A) reatividade proveniente do sistema de ligações π deslocalizado, (B) bordas zigzag e do tipo cadeira, (C) vacância na estrutura e (D) orbitais pz aparentes devido a desconformação da estrutura.	29
Figura 7. Exemplos de plasma, a esquerda corona solar (plasma térmico) e a direita aurora boreal (plasma frio).	30
Figura 8 . Geometrias de reator. Esquemática configuração de reator e eletrodo: (A) ponta – plano fase líquida reator corona; (B) ponta-plano com air gap fase líquida reator corona; (C) única ponta-plano reator descarga glow; (D) plano-plano reator descarga glow; (E) múltiplo ponta-plano reator descarga glow. Fonte: Adaptado de LOCKE et al, 2006.	34
Figura 9. Gráfico de tensão versus corrente para descargas em pressão atmosférica do tipo de ponta-ponta/plano.	35
Figura 10. Mecanismo de funcionamento de supercapacitores do tipo EDLC, Pseudocapacitores e supercapacitores híbridos.	39
Figura 11. Curvas VC e GCD representativas são mostradas para: (a, b) comportamento típico de baterias e supercapacitores; (c, d) materiais EDLC; (e, f) materiais pseudocapacitivos exibindo reações redox de superfície, intercalação iônica ou uma combinação de ambas; (g, h) materiais faradaicos caracterizados por atividade redox dominante ou mecanismos de armazenamento de carga semelhantes aos de baterias.	40
Figura 12. Desenho esquemático do sistema de plasma frio (A), onde: (1) Cilindro de gás; (2) rotâmetro; (3) entrada de gás; (4) eletrodo inferior; (5) tampa de teflon inferior; (6) tampa de teflon superior; (7) eletrodo superior; (8) bolhas de gás/agitação desolução; (9) meio líquido; (10) descarga de plasma; (11) camisa dupla; (12) banho termostatizado; (13) entrada de água do banho termostatizado; (14) saída de água do banho termostatizado; (15) transformador de alta tensão; (16)	

saída de gás; (17) entrada com tampa de teflon para o reator. (B) Desenho esquemático do sistema de plasma frio que permite melhor visualização do sistema. Em (C), uma foto do reator com EG na interface ar-líquido com o plasma ligado já interagindo com a amostra.	45
Figura 13. Espectro de emissão óptica (OES) de espécies de nitrogênio e oxigênio produzidas por NTP as frequências aplicadas (60, 100, 200, 300 e 500 Hz).	48
Figura 14. Análise de infravermelho para as EG, EGW e EGN.	55
Figura 15. Micrografia de MEV para as amostras (A e B) EG, (C e D) EGW e (E e F) EGN	56
Figura 16. Micrografia de MET para as amostras (A e B) EG, (C e D) EGW e (E e F) EGN.	58
Figura 17. Difração de raios X para EG, EGW e EGN.	60
Figura 18. Espectro de Raman para EG, EGW e EGN.	63
Figura 19. Espectro de XPS para EG, EGW e EGN.	64
Figura 20. Detalhamento das regiões analisadas no XPS: (a) Região C 1s para todas as amostras: EG (preto), EGW (azul) and EGN (amarelo); (b) região C 1s de EG (o plot representa todas as amostras); (c) C KLL primeira derivada e parâmetros D para EG; (d) regiões O 1s para todas as amostras (mesmas cores que as apresentadas para C 1s).	66
Figura 21. Voltamogramas cíclicos em taxas de varredura de: (a) 10, (b) 25, (c) 50, (d) 75, (e) 100, (f) 125, (g) 150 and (h) 175 mV s ⁻¹ para as amostras: (a) GCE/EG, (b) GCE/EGW and (c) GCE/EGWN em Na ₂ SO ₄ 1. mol L ⁻¹	69
Figura 22. Gráficos para A vs. u das amostras: (a) GCE/EG, (b) GCE/EGW and (c) GCE/EGN.	70
Figura 23. Valores de <i>b</i> para 0.1, 0.3, 0.5, 0.7 and 0.9 V (A-F) em varreduras anódicas e catódicas para GCE/EG (a e b) , GCE/EGW (c e d) e GCE/EGN (e e f) usando a forma <i>log</i> da Eq. (5). Nos gráficos g-i são apresentados os valores de <i>b</i> encontrados para os sistemas.	72
Figura 24. Modelo de funcionalização de EG.	74
Figura 25. Análise de infravermelho para CG, CGW e CGN.	76
Figura 26. Micrografia de MEV para (A e B) CG, (C e D) CGW e (E e F) CGN.	77
Figura 27. Micrografia de MET para (A e B) CG, (C e D) CGW e (E e F) CGN	79
Figura 28. Análise de Difração de Raios X para CG, CGW e CGN	82
Figura 29. Espectro de Raman para CG, CGW e CGN.	83
Figura 30. Espectro de XPS	84
Figura 31. XPS da área C1s para CG, CGN e CGW	86
Figura 32. Gráfico da área de C1 para CGN com deconvolução.	87
Figura 33. XPS da área O1s com deconvolução para CG (A), CGW (B) e CGN (C)	88
Figura 34. Voltamograma cíclico para as amostras (A) CG, (B) CGW e (C) CGN.	89

Figura 35. Plot linear da equação 3 para (a) CG, (b) CGW e (c) CGN para as medidas de VC.	91
Figura 36. Valores de b para 0.1, 0.3, 0.5, 0.7 e 0.9 V em varreduras anódicas e catódicas para GCE/CG (a e b), GCE/CGW (c e d) e GCE/CGN (e e f) usando a forma <i>log</i> da Eq. (5).	92
Figura 37. Gráficos dos valores de b para CG (a), CGW (b) e CGN (c) em varredura anódica e varredura catódica.	93

Lista de Tabelas

Tabela 1. Alótropos de carbono, disponibilidade, propriedades e aplicações (adaptado de Falcão 2007)	22
Tabela 2. Parâmetros utilizados nos experimentos NTP	45
Tabela 3. Dados calculados de DRX	61
Tabela 4. Concentração atômica (%) e razão atômica.	64
Tabela 5. Energias de ligação corrigidas (± 0.1 eV) e concentrações atômicas (%) [], e correspondente ligação [Beamson, 1992]. D parameters.	67
Tabela 6. Valores de C_p e C_{pa} calculados para diversas taxas de varredura para EG, EGW e EGN... ..	71
Tabela 7. Distância interlamelar e tamanho dos cristalitos para GCB, GCBW e GCBN.	81
Tabela 8. Porcentagens atômicas e O/C diferença	85
Tabela 9. Valores de C_p e C_{pa} calculados para diversas taxas de varredura para CG, CGW e CGN. .	90

Lista de Abreviações

- NTP:** plasma não térmico
- SC:** supercapacitores
- EDLC:** capacitores de dupla camada elétrica
- EG:** Grafite expandido
- EGW:** grafite expandido tratado em água
- EGN:** grafite expandido tratado em ácido nítrico
- CG:** carbono grafítico
- CGW:** carbono grafítico tratado em água
- CGN:** carbono grafítico tratado em ácido nítrico
- DBD:** descarga de barreira dielétrica
- FTIR:** infravermelho com transformada de fourrier
- DRX:** difração de raios X
- VC:** voltametria cíclica
- MEV:** microscopia eletrônica de varredura
- MET:** microscopia eletrônica de transmissão

SUMÁRIO

1. Introdução	17
2. Fundamentação teórica	19
2.1 Carbono	19
2.1 Grafite	23
2.2 Grafeno	25
2.2.1 Métodos de produção de grafeno	27
2.3 Plasma	30
2.3.1 Plasma frio	31
2.3.2 Geometria do reator	33
2.3.3 Descargas elétricas e descarga Faísca	34
2.3.4. Funcionalizações promovidas por plasma frio	36
2.3.5 Tratamento de grafite por plasma frio	37
2.4 Supercapacitores	37
2.4.1 Supercapacitores do tipo EDLC	41
2.4.2 Materiais de carbono como SC do tipo EDLC	41
3. Objetivos	43
3.1 Objetivo geral	43
3.2 Objetivos específicos	43
4. Metodologia	44
4.1 Soluções e Reagentes	44
4.2 Equipamentos	44
4.2.1 Sistema de plasma frio	44
4.3 Funcionalização de grafite em reator de plasma frio em meio aquoso	46
4.4 Métodos de caracterização	46
4.4.1 Identificação de espécies reativas – OES	47
4.4.2 Microscopia eletrônica de varredura e Microscopia eletrônica de transmissão (MEV, MET) ..	49
4.4.3 Raman	50
4.4.4 Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)	50
4.4.5 Difração de raios X (DRX)	50
4.4.6 Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios-X (XPS)	51
4.4.7 Voltametria Cíclica (VC)	52

4.4.7.1 Preparação dos eletrodos de trabalho.....	53
4.4.7.2 Medidas eletroquímicas.....	53
5. Resultados	54
6. Caracterização da grafite expandida	54
6.1 Análise de infravermelho	54
6.2 Microscopia eletrônica de varredura	55
6.3 Microscopia eletrônica de transmissão	57
6.4 Difração de raios X	60
6.5 Raman	61
6.6 Espectroscopia de fotoelétrons excitados por Raios X	63
6.7 Voltametria cíclica	68
6.8 Modelo de funcionalização das amostras.....	74
7. Caracterização do Carbono grafítico	75
7.1 Análise de Infravermelho com transformada de fourrier	75
7.2 Microscopia eletrônica de varredura	76
7.3 Microscopia eletrônica de transmissão	79
7.4 Difração de Raios X.....	81
7.5 Raman	82
7.6 Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X	84
7.7 Voltametria cíclica	88
8. Conclusão	94
9. Perspectivas futuras	97
10. Referências	98

Essa tese deu origem a seguinte publicação:

Applied Surface Science 713 (2025) 164184

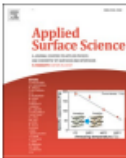


ELSEVIER

Contents lists available at ScienceDirect

Applied Surface Science

journal homepage: www.elsevier.com/locate/apsusc



Full Length Article

Expanded graphite functionalized by non-thermal plasma in aqueous medium applied to improve carbon-based supercapacitors

K.D. Mannrich^a, C.R. Vanoni^b, A.M. Ferraria^d, A.M.B. Rego^d, S. Pessanha^c, S. Sérgio^c, C.L. Jost^b, N.A. Debacher^{a,*}

^a Federal University of Santa Catarina, Chemistry Department, Florianópolis Brazil, Brazil
^b Ampere Laboratório de Plataformas Eletroquímicas, Chemistry Department, Federal University of Santa Catarina 88040-900 Florianópolis, Santa Catarina, Brazil
^c Laboratory for Instrumentation, Biomedical Engineering and Radiation Physics (LIBPhys-UNL), Associated Laboratory in Translation and Innovation Towards Global Health (LA-REAL), NOVA School of Science and Technology, NOVA University of Lisbon, Campus FCT-UNL, 2829-516 Caparica, Portugal
^d BSIRG, Institute for Bioengineering and Biosciences (iBB), Departamento de Engenharia Química (DEQ), Instituto Superior Técnico, Universidade de Lisboa, Av. Rovisco Pais, 1049-001 Lisboa, Portugal

ARTICLE INFO

Keywords:
Supercapacitors
Carbon materials
Non-thermal plasma
Functionalization

ABSTRACT

Supercapacitors are the next generation of energy storage, bringing high performance and different mechanisms of action. One of the types of supercapacitors are the electric double layer capacitor (EDLC), which can be obtained in carbon materials with some degree of functionalization. One of the different methods of functionalization of hydrophobic carbon-based materials, such as graphite, graphene and nanotubes, is the non-thermal plasma technique. The functionalization occurs based on the interaction of the species produced by plasma with the carbon surface. In aqueous media, hydroxyl radicals are formed in addition to the ionized species from the plasma working gas. These species can be simultaneously inserted in the carbon lattice increasing hydrophilicity with relatively low energy consumption. In this study, expanded graphite (EG) was exposed to non-thermal plasma (NTP) in aqueous media (EGW) and in a 0.1 M nitric acidic media (EGN). Morphological and structural analyses were performed to characterize the samples and subsequently, electrochemical characterization for supercapacitor electrode application was carried out. The Raman analysis showed that EGW have the higher I_D/I_G and the lowest I_{2D}/I_G showing that there is an increase of sp³ carbon and an increasing thickness as for EGN. The XPS revealed that EGW has more oxygen content than EG, still maintaining a high degree of graphitization, and with the cyclic voltammetry it was possible to determinate that EGW has the higher specific capacitance, namely an increase of 15%. This result shows that the plasma treatment in aqueous medium is the more efficient for functionalization.

1. Introdução

O crescimento populacional e a crescente produção industrial vem sendo fatores chave na crescente demanda por novas fontes de energia. Atualmente os combustíveis fósseis ocupam uma grande parcela das fontes de energia utilizadas mundialmente, o que é prejudicial ao meio ambiente, aumentando a emissão de gases do efeito estufa. A criação e aprimoramento de tecnologias em armazenamento de energia vem sendo cruciais para a mitigação dos problemas causados por combustíveis fósseis.

Dessa forma, a pesquisa por novos materiais que supram as necessidades da sociedade atual vem ganhando espaço em busca de novas tecnologias que apresentem propriedades superiores, como as encontradas em supercapacitores. Nos supercapacitores verifica-se características superiores em relação a outros dispositivos com a mesma finalidade em relação a tamanho, condutividade, ciclos de carga e descarga, densidade energética dentre outras características que são importantes para materiais que visem o armazenamento de energia.

Com o desenvolvimento das pesquisas a fim de suprir o mercado com novas metodologias para produzir supercapacitores os materiais de carbono, especialmente com a modificação e funcionalização de estruturas como grafites, grafeno e nanotubos de carbono, são de especial interesse pois podem resultar em supercapacitores de dupla camada energética, que são dispositivos que atuam por interações eletrostáticas e não por reações químicas como no caso das baterias.

Tendo em vista a busca por novas tecnologias para a produção de materiais com propriedades diferenciadas como óxidos de grafite e óxidos de grafeno para a aplicação em supercapacitores a utilização do plasma para a oxidação/funcionalização do grafite se mostra promissora, sendo uma tecnologia verde, sem a utilização de catalisadores metálicos e solventes tóxicos, com custo relativamente baixo quando comparado a outras técnicas empregadas para a mesma finalidade.

O plasma apresenta resultados interessantes tratando-se de modificações estruturais e funcionalização, conforme verifica-se nos trabalhos de Cottet, 2015 e Mannrich, 2018, que é possível a modificação de negro de carbono por plasma, formando nanotubos de carbono. Essa modificação somente é possível pela funcionalização das estruturas, que proporciona a reorganização do material. Dessa forma, o plasma é um candidato para a funcionalização de estruturas de grafite para a geração de óxido de grafite que pode ser esfoliado a óxido de grafeno e reduzido a grafeno, ou também chamado de óxido de grafeno reduzido, além de poderem ser testados como supercapacitores devido as propriedades adquiridas quando submetidos a tratamento de plasma.

Dessa forma, é possível a partir utilizar materiais como a grafite e o grafeno oxidados para geração de supercapacitores com baixo custo de produção e que podem ter diversas finalidades, além do armazenamento de energia.

2. Fundamentação teórica

2.1 Carbono

O carbono (símbolo C, número atômico 6) é classificado na tabela periódica como não metal do grupo 14, também conhecido como a família do carbono. O carbono é fundamental na formação de compostos orgânicos, sendo caracterizado por ser tetravalente, capaz de formar quatro ligações covalentes com outros átomos. (HAYNES et al, 2014; WISSLER, 2006). O carbono apresenta uma densidade que depende de sua modificação cristalina, ponto de fusão $> 3550\text{ }^{\circ}\text{C}$ e ponto de ebulição $4827\text{ }^{\circ}\text{C}$ (WISSLER, 2006).

O carbono é o quarto elemento mais abundante no sistema solar, está presente no Sol e em outras estrelas formados por escombros de alguma antiga supernova, é formado por fusão nuclear em estrelas maiores. É encontrado em quase todas as formas de vida conhecidas e é considerado o ingrediente básico para a formação de todas as moléculas orgânicas que constituem o corpo humano e outros sistemas biológicos.

O carbono possui uma grande diversidade de composições, estruturas e funcionalidades em moléculas orgânicas (YI et al, 2022). Além de possuir a habilidade de ligar-se a quase todos os elementos da tabela periódica e possuir uma grande variedade de formas alotrópicas devido a seus estados de hibridização (sp , sp^2 e sp^3) (PENG et al, 2014).

O carbono é um elemento que forma fortes ligações em cadeias que são completadas com hidrogênio, conhecidas como hidrocarbonetos. Hidrocarbonetos são formas de ocorrência natural do carbono, extraídos como combustíveis fósseis (carvão, óleo e gás natural). Uma fração menor, mas também importante utiliza esse carbono na produção de polímeros, fibras, tintas, solventes e plásticos. Carbonos impuros como formas de carvão também são utilizados na fundição de metais que tem grande importância nas indústrias de aço (HAYNES et al, 2014).

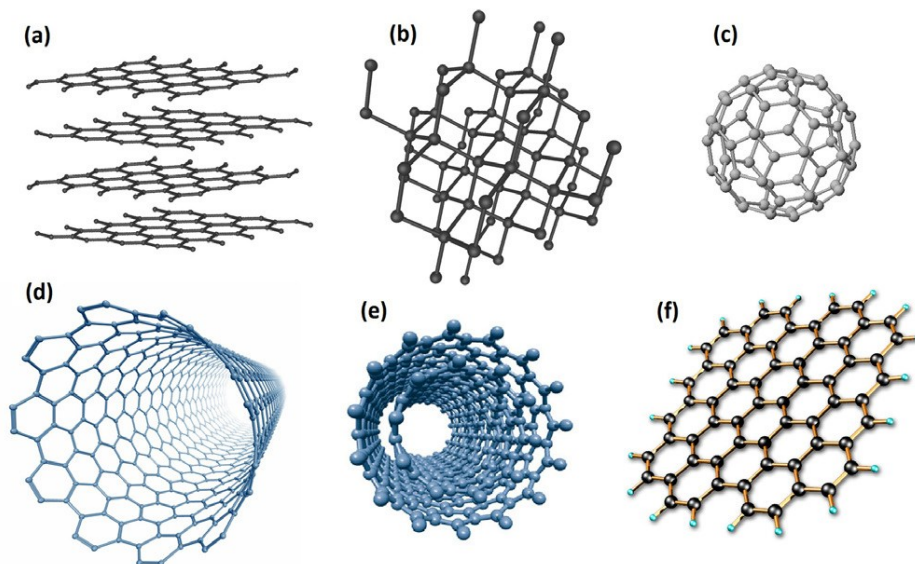
As variedades alotrópicas do carbono, presentes na Figura 1 representações de suas estruturas e na Figura 2 a representação de hibridização, possuem uma relação estrutura-atividade bem distintas umas das outras, e geram uma grande diversidade de estruturas cristalinas e moleculares. Na Tabela 1 é sumarizado estruturas do carbono com suas determinadas características, disponibilidade e aplicação (Falcão et al, 2007; PENG, 2014).

O carbono também é encontrado na natureza como grafite, Figura 1 (a) que pode ser utilizado em lápis, revestimentos de fornos, em motores elétricos e diversas outras áreas. Fibras de carbono por ser um material muito leve e resistente são usadas para aviões, foguetes, varas de pesca dentre

muitos outros materiais. Os diamantes, Figura 1 (b) possui aplicação como brocas de furadeiras para rochas e filmes de diamantes possui também aplicação em protetores de superfícies como em lâminas de barbear (HAYNES et al, 2014).

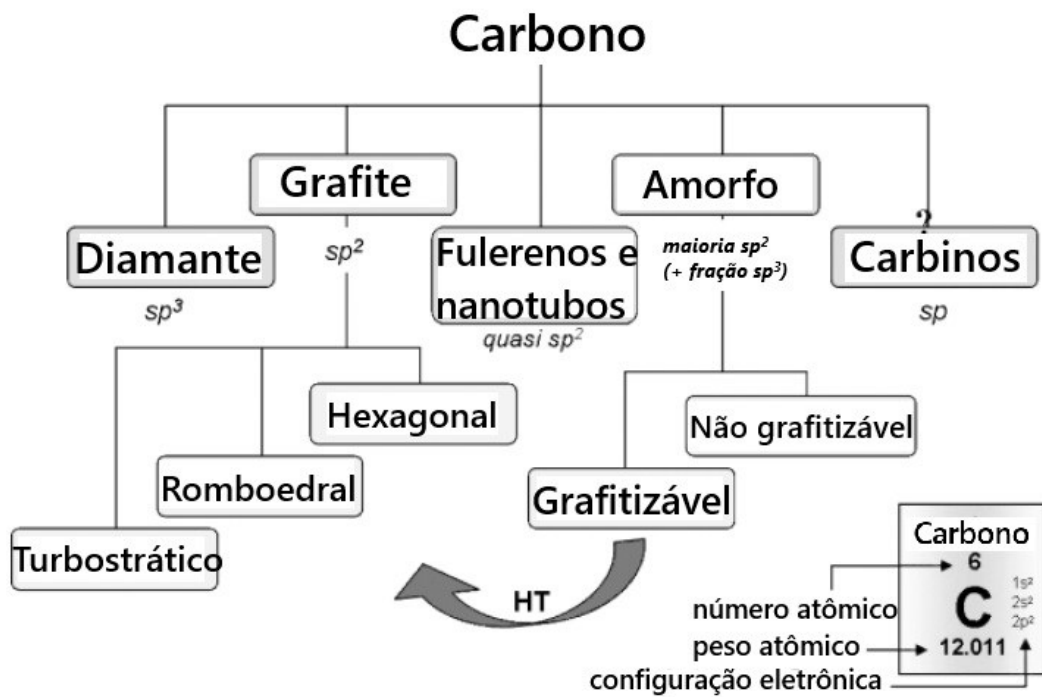
Outras formas muito importantes do carbono que tem revolucionado a indústria são os nanomateriais de carbono, como grafeno (Figura 1 (f)), fulerenos (Figura 1 (c)) e nanotubos de carbono de parede simples e nanotubos de carbono de parede múltipla (Figuras 1 (d) e respectivamente)) esses nanomateriais são bastante utilizados nas indústrias de desenvolvimento de hardwares e eletrônicos e são estruturas muito utilizadas para o avanço da nanotecnologia em geral. (HAYNES, 2014).

Figura 1. Alótropos de carbono (a) grafite, (b) diamante, (c) fulereno, (d) nanotubo de carbono de parede simples, (e) nanotubos de carbono de parede múltipla, (f) grafeno.



Fonte: ZARBIN et al, 2013.

Figura 2. Alótropos de carbono de acordo com a hibridização.



Fonte: adaptado de FALCÃO et al, 2007

Tabela 1. Alótropos de carbono, disponibilidade, propriedades e aplicações.

Substância	Disponibilidade	Propriedades	Aplicações
Diamante	Ocorrência natural, produção artificial bem estabelecida e disponível comercialmente	Dureza, amplo <i>bandgap</i> , condutividade térmica	Abrasivos e joias
Grafite	Ocorrência natural, produção artificial bem estabelecida e disponível comercialmente	Anisotropia eletrônica, condutividade, lubrificabilidade	Lubrificantes, componentes de eletrodos
Carbino	Baixa estabilidade, detectado no espaço, oligômeros sintetizados em escala laboratorial	Sob investigação	Sob investigação
Fulerenos (C60)	Grande produção sintética em laboratório, produção industrial em níveis iniciais	Propriedades óticas e eletrônicas, potencial para grande dureza em compósitos, supercondutivos quando dopados	Células solares híbridas. Proposto em nanoeletrônica, farmacêuticas, etc.
Nanotubos	Produção em escala laboratorial, controle estrutural e purificação em desenvolvimento, disponível comercialmente	Propriedades eletrônicas, grande força	Proposto: reforço estrutural, nanoeletrônica e farmacêutica
Carbono <i>Onions</i>	Produção em escala laboratorial	Sob investigação	Proposto: produção em nanoescala de conchas e reatores
Filmes de grafeno	Produção em escala laboratorial	Propriedades eletrônicas únicas	Nanoeletrônica
Carbono amorfo (mais sp ²)	Grande produção industrial, comercialmente disponível	Grande área superficial (500-3000 m ² g ⁻¹)	Absorventes, catálise, eletrodos em baterias
Carbono amorfo (mais sp ³)	Filmes produzidos <i>in situ</i> para aplicações específicas, bem estabelecido	Grande dureza, isolamento elétrico	Eletrônica
Espumas de Carbono	Produção em escala laboratorial	Relativamente grande área superficial, propriedades magnéticas únicas	Sob investigação
Fibras de Carbono	Produção industrial bem estabelecida e disponível comercialmente	Condutividade elétrica e térmica, grande força	Reforço estrutural em diversas aplicações
Carbono amorfo sintético (incluindo derivados de carbino e carbonos preparados com precursores halogêneos)	Escala laboratorial	Grande área superficial, tunabilidade de tamanho dos poros	Proposto: adsorção, catálise e armazenamento de energia

Fonte: adaptado de FALCÃO et al, 2007

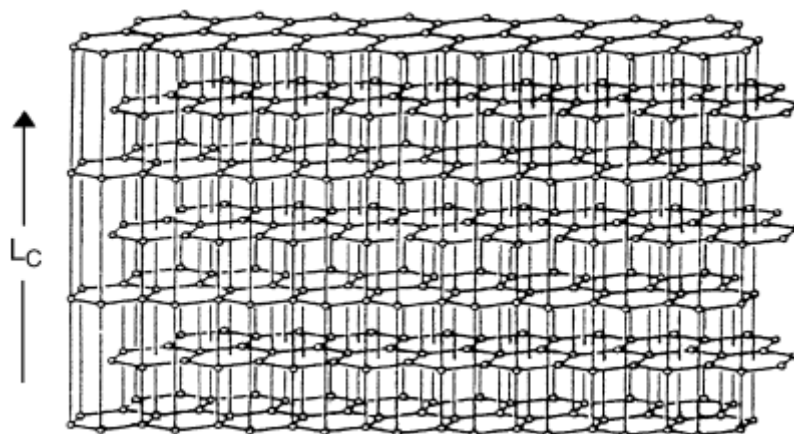
Algumas estruturas de materiais a base de carbono são bem conhecidas por sua condutividade, que é explorada em inúmeras aplicações. As propriedades que regem a condutividade possuem altos valores de grau de grafitização, e de orientação cristalográfica de forma que o tamanho do cristalito (grão) tende a aumentar a condutividade (CHUNG et al, 2021).

2.1 Grafite

A grafite é um dos alótropos de carbono conhecido desde a antiguidade e compreende infinitas folhas de átomos de carbono com hibridização sp^2 (folhas de grafeno). Cada átomo de carbono liga-se a outros três átomos de carbono formando um arranjo planar de hexágonos. Os átomos de carbono em uma folha grafítica formam uma rede de favo de mel. Cada átomo é coordenado trigonalmente, onde três dos quatro elétrons de valência são usados para as ligações hibridizadas sp^2 com os três vizinhos. O comprimento da ligação C–C na folha grafítica é de 0,142 nm. O orbital $2p^z$ não hibridizado que acomoda o quarto elétron forma um orbital deslocalizado de simetria π que estabiliza ainda mais as ligações no plano. As interações Van der Waals mantêm as folhas empilhadas com um distanciamento de 3,354 Å (IYE, 2012).

A estrutura cristalina da grafite pode ser descrita como camadas paralelas de anéis hexagonais, como apresentado na Figura 3. As camadas são, em sua maioria, posicionadas em uma estrutura hexagonal, com a sequência de empilhamento ABAB. Uma forma romboédrica, com a sequência de camadas ABCABC pode ocorrer em pequenas quantidades no grafite natural altamente cristalino ou após moagem intensiva em moinhos de bolas (WISSLER, 2006). As representações ABAB e ABCABC são as representações das sequências de empilhamento das folhas de grafeno onde A, B e C representam diferentes posições em uma estrutura cristalina.

Figura 3. Estrutura cristalina do grafite, forma hexagonal com sequência de camadas ABAB.



Fonte: WISSLER, 2006.

A grafite consiste, com raríssimas exceções, em partículas ou grânulos policristalinos, que podem ser tanto sintéticos quanto naturais. Cada partícula é uma composição de vários monocristais. No caso da grafite em flocos naturais os monocristais são orientados em uma direção preferencial, enquanto na grafite sintético essa orientação é aleatória (WISSLER 2006).

As propriedades lubrificantes da grafite provém de sua estrutura em camadas e da força de van der Waals entre as camadas, que permite que elas deslizem umas sobre as outras. A grafite também é um bom condutor elétrico e térmico nas direções do plano (devido a rede de elétrons π deslocalizada e às ligações σ , respectivamente), e é um mau condutor elétrico e térmico na direção de empilhamento, pois não possui interações fortes nessa direção (devido à força de van der Waals entre as camadas) (FALCÃO et al, 2007). A banda π deslocalizada possui uma interação forte, o que proporciona que a condução elétrica e térmica seja favorecida, isso não ocorre no sentido de empilhamento, onde há uma interação de Van der Waals que é uma interação fraca.

À primeira vista, a grafite parece ser um produto homogêneo bem definido, com uma estrutura química e física conhecida. Na realidade o que ocorre são diferentes variedades da grafite (grafite em flocos, grafite em veios, grafite amorfo, grafite sintética, grafite expandido, etc.) que apresentam propriedades bem distintas (WISSLER, 2006).

Grafite expandida é uma forma especial de grafite em flocos produzida pela intercalação de ânions de ácidos fortes. A exposição imediata a temperaturas de até 800 °C leva os ânions a evaporarem e quebra os cristais em folhas muito finas de 100 nm ou menos de espessura. A grafite se expande por um fator de pelo menos 300 vezes. A moagem da grafite expandida em pós finos faz

com que esse material seja utilizado em diversos sistemas de baterias. Grafites expandidas são caracterizadas por um volume a granel muito alto e alta condutividade elétrica (WISSLER, 2006).

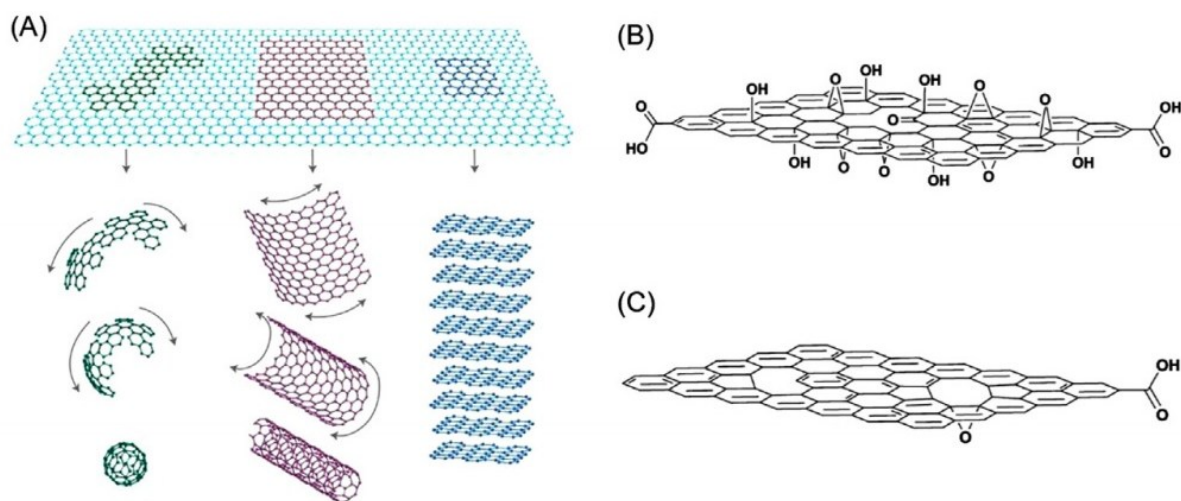
2.2 Grafeno

Em teoria, o estudo do grafeno data mais de 70 anos. Em 1947 Wallace já reportava como seria a grafite tendo apenas uma folha (PIMENTA et al, 2019; NOVOSELEV, 2004). A síntese da grafite esfoliada aconteceu porém somente em 2004, por Geim e Novoselov, que foram laureados com o prêmio Nobel de física em 2010 pela descoberta de uma folha única de grafeno foi isolada (PIMENTA et al, 2019; NOVOSELEV, 2004). Essa descoberta ocorreu anos depois da descoberta dos fulerenos em 1985 por Kroto, Curl e Samlley, que foram agraciados com o prêmio Nobel de química em 1996 pela descoberta, e da descoberta dos nanotubos de carbono por Iijima em 1991.

O grafeno é a estrutura básica na formação dos materiais grafíticos, como pode ser observado na Figura 4 a, assim como da própria grafite, fulerenos e nanotubos de carbono (PIMENTA et al, 2019; NOVOSELEV, 2004). Na Figura 4 B é apresentado a estrutura do óxido do grafeno, já na Figura 4 C é representado o óxido de grafeno reduzido. A estrutura do grafeno compreende em átomos de carbono sp^2 em uma monocamada bidimensional com espessura atômica, onde os átomos de carbono são organizados na forma de uma rede hexagonal ligados por ligações σ (GEIM et al, 2007). Cada átomo da rede hexagonal possui um orbital p^z não hibridizado, formando uma rede de elétrons deslocalizados (GEIM et al, 2007).

Quando várias folhas de grafeno são empilhadas formam um sólido lamelar é chamada de grafite, quando forma tubos concêntricos é chamada de nanotubos de carbono e quando forma uma estrutura de com formato de bola, com 60 átomos de carbono é chamada de fulereno, representados na Figura 4 (ZARBIN, 2007).

Figura 4. Estruturas de grafeno e óxido de grafeno: (A) diferentes alótropos derivados de grafeno, da esquerda para a direita, fulereno, nanotubo de carbono e grafite (B) óxido de grafeno (C) óxido de grafeno reduzido.



Fonte: NOVOSELEV et al, 2007

Atualmente os grafenos são classificados em três grupos de materiais 2D, essa classificação leva em consideração o número de camadas de grafeno que são empilhadas, dessa forma existem os grafenos com uma única camada que são os que possuem espessura atômica, os que possuem duas camadas e os que possuem de 3 a 10 camadas. Acima de 10 camadas o material é considerado um filme fino de grafite. Essa classificação existe devido a mudança nas propriedades elétricas do material, tanto o grafeno de uma folha quanto o de duas folhas são considerados semicondutores com zero bandgap, o que não é observado para estruturas com até 10 camadas (LEE et al, 2018).

Das propriedades que fazem o grafeno ser um material com grande aplicabilidade em novas tecnologias é importante destacar que o grafeno é um dos materiais mais fortes já testados, com resistência a tração maior que 100 Gpa e módulo de tensão de 1 Tpa (LEE et al, 2018). As propriedades excelentes, tanto elétricas, mecânicas e óticas, assim como a característica de ser um semicondutor com zero gap, o que faz com que a mobilidade do grafeno seja alta mesmo a temperaturas muito baixas (LEE et al, 2018; PONIATOWSKA et al, 2019).

Devido a essa gama de características o grafeno pode ser aplicado em vários setores, como a nanoeletrônica, nanocompósitos, armazenamento e conversão de energia, sensores, gerenciamento ambiental, gerenciamento térmico, biomedicina, dentre outros (LEE et al, 2018).

O estudo cada vez mais aprofundado do grafeno é importante e necessário para que novas formas mais eficientes na sua produção sejam pesquisadas propiciando a capacidade da produção de grafeno em grande escala.

2.2.1 Métodos de produção de grafeno

Um dos maiores problemas encontrados no desenvolvimento de estruturas de grafeno se encontra na dificuldade de encontrar um método de produção que resulte em um material de alta qualidade que possa ser produzido em larga escala (LEE et al, 2018).

Dos métodos de produção de grafeno conhecidos atualmente, dois tipos de abordagens são utilizados, uma delas são métodos *bottom-up*, que realiza a síntese química do grafeno ou óxido de grafeno a partir de moléculas menores, e a outra abordagem são os métodos *top-down* que partem da grafite e fazem as interações de Van der Waals ficarem mais fracas para a esfoliação em grafeno ou óxido de grafeno (PONIATOWSKA et al, 2019; PHIRI et al 2017).

A deposição química de vapor, é um método *bottom-up* baseado na decomposição de precursores gasosos por pirólise que leva a formação de estruturas com átomos de carbono que requer altas temperaturas. A formação das novas estruturas de carbono em catalisadores metálicos, pela deposição química de vapor são utilizados catalisadores principalmente os de cobre e níquel. Nessa técnica é produzido grafeno com poucos defeitos (MEHL et al, 2014).

A esfoliação em fase líquida da grafite é um método *topdown* e utiliza um meio líquido e ultrassom para a esfoliação da grafite, nessa técnica é possível a extração da matriz gráfitica como folhas de grafeno simples ou múltiplas. Para que essa técnica seja viável, é necessário a utilização de um solvente com energia de superfície na faixa de 40 Nm, o que normalmente possui um valor elevado, além de serem corrosivos e geralmente possuírem alta toxicidade (PHIRI et al, 2017).

Outra técnica empregada na produção de grafeno é o *peeling*, que consiste em separar as camadas do grafite com fita adesiva, esse método produz grafeno de boa qualidade, porém com baixo rendimento, o que se faz inaplicável industrialmente (MEHL et al, 2014).

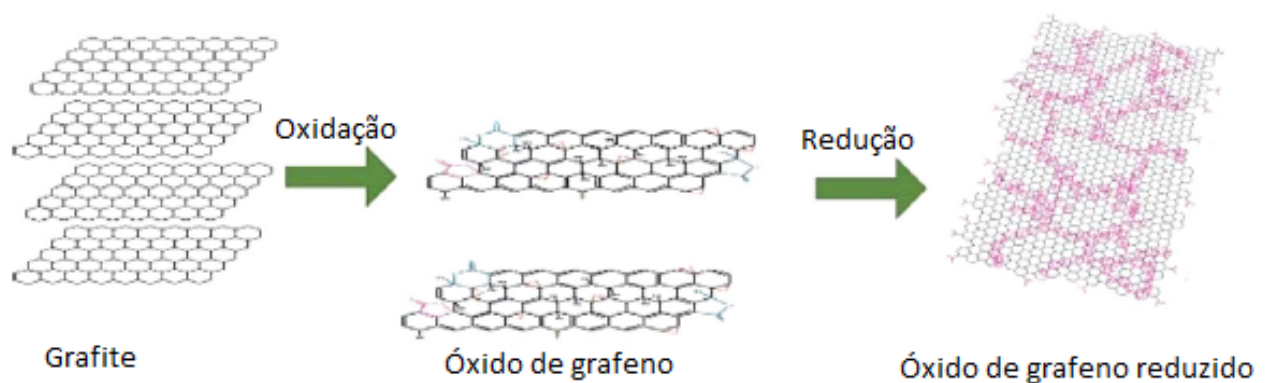
A moagem mecânica do grafite é mais um dos métodos empregados na produção de grafeno, essa técnica utiliza um moinho de bolas planetário em baixa velocidade na presença de solvente por 30 h, o material é posteriormente dispenso em água deionizada. Esse método produz grafeno com poucas folhas. Quando a técnica utiliza DMF como solvente foram observados grafenos com 3 folhas. A eficiência desse processo depende de várias variáveis, como o solvente, velocidade do moinho, diâmetro das bolas do moinho, tipo de grafite utilizado, tempo de moagem entre outros (PHIRI et al, 2017).

O método de esfoliação eletroquímico, que comumente é utilizado na produção de alumínio também pode ser empregado na produção de grafeno. Quando se utiliza esse método uma solução

de eletrólitos, e o emprego de uma corrente elétrica é utilizado para forçar a deformação estrutural da grafite pela intercalação das camadas da grafite, de forma que é utilizado como eletrodo com íon. Tanto a abordagem de carregamento catódica quanto a anódica são possíveis, porém a primeira é mais utilizada (ABDELKADER et al 2015). Para que o método seja mais eficiente é necessário que uma tensão de trabalho ininterrupta seja aplicada, podendo levar a grafite a esfoliação (LEE et al, 2018; ABDELKADER et al 2015).

Um dos métodos mais empregados para a produção do grafeno, que utiliza a abordagem *topdown* é a oxidação da grafite para óxido de grafite, o que é utilizada posteriormente esfoliado de óxido de grafite para óxido de grafeno. O óxido de grafeno por sua vez pode ser reduzido a óxido de grafeno reduzido, conforme observado na Figura 5. Dentre os métodos descritos, trata-se de uma abordagem de baixo custo, que gera um bom rendimento e apresenta a capacidade de dispersar o óxido grafeno funcionalizado em vários solventes polares. Essa técnica consiste em intercalar a grafite com um reagente oxidante, onde grupos oxigenados são inseridos na superfície da grafite. Um dos métodos mais conhecidos que utiliza essa abordagem é o método de Hummers, onde o permanganato de potássio é utilizado na presença de ácido nítrico como agente oxidante. Várias variações desse método já foram e continuam sendo propostas, sendo que o princípio básico de oxidação continua o mesmo (DREYER et al, 2010).

Figura 5. Método de produção de óxido de grafeno reduzido a partir da oxidação do grafite.



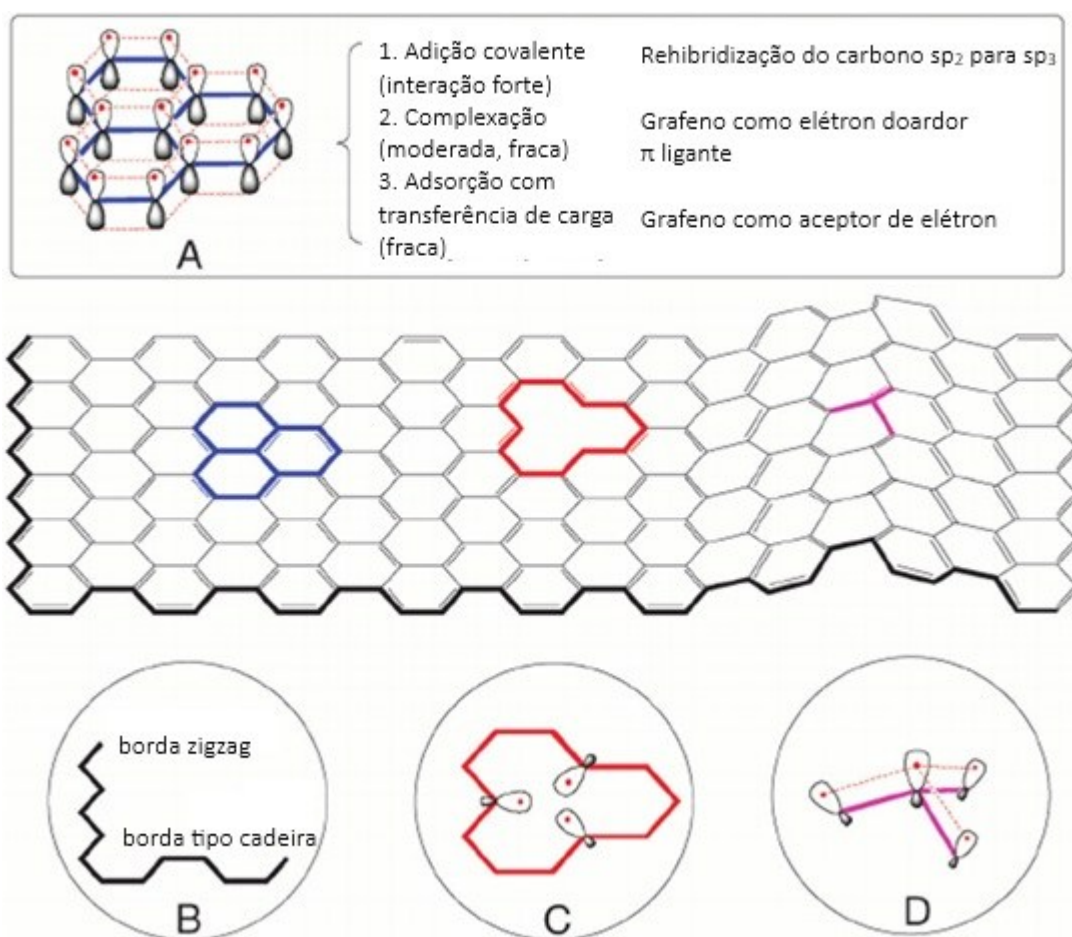
Fonte: adaptado de PHIRI et al, 2017.

O grafeno pode ser funcionalizado de várias formas, conforme sumarizado na Figura 6, que dependem do tipo de interação formada e do sítio ao qual a nova ligação é realizada, conforme descrito na Figura 6, que mostra a origem da reatividade no grafeno. O grafeno pode ser funcionalizado em sítios que formem uma adição covalente, resultando em uma interação forte onde o carbono se rehibridiza de carbono sp^2 para carbono sp^3 . Também pode ser funcionalizado através

de uma complexação resultando em uma interação de força moderada a fraca, o grafeno nessa interação como elétron doador π ligante. Outra forma de funcionalização pode ocorrer uma adsorção com transferência de carga, resultando em uma interação fraca, o grafeno nessa situação atua como elétron aceptor.

Dos sítios onde o grafeno tem maior propensão a ter uma nova interação, destacam-se as bordas, tanto zigzag quanto do tipo cadeira, sítios onde o grafeno possui um defeito estrutural como a abstração de um átomo de carbono e carbonos que possuem as ligações π fora do plano, quando o carbono possui algum tipo de tensão na cadeia (YAN et al, 2012).

Figura 6. Origem da reatividade química do grafeno, (A) reatividade proveniente do sistema de ligações π deslocalizado, (B) bordas zigzag e do tipo cadeira, (C) vacância na estrutura e (D) orbitais pz aparentes devido a desconformação da estrutura.



Fonte: adaptado de YAN et al, 2012.

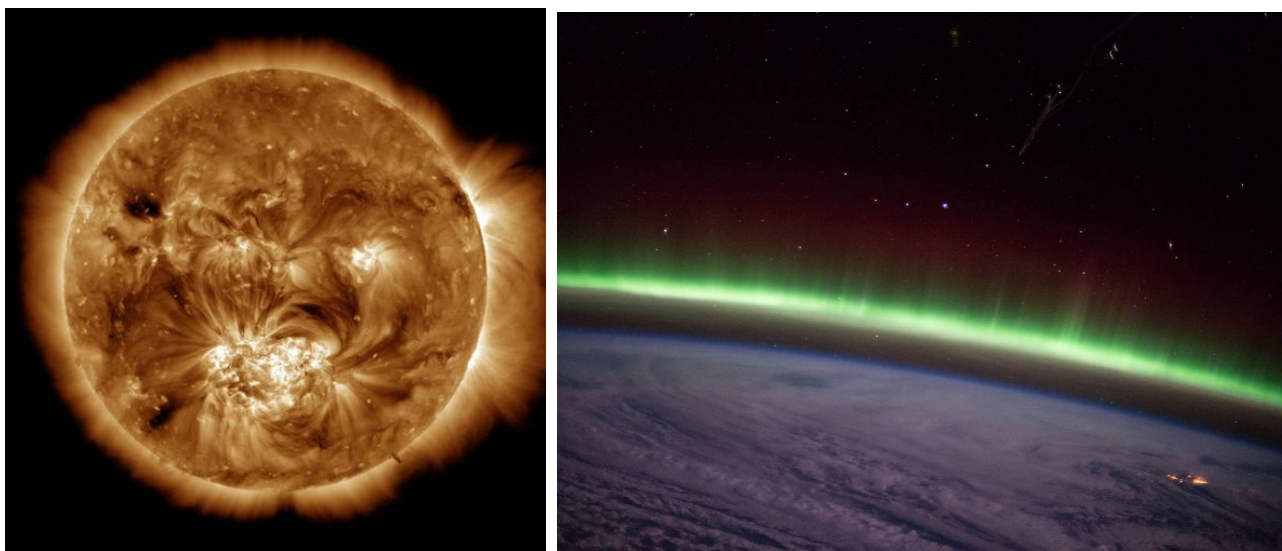
Conhecendo os métodos de produção do grafeno e como funciona a sua reatividade o princípio básico das metodologias *top-down* encontra-se no enfraquecimento das interações de Van der Waals entres as camadas de grafite de diferentes formas, para possibilitar a esfoliação da grafite

em grafeno. Outras metodologias são encontradas na literatura, que partem do mesmo princípio *top-down* que não são amplamente conhecidas, como a funcionalização da grafite por plasma a frio (VEGA et al, 2019).

2.3 Plasma

O plasma é conhecido como o quarto estado físico da matéria. É definido como um gás parcialmente ou totalmente ionizado, a constituição do plasma é constituída de elétrons, fótons, radicais, íons, espécies neutras e ionizadas. O plasma existe naturalmente, sendo que mais de 99% do universo visível se encontra na forma de plasma, como a corona solar (Figura 7, esquerda), nebulosas, aurora boreal (Figura 7, direita), ventos solares, etc. (KALIA et al, 2013; JIANG et al, 2014; BOGAERTS et al, 2018).

Figura 7. Exemplos de plasma, a esquerda corona solar (plasma térmico) e a direita aurora boreal (plasma frio).



Fonte: nasa.gov

Apesar de sua ocorrência natural na ausência de gravidade, o plasma pode ser produzido em laboratório pela descarga elétrica entre dois eletrodos. O plasma é classificado em três categorias: plasma térmico, plasma frio e plasma de alta temperatura ou físico (FELIPINI, 2004; FRIEDMAN, 2008).

As categorias são definidas de acordo com a energia das partículas, medido como temperatura, que do sistema. Como em qualquer gás, a temperatura do plasma é definida pela energia média de suas partículas e seus graus de liberdade (translacional, rotacional, vibracional e algumas transições eletrônicas). Em um plasma térmico a energia de todos os componentes é idêntica, o que é caracterizado com um como equilíbrio termodinâmico local, acarretando temperaturas muito altas,

dessa forma os elétrons no plasma terão energia similar ou idêntica a energia de partículas maiores, como moléculas ionizadas. Já para o plasma frio, o equilíbrio termodinâmico local não acontece, os elétrons são os constituintes do sistema que possuem maior energia, enquanto o restante dos componentes terá energia muito inferior (FRIEDMAN, 2008).

O plasma quimicamente ativo é um sistema altamente reativo devido à grande concentração de elétrons, íons, átomos excitados, moléculas (excitadas tanto vibracionalmente quanto eletronicamente), átomos ativos, radicais, e fótons UV. Cada componente do sistema de plasma quimicamente ativo desempenha um papel na cinética do plasma, os elétrons são normalmente os primeiros a receber energia do campo elétrico e então distribuem essa energia entre os outros componentes do plasma. Ao modificar algum dos parâmetros na geração do plasma, usualmente é obtido maior controle e a otimização dos processos químicos do plasma (FRIEDMAN, 2008).

A formação da descarga de plasma depende de modo geral de uma série de parâmetros elétricos, como a energia (expressa em J), frequência (expressa em Hz), potência (expressa em W), e principalmente da tensão (expressa em V) e da corrente elétrica (expressa em A). Além disso, outros parâmetros ainda mais específicos como polaridade da corrente (positiva ou negativa), forma da corrente (contínua, CC ou alternada, AC) e forma da onda (senoidal, quadrada, pulsada) que também contribuem para a formação e manutenção da descarga de plasma (CREMA, 2019).

2.3.1 Plasma frio

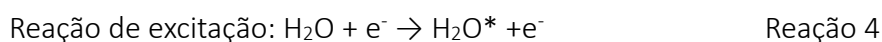
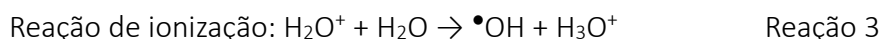
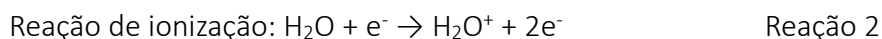
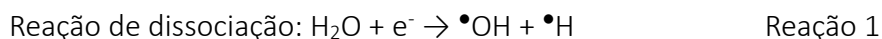
O plasma frio ou plasma não térmico (NTP) pode ser definido como um gás que contém elétrons, átomos altamente excitados, moléculas, íons, radicais fótons e partículas neutras. O plasma frio também é conhecido como o plasma fora do equilíbrio devido a diferença significativa entre a energia cinética no sistema entre os elétrons e as partículas neutras. A temperatura do gás utilizado na geração do plasma pode variar entre a temperatura ambiente e a temperatura do elétron que pode chegar a 10^5 K em uma descarga de barreira dielétrica (ISTADI et al, 2006).

Devido a diferença energética dos componentes do plasma frio, o plasma pode ser gerado com uma fonte de energia simples, e consequentemente tem com custo muito menor comparado a aquelas utilizadas na formação do plasma físico. De forma que podem ser gerados plasmas frios com diferentes propriedades que irão depender do tipo de fonte, do reator empregado e da descarga de plasma gerada (ISTADI et al, 2006; BOGAERTS et al, 2002).

No reator de plasma frio a descarga de os elétrons colide com moléculas do gás resultando em excitação, ionização, multiplicação de elétrons, formação de átomos e de espécies metaestáveis

(ISTEDI et al, 2006).

A forma mais eficiente de produzir componentes ionizados e excitados no plasma frio ocorre por colisões inelásticas entre os constituintes do sistema (BOGAERTS et al, 2012; BOGAERTS et al, 2018). O meio reacional é muito importante para a compreensão das espécies geradas. Quando o plasma é gerado na presença de meio aquoso, são gerados produtos de dissociação, podendo levar a estados de maior energia e mais instáveis, como a seguir (JIANG et al, 2014).



As espécies geradas com níveis energéticos mais altos, podem ser levadas a estados de relaxação, o que pode ocorrer de várias formas, conforme as reações (JIANG et al, 2014):



Quando se utiliza o gás nitrogênio para a geração do plasma em meio aquoso e utilizando uma descarga de barreira dielétrica, podem ocorrer reações como (BIAN et al, 2013):



Vários tipos de descarga podem ser produzidos por plasma frio, em pressão atmosférica, como a descarga corona, descarga de barreira dielétrica, descarga deslizante, descarga luminosa e descarga do tipo faísca, que é o tipo de descarga utilizada nesse trabalho (BIAN et al, 2013; BENETOLI, 2011).

2.3.2 Geometria do reator

A geometria de um reator é a configuração física do local onde a descarga de plasma frio ocorrerá. A importância da geometria é um dos parâmetros que influenciam no resultado final da geração do plasma. Outros fatores também são de grande importância na geração do plasma como a disposição, material de confecção e forma dos eletrodos, material de confecção do reator e o gás de trabalho são algumas das características que garantem as características específicas no para geração do plasma com características mais específicas. (JIANG et al., 2014)

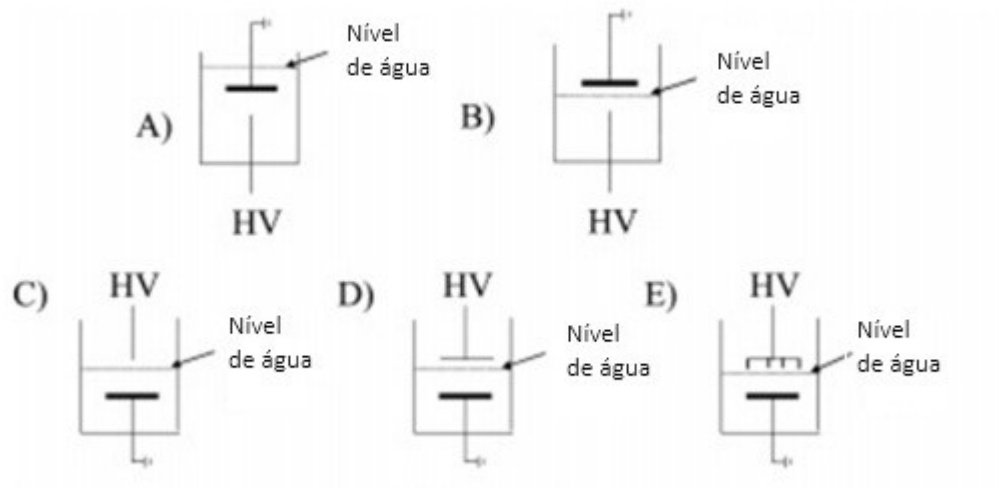
Uma das geometrias utilizadas em sistemas DBD é o tipo “ponta plano”, onde a tensão é aplicada entre dois eletrodos, um superior e um inferior no reator que são posicionados a uma distância fixa. A descarga ocorre na superfície da fase líquida, que pode ser considerada um eletrodo. A utilização da fase líquida como eletrodo modifica alguns aspectos físicos e químicos da descarga que ocorre na interface gás-líquido. A corrente da descarga é movida através do eletrodo da água por íons que têm uma mobilidade muito menor que os elétrons do metal. A água tem uma emissão de elétrons secundários menor, por reações que ocorrem em toda a sua interface (VANDENBROUCKE, et al, 2011), (JIANG, et al, 2014).

A geometria ponta-plano é bastante empregada em reatores com descarga de corona pulsada conforme Figura 8 A e B, tornando possível a descarga ocorrer em fase líquida (A) ou em fase gasosa (B, C, D e E). Configurações de eletrodo posicionado na fase gasosa acima da fase líquida, Figura 8 B-E, podem apresentar configurações plano-ponta, ponta-plano e plano-plano e várias pontas-plano. (LOCKE et al., 2006).

O posicionamento dos eletrodos em relação a fase líquida e gasosa tem influência na produção de espécies químicas em ambas as fases (LOCKE et al, 2006).

No presente trabalho o plasma gerado em fase gasosa com configuração dos eletrodos do tipo ponta-plano, geometria de trabalho que é comumente utilizada para estudo do NTP devido a fácil adaptação e manuseio. A descarga de plasma é formada entre a ponta do eletrodo e a interface da solução (gap da descarga). As descargas mais utilizadas nesse tipo de configuração são geralmente a descarga corona e faísca.

Figura 8. Geometrias de reator. Esquemática configuração de reator e eletrodo: (A) ponta – plano fase líquida reator corona; (B) ponta-plano com gap na fase líquida reator corona; (C) única ponta-plano reator descarga glow; (D) plano-plano reator descarga glow; (E) múltiplo ponta-plano reator descarga glow.



Fonte: Adaptado de LOCKE et al, 2006.

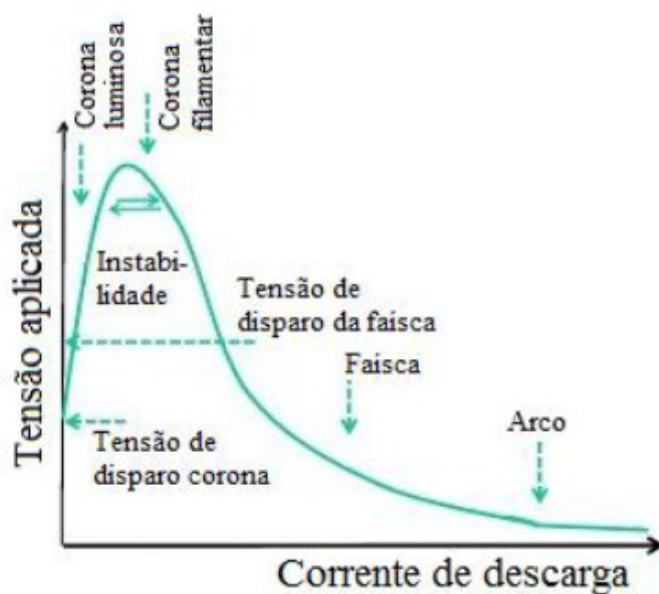
2.3.3 Descargas elétricas e descarga Faísca

Para que sejam geradas diferentes descargas elétricas, diferentes parâmetros são utilizados como a tensão e a corrente elétrica empregada para a produção do plasma.

Na Figura 9 é apresentado o perfil de corrente e tensão para descargas que ocorrem em pressão atmosférica para reatores do tipo de ponta-ponta/plano.

Experimentalmente a Figura 9 descreve adequadamente os diversos tipos de plasma frio que ocorrem no reator utilizado nesta tese, que opera em pressão atmosférica com geometria ponta-plano.

Figura 9. Gráfico de tensão versus corrente para descargas em pressão atmosférica do tipo de ponta-ponta/plano.



Fonte: BENETOLI, 2011.

Uma descarga elétrica, pode ser gerada entre dois eletrodos quando conectados a uma fonte de energia externa. A condutividade elétrica dos gases é baixa ($10^{-16} - 10^{-15} \text{ S cm}^{-1}$). Ao aplicar uma diferença de potencial específica nos eletrodos, a tensão de ruptura dielétrica nos gases é atingida, resultando numa avalanche de elétrons acelerados que colidem com as moléculas do gás gerando a ionização (FRIDMAN, 2008).

O processo de ionização acontece devido ao a uma avalanche de elétrons, também conhecida como mecanismo de Townsend, que pode ser descrito pelos coeficientes de Townsend (α , β e γ). Townsend é onde a corrente autossustentada aumenta sem um aumento significativo na tensão elétrica.

O coeficiente α , vem das primeiras avalanches de elétrons onde ocorre as primeiras ionizações, provenientes do choque dos elétrons com as moléculas neutras do gás, através caminho percorrido pelos elétrons (cátodo- ânodo) (FRIDMAN, 2008). Já a avalanche secundária (coeficiente de Townsend " γ ") é o resultado da ionização do gás, onde os cátions percorrem o caminho inverso ao dos elétrons (ânodo $\rightarrow$ cátodo), levando a segunda ionização. A segunda ionização é responsável pela auto sustentação da descarga de plasma. O coeficiente β está relacionado a abstração dos elétrons da própria descarga para a formação de ânions. Esse fenômeno é comum quando o plasma é formado a partir de gases eletronegativos como, nitrogênio e oxigênio (FRIDMAN, 2008.).

A descarga do tipo faísca, ocorre pelo mecanismo de corrente "*streamer*", que é um fino canal

ionizado que se propaga rapidamente entre os dois eletrodos ao longo de uma trilha carregada positivamente deixada pela avalanche primária. A avalanche primária gera fótons, que são responsáveis pela geração da avalanche secundária (FRIDMAN, 2008). A primeira Janela de “streamer” não é muito condutiva e proporciona uma baixa corrente na faixa de 10 mA. A ionização rápida do processo leva a uma Corrente alta que intensifica a descarga faísca.

Streamer é um processo elementar na formação de descarga em NTP (NIJDAM et al., 2014) que tem como principal característica a formação de canais condutivos positivamente carregados em consequência da colisão dos elétrons acelerados com as moléculas de gás (HEIJMANS et al., 2015), por meio de avalanches primárias (FRIDMAN, 2008).

As quebras geradas a partir das correntes produzidas das avalanches primárias de elétrons são transformadas na faísca quando o campo elétrico gerado chega a valores comparáveis ao valor do campo elétrico externo (FRIDMAN, 2008; BENETOLI, 2011).

A descarga do tipo faísca ocorre quando os dois eletrodos se conectam e nem a fonte de energia pulsada nem a barreira dielétrica conseguem prevenir o aumento da corrente.

As descargas de faíscas são geralmente estudadas em *gaps* grandes (> 1 cm) à pressão atmosférica ou acima dela. É mais fácil iniciar uma faísca em um espaço com uma distribuição não uniforme do campo elétrico entre os eletrodos, o que requer uma voltagem mais baixa (ALEKSANDROV et al, 1999).

No caso da descarga faísca gerada no eletrodo superior e sendo aplicada diretamente sobre a da água, o canal de corrente se propaga ao longo da superfície aquosa e a condutividade da água tem um importante papel na propagação dos canais da descarga. O comprimento dos canais e a corrente estão diretamente relacionados enquanto a luz UV também é produzida (BELOSHEEV, 1996).

2.3.4. Funcionalizações promovidas por plasma frio

A partir do estudo da química do plasma, da composição do gás utilizado e seus mecanismos radicalares, as espécies produzidas pelo plasma podem ser geradoras de efeitos diferentes nos materiais que estão sendo tratados, formando uma fina camada de deposição, ligando-se a substratos, funcionalizando e alterando a estrutura superficial do material (RITTS et al, 2010; PRADO et al, 2016).

A funcionalização por plasma é utilizada na área de polímeros (FABREGAT et al, 2016), celulose

(LEE et al 2018), nanomateriais carbonosos (LEE et al 2018; TURSI et al, 2019), grafeno (VEGA et al, 2019; LEE et al 2018) e diversos outros materiais de interesse como folhas de boro nitrito (SHAO et al, 2019), nanofilmes de dióxido de titânio (ACHOUR et al, 2018; ACHOUR, et al 2019), entre outros.

As funcionalizações promovidas pelo plasma modificam as superfícies com caráter hidrofóbico para superfícies com caráter mais hidrofílico quando o plasma é aplicado em meio aquoso, dos gases utilizados com para funcionalização, hidrogênio, nitrogênio, argônio e oxigênio são comumente utilizados. A utilização do plasma gerado a partir desses gases pode proporcionar ao material tanto a adsorção quanto a funcionalização com a partir das espécies geradas no plasma o que resulta na característica hidrofílica observada (SAHOO et al, 2018).

2.3.5 Tratamento de grafite por plasma frio

A grafite é um material de interesse para funcionalização em plasma frio, tendo em vista que pode posteriormente ser esfoliado para óxido de grafeno. Funcionalização da grafite pode gerar características no material tratado que são de interesse na área de armazenamento de energia e aplicação como supercapacitores.

Alguns trabalhos, como Shanlene et al, 2019, mostra que é possível fazer a funcionalização com plasma de rádio frequência utilizando 100 Pa de pressão. Ganashyan et al, 2019, mostra que é possível a inserção de grupos nitrogenados na matriz da grafite utilizando uma solução de hidróxido de amônio, inserindo grupos funcionais na grafite tratada por plasma frio a temperatura ambiente. Kim et al, 2017 aplicam o plasma a temperatura ambiente para modificações morfológicas em óxido de grafite para aplicações em supercapacitores.

Esses trabalhos mostram que é possível a inserção de grupos funcionais em matrizes da grafite, as modificações morfológicas são prováveis e acontecem com frequência de forma que podem fazer a utilização do material para a esfoliação ao óxido da grafite e também ao óxido de grafeno, caso desejável. Assim a utilização da grafite tratada por plasma pode ser testada e aplicada na área de supercapacitores. A funcionalização com grupos oxigenados provenientes da água e possivelmente grupos nitrogenados provenientes do gás utilizado na geração do plasma proporcionam a esses materiais mecanismos de armazenamento de energia.

2.4 Supercapacitores

Supercapacitores (SC), também conhecidos como ultracapacitores ou capacitores

eletroquímicos tem um papel muito importante na área de armazenamento de energia devido à grande variedade de vantagens que possuem quando comparados a métodos tradicionais de armazenamento de energia como em baterias. (GABER et al, 2025; SALIH et al, 2025)

Diferente das baterias, os SC podem carregar e descarregar rapidamente armazenando energia de forma eletrostática e não por reações químicas, como nas baterias. Essa rápida capacidade carga e descarga faz com que os SC sejam úteis em diversas aplicações que requerem rápidas rajadas de energia, como por exemplo sistemas de freios regenerativos em carros elétricos. (GABER et al, 2025; SALIH et al, 2025; BHAT, et al 2022)

Os SC são considerados dispositivos promissores para armazenamento de energia devido a habilidade de prover alta densidade de potência, rápida carga e descarga e possuir um longo ciclo de vida. Ainda há desafios quando se trata de densidade de energia. (SALIH et al, 2025; BHAT, et al 2022). Desta forma, vários materiais vêm sendo propostos como novos materiais para eletrodos. Materiais em duas dimensões são considerados muito promissores para a fabricação de dispositivos SC, devido a terem excelentes propriedades químicas, físicas e mecânicas, dessa forma o grafeno e óxidos de grafeno são candidatos promissores para aplicação como a supercapacitores. (SALIH et al, 2025)

SC podem de forma eficaz capturar e liberar energia durante ciclos de ligar e desligar frequentes. Essas qualidades aumentam significativamente a eficiência energética, performance e reduz o consumo de energia e emissão de gases do efeito estufa.

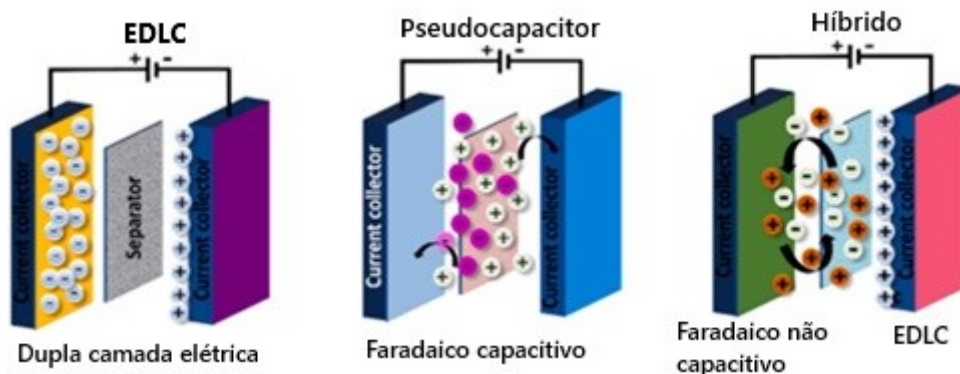
A faixa de temperatura de operação dos supercapacitores é considerada uma de suas vantagens importantes. SCs podem operar eficientemente em uma ampla faixa de temperatura de -40 °C a 70 °C sem perda significativa de desempenho (SALIH et al 2025).

SC vem crescendo em aplicações de armazenamento de energia nos últimos anos. Materiais baseados em carbono, tanto nanocompósitos quanto carbonos modificados possuem muitos benefícios e características que torna esses materiais bem visados para essa aplicação. Os materiais carbonáceos são de baixo valor, atóxicos e possuem excelente estabilidade térmica e química. Outras características como a boa condutividade elétrica e grande área superficial são outras vantagens que os materiais derivados de carbono possuem para serem considerados para a fabricação de supercapacitores de alta qualidade e baixo valor de produção. (GABER et al, 2025)

SC são classificados de acordo com o mecanismo de armazenamento de energia, que pode ser de três diferentes formas, como mostrado na Figura 10. Os tipos de SC são: capacitores de dupla camada elétrica (EDLCs, do inglês *electric double layer capacitor*), pseudocapacitores e SC híbridos. Os SC EDLC possuem armazenamento de carga eletro-iônica, um método de armazenamento de energia não faradaico, induzido na área superficial dos materiais uma dupla camada eletroquímica. Os

pseudo-capacitores dependem das fases eletroativas que passam pelo processo redox faradaico limitado a interface eletrodo-eletrolito levando a pseudo-capacitância, materiais empregados para esse uso normalmente são óxidos metálicos e polímeros condutivos. Já os capacitores híbridos são aqueles que combinam EDLC e materiais pseudo capacitivos a fim de obter benefícios de ambos os processos. (GABER et al, 2025; SALIH et al, 2025; BHAT, et al 2022; ANSARI et al, 2025)

Figura 10. Mecanismo de funcionamento de supercapacitore do tipo EDLC, Pseudo-capacitores e supercapacitores híbridos.



Fonte: Adaptado de Ansari, 2025.

Nanomateriais de carbono vem sendo utilizados para fabricação de eletrodos possuindo o tipo de mecanismo EDLC devido à grande área superficial, excelente condutividade elétrica, baixo custo e estruturas porosas, que são benéficas nesse tipo de mecanismo. Os nanomateriais usados para a fabricação dos eletrodos podem ser carbono ativado, grafeno, fibras de carbono, nanotubos de carbono, aerogéis etc. (BHAT, et al 2022).

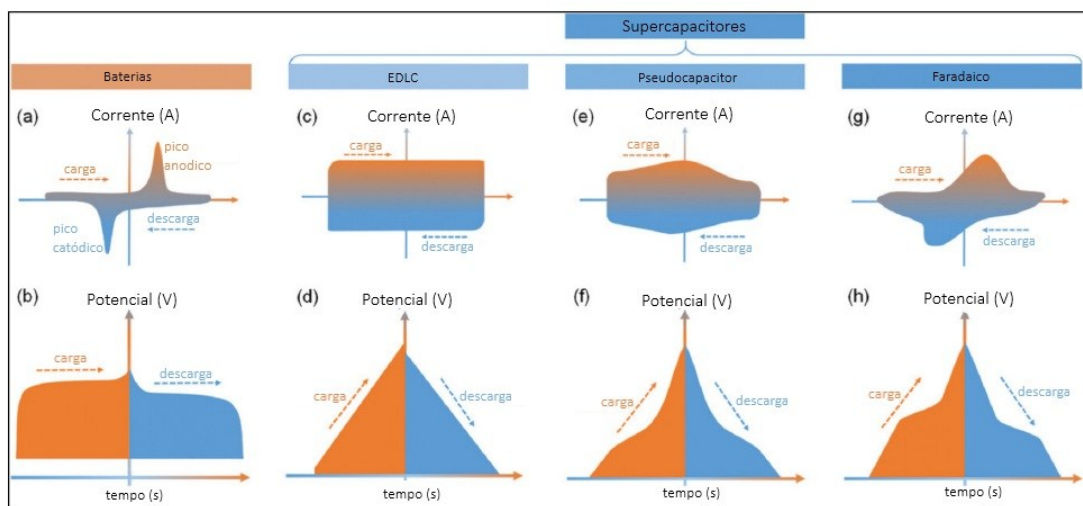
Os SCs são caracterizados usando técnicas eletroquímicas que permite maiores informações sobre as características dos materiais, como galvanostática carga e descarga a corrente constante e voltametria cíclica (VC). Medidas precisas dos parâmetros estudados para esses materiais como densidade de energia, tempo, voltagem e corrente podem ser obtidas. Os SCs podem ser analisados utilizando configurações com dois ou três eletrodos em VC. Quando utilizada a caracterização com dois eletrodos os materiais ativos são inseridos em uma solução eletrolítica separados por um dielétrico poroso. Já quando é utilizada a configuração com três eletrodos, são utilizados um eletrodo de trabalho, um contra- eletrodo e um eletrodo de referência (ANSARI et al, 2025)

A VC é uma técnica chave para avaliação dos SCs e assim adquirir maior entendimento sobre as reações eletroquímicas do material. VC é influenciada principalmente por três fatores: mudança de potencial, taxa de varredura e janela de tensão. As janelas de tensão abrangem limites definidos pelo usuário (E1 e E2) e ajustes lineares do potencial elétrico. A taxa de mudança de potencial,

indicada em mV/s, pode ser ajustada pelo usuário e é uma medida crítica para o entendimento da dinâmica de transferência de cargas. A resposta de corrente do dispositivo indica as características de transferência de carga e a eficiência em diferentes tensões. Com a área do circuito obtido por VC são indicadas as perdas de eficiência energética devido a elementos resistivos, e os valores de pico de corrente indicando trocas iônicas rápidas. Uma curva VC retangular normalmente indica o comportamento de EDLC, enquanto uma curva quase retangular com picos redox é típica de Pseudo-capacitores. (ANSARI et al, 2025)

Os SCs apresentam uma relação linear entre tensão e corrente, com curvas de VC retangulares e perfis de GCD (carga e descarga galvanostática, do inglês: *galvanostatic charge and discharge*) triangulares. Em contraste, as baterias apresentam picos redox acentuados em VC e platôs de tensão estáveis em GCD devido a reações faradaicas (Fig. 11 a, b). Com base nas características de VC e GCD, os materiais SC são classificados em três tipos: capacitores elétricos de dupla camada, materiais pseudo-capacitivos e materiais faradaicos (semelhantes a baterias). Os EDLCs apresentam VCs retangulares ideais e curvas de GCD lineares (Fig. 11 c, d). Materiais pseudo-capacitivos, como RuO_2 e MnO_2 , combinam redox de superfície e armazenamento de carga em dupla camada, apresentando VCs pseudorretangulares e curvas de GCD triangulares (Fig. 11 e, f). Compostos como óxidos/hidróxidos de Ni ou Co apresentam picos redox claros e platôs de tensão, típicos do comportamento Faradaico do tipo bateria (Fig. 10 g, h), e são classificados pseudo-capacitivos (ANSARI et al, 2025).

Figura 11. Curvas VC e GCD representativas são mostradas para: (a, b) comportamento típico de baterias e supercapacitores; (c, d) materiais EDLC; (e, f) materiais pseudo-capacitivos exibindo reações redox de superfície, intercalação iônica ou uma combinação de ambas; (g, h) materiais faradaicos caracterizados por atividade redox dominante ou mecanismos de armazenamento de carga semelhantes aos de baterias.



Fonte: Adaptado de Ansari, 2025

2.4.1 Supercapacitores do tipo EDLC

SCs do tipo EDLC carregam através de adsorção do eletrólito na interface do eletrodo, um processo baseado em separação de carga na interface do material ativo. Quando uma voltagem é aplicada, íons migram até o eletrodo carregado com carga oposta, gerando uma dupla camada elétrica na qual a energia é armazenada de forma física. Isso possibilita rápidos ciclos de carga e descarga, que é uma das principais características atualmente visadas para esse tipo de SC. O processo EDLC envolve eletrodos submersos em um eletrólito, onde o eletrólito se dissocia em íons. Cargas positivas e negativas são acumuladas no cátodo e no ânodo, respectivamente. Contra cargas da proximidade de cada eletrodo criam uma dupla camada de Helmholtz. As cargas mantêm diferença de potencial entre os eletrodos, armazenando energia até que o circuito é fechado. Esse mecanismo permite uma alta densidade de energia, estabilidade de ciclo e rápida performance de carga e descarga (ANSARI et al, 2025).

Patenteado pela primeira vez na década de 1950, o projeto EDLC revolucionou o conceito de armazenamento de energia ao eliminar a necessidade de reações químicas (como visto em baterias) ou uma camada dielétrica sólida (como em capacitores convencionais) para a transferência de energia.

Os EDLCs permitem carga e descarga em segundos, completando até 100.000 ciclos com facilidade. Para maximizar o desempenho do EDLC, os eletrodos são normalmente feitos de materiais como carvão ativado ou outras substâncias porosas à base de carbono, que oferecem alta área de superfície, porosidade substancial e distribuição de poros otimizada. Carbono ativado com grande área de superficial (até $2000 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) é comumente empregado para aumentar a capacitância em dispositivos EDLC. Os EDLCs têm uma densidade de energia menor de 5–10 Wh/kg em comparação com baterias devido ao seu armazenamento de carga puramente eletrostática. Os EDLCs são altamente eficientes em densidade de potência, vida útil e estabilidade térmica, tornando-os adequados para ciclos rápidos de carga-descarga e aplicações que visam alta durabilidade (ANSARI et al, 2025).

2.4.2 Materiais de carbono como SC do tipo EDLC

A escolha do material do eletrodo é um fator-chave que afeta o desempenho de um supercapacitor. Os materiais utilizados nos supercapacitores podem ser geralmente categorizados em

três grupos: carbonos, óxidos de metais de transição e polímeros condutores. Diferentes materiais à base de carbono, como carvões ativados, aerogéis de carbono, grafeno, nanotubos de carbono, nanofibras de carbono, carbono tipo cebola e nanopartículas de carbono vem sendo testados para aplicações como supercapacitores (SK, et al 2023; GABER et al, 2025).

As vantagens dos materiais a base de carbono como eletrodos supercapacitores podem ser atribuídas à sua grande área superficial acessível e aos poros que facilitam o acúmulo eficiente de carga na interface eletrodo-eletrólito, o que proporciona altos valores de capacitância. Suas características estruturais e físicas os tornam ideais para materiais de eletrodo em diversas aplicações onde o armazenamento de cargas se baseia principalmente na criação de dupla camada eletroquímica na interface eletrodo/eletrólito. (SK et al, 2023; GABER et al, 2025)

A capacitância específica (EC) de um material de carbono depende de sua morfologia, área superficial, distribuição do tamanho dos poros, estrutura química, arranjos atômicos (conjugados ou não conjugados, afetando a condutividade), e grupos funcionais de superfície. A formação da dupla camada elétrica na superfície dos carbonos porosos cria a separação de cargas iônicas opostas e o movimento de íons em direções opostas dentro dos poros do material do eletrodo. A condutividade iônica do eletrólito dentro da matriz de um eletrodo poroso é diferente daquela do eletrólito isolado. Os principais requisitos dos materiais considerados para eletrodos à base de carbono para aplicação em Scs são: alta condutividade, grande área superficial específica e grande volume de poros e distribuição de tamanhos de poros (SK et al, 2023; GABER et al, 2025). Cada uma das características leva a diferentes propriedades eletroquímicas nos materiais de interesse.

3. Objetivos

3.1 Objetivo geral

Funcionalizar a grafite expandida e o carbono grafitico por plasma frio gerado pelo gás nitrogênio em meio líquido ácido e em meio líquido aquoso para aplicação dos produtos tratados como supercapacitores.

3.2 Objetivos específicos

- Funcionalizar a EG por NTP em meio aquoso e em meio aquoso;
- Funcionalizar o CG por NTP em meio aquoso e em meio ácido;
- Caracterização os materiais produzidos em ambos os tipos de carbono utilizados para avaliar o grau de funcionalização e as modificações estruturais das amostras
- Testar aplicação da EG, e seus produtos gerados a partir do tratamento NTP como supercapacitores a partir de testes eletroquímicos
- Testar aplicação da CG, e seus produtos gerados a partir do tratamento NTP como supercapacitores a partir de testes eletroquímicos

4. Metodologia

4.1 Soluções e Reagentes

- As amostras de carbono grafítico CG produzidas por plasma térmico a partir da degradação do gás natural veicular GNV foram doadas pela empresa Carbono Brasil Clean Technologies Ltda., Florianópolis. O carbono grafítico foi produzido por plasma térmico de argônio pela degradação do GNV na ausência de oxigênio formado carbono sólido como produto com diferentes características que depende da temperatura interna do reator. A amostra CG usada neste trabalho foi obtida em temperaturas de 1000 a 1200 °C contendo estrutura variada de carbono amorfo e grafítico.
- Grafite expandido com tamanho de partículas de 0,5 µm foram adquiridas da pela Cia Nacional de Grafite Ltda
- Gás Nitrogênio 99% de pureza adquirido da White e Martins Ltda
- Ácido Nítrico adquirido da Sigma Aldrich

4.2 Equipamentos

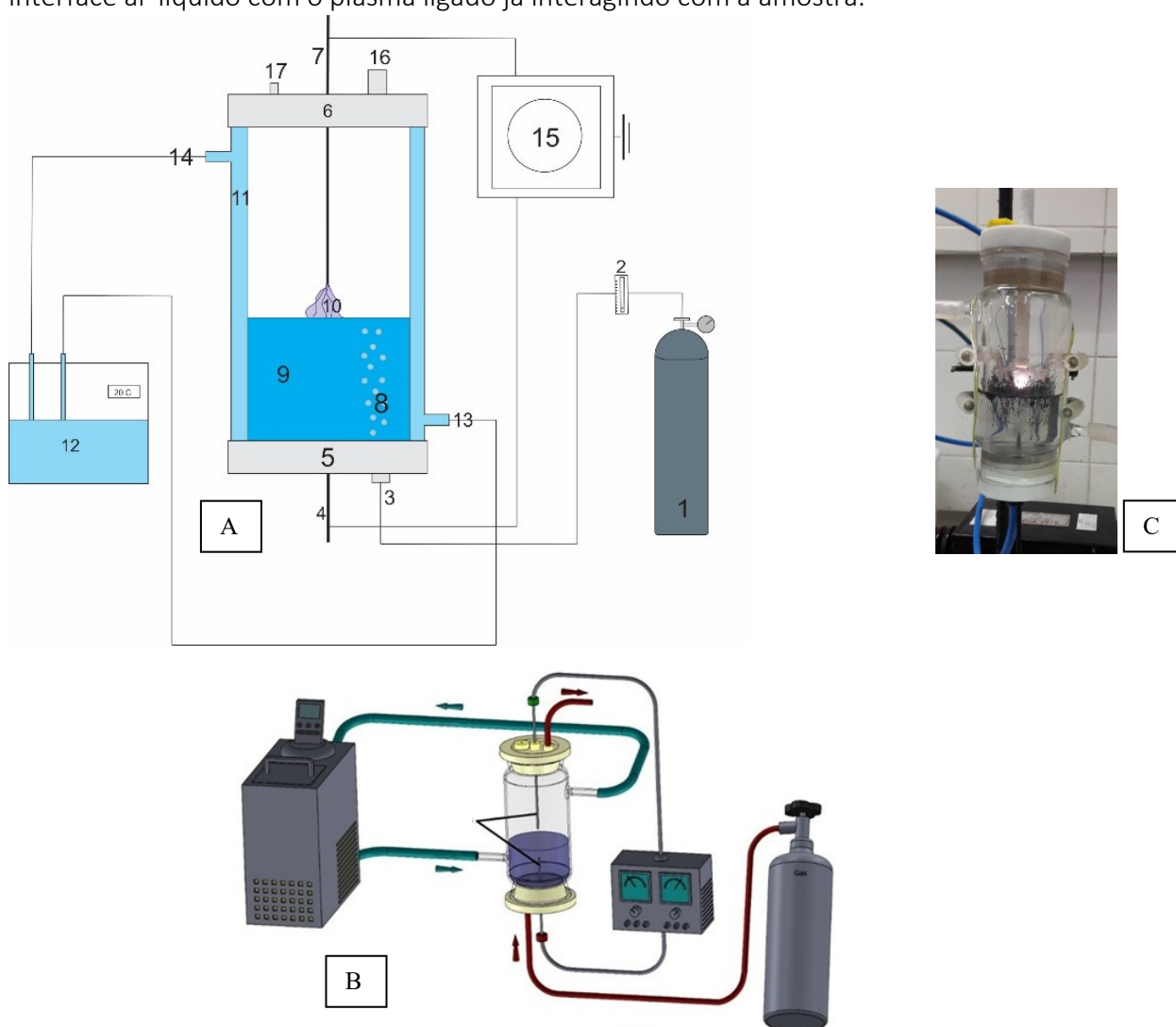
- Variador de tensão (Variak)
- Transformador de alta tensão 17 kV (Neonema)
- Banho termostatizado MQBTC 99-20 (Microquímica)
- Balança analítica MARK 210A (Bel equipamentos analíticos)

4.2.1 Sistema de plasma frio

Para a realização dos experimentos de funcionalização das amostras EG e CG que foi utilizado esta apresentado na Figura. 12. O sistema de plasma frio consiste de um reator de vidro borosilicato e tampas de nylon removíveis. As tampas permitem a fixação de dois eletrodos para a descarga de plasma e entrada e saída do gás e adição e remoção da amostra. O reator de vidro de borosilicato possui camisa dupla com controle de temperatura através de um banho termostatizado. Os dois eletrodos pontiagudos usados são de tungstênio com 2% Tório de alta resistência a erosão e acoplados ao reator, um na tampa superior e outro na tampa inferior, concêntricamente. A água atua como barreira dielétrica e, portanto, o sistema é considerado plasma frio de descarga de barreira dielétrica. O gás de plasma é inserido através da entrada inferior e é utilizado para a homogeneização

da solução e criação uma atmosfera gasosa úmida na parte superior do reator, onde ocorre a descarga de plasma. (BENETOLI, 2011). Os parâmetros de operação estão apresentados na Tabela 2.

Figura 12. Desenho esquemático do sistema de plasma frio (A), onde: (1) Cilindro de gás; (2) rotômetro; (3) entrada de gás; (4) eletrodo inferior; (5) tampa de teflon inferior; (6) tampa de teflon superior; (7) eletrodo superior; (8) bolhas de gás/agitação dissolução; (9) meio líquido; (10) descarga de plasma; (11) camisa dupla; (12) banho termostatzado; (13) entrada de água do banho termostatzado; (14) saída de água do banho termostatzado; (15) transformador de alta tensão; (16) saída de gás; (17) entrada com tampa de teflon para o reator. (B) Desenho esquemático do sistema de plasma frio que permite melhor visualização do sistema. Em (C), uma foto do reator com EG na interface ar-líquido com o plasma ligado já interagindo com a amostra.



Fonte: a autora.

Tabela 2. Parâmetros utilizados nos experimentos de funcionalização com NTP

Parâmetros	Valores
Fluxo de gás	0,5 L min ⁻¹
Tipo de gás usado	N ₂
Temperatura	20 °C
Volume da água usada no reator	100 mL
Tempo de tratamento	30 min
Distância do eletrodo superior sob a água e a superfície do líquido	10 mm
Distância do eletro inferior submerso até a superfície do líquido.	15 mm
Corrente usada	CA
Tensão de descarga máxima	17 kV
Potência aplicada média	50 W

Fonte: a autora.

4.3 Funcionalização de grafite em reator de plasma frio em meio aquoso

A funcionalização das amostras de EG e CG foi realizada no reator de plasma frio por 30 min. As amostras que foram utilizadas nos experimentos NTP usando somente água na fase líquida foram denominadas EGW e CGW e as amostras utilizadas nos experimentos onde a fase líquida contém solução de ácido nítrico 0,1 molL⁻¹ foram denominadas EGN e CGN.

O grafite expandido EG possui baixíssima densidade, portanto foi usado apenas 0,05 g de amostra para que toda a amostra entrasse em contato com o plasma, enquanto CG que possui densidade maior foram utilizados 0,4 g, de forma que a quantidade utilizada tivesse totalmente na interface de forma que a de CG cobrisse toda interface ar-líquido com uma espessura que permitisse que a amostra entrasse em contato com o plasma. Após os 30 min de experimento as amostras foram filtradas e lavadas com uma solução de água e etanol 1:1 três vezes e conduzidas a estufa para retirar toda a fase líquida que ainda permanecesse na amostra após a filtragem, durante a noite com temperatura de 50°C.

4.4 Métodos de caracterização

Os métodos de caracterização utilizados nesse trabalho são técnicas que fornecem informações de grande relevância para que os produtos das reações sejam caracterizados de forma a

fornecer informações importantes que permitam a avaliação da eficiência dos experimentos.

Foi avaliada a mudança na estrutura cristalina das amostras, os grupos funcionais presentes, relação entre carbono e oxigênio, e a diferença entre as capacitâncias e densidade de energia das amostras que devem ocorrer devido a de inserção de novos grupos.

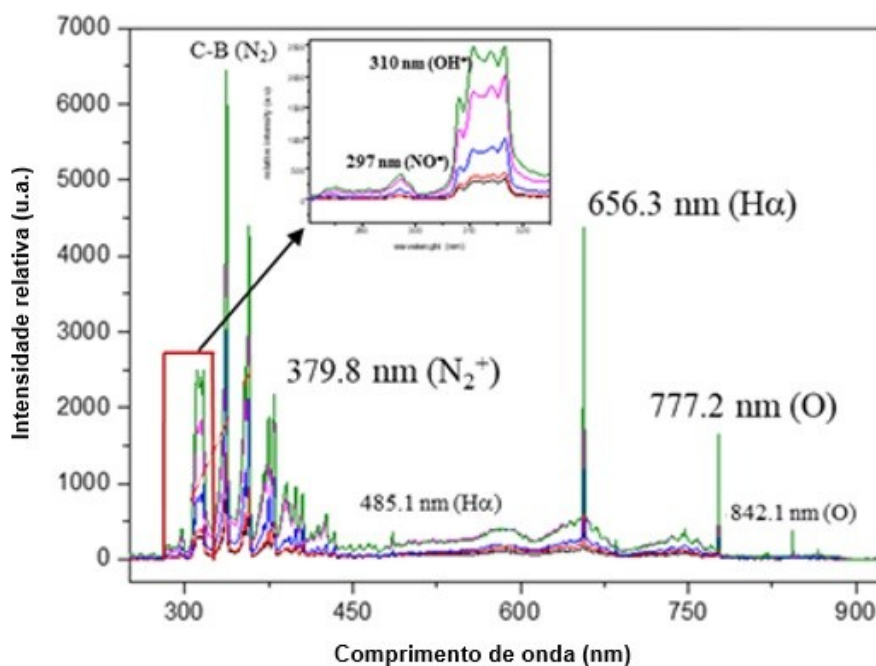
4.4.1 Identificação de espécies reativas – OES

As espécies ionizadas gasosas produzidas em NTP foram identificadas por um espectrômetro de emissão USB2000 UV-Vis Ocean Optics (OES). O OES opera em uma faixa de 200 nm–900 nm, onde são aplicadas diferentes frequências (60, 100, 200, 300, e 500 Hz), que foram usadas para identificar as espécies ionizadas na interface gás/água. A fibra óptica do espectrômetro foi fixada no reator NTP por uma janela de quartzo. O espectro de emissão foi gravado do vapor da interface gás/água sob a superfície da água diretamente na região de descarga do plasma.

Na Figura 13 é apresentado o espectro de emissão gerado a partir do plasma frio pelo reator utilizado nesse trabalho quando o N_2 é o gás utilizado para a geração do plasma. Os resultados foram obtidos no trabalho de Crema, 2020, onde o mesmo reator e gás que são utilizados nesse trabalho foram caracterizados.

Pelo espectro de emissão (OES) é possível identificar as espécies gasosas de nitrogênio e oxigênio geradas pelo plasma. A região entre os sinais em 320 nm a 350 nm é relacionada com espécies de N_2 (C-B), já em 379,8nm o sinal gerado é relacionado a espécies N_2^+ (B-X). Os sinais presentes em 656,3 nm e 485,1 nm são associados com a série de Balmer onde α e β lines são relacionados ao hidrogênio. A espécie $NO\bullet$ é identificada em 297 nm e $OH\bullet$ em 310 nm, ambos os radicais são produzidos na interface gás-líquido e são muito importantes para as reações que ocorrem em NTP devido à alta instabilidade dos radicais. (CREMA et al, 2020)

Figura 13. Espectro de emissão óptica (OES) de espécies de nitrogênio e oxigênio produzidas por NTP as frequências aplicadas (— 60, — 100, — 200, — 300 e — 500 Hz).

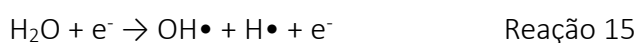


Fonte: CREMA et al, 2020

No espectro é possível visualizar entre a região de 320 e 350 nm o sistema N₂, e N₂⁺ a 379.3 nm, que dominaram a emissão no espectro. Entre 250- 300 nm é possível identificar o sinal gerado pelo radical NO• em baixa intensidade, que é gerado no sistema devido as seguintes reações: (CREMA et al, 2020):



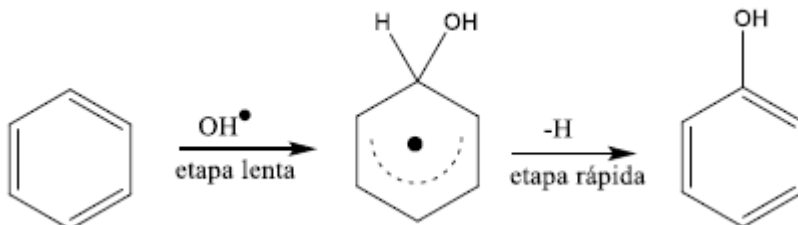
No espectro também se visualiza a presença das linhas de emissão referentes ao oxigênio atômico em 777 e 842 nm. Na região de 310 nm está presente o sinal espectral proveniente do radical OH•, que é a principal espécie reativa formada no sistema. A presença de OH• ocorre devido a vaporização da água pelo impacto dos elétrons de alta energia, que são provenientes da descarga de plasma, e são formados de acordo com a equação (CREMA et al, 2020):



De modo geral, o OH• é a principal espécie reativa formada no sistema do NTP. É ele quem comanda as principais reações oxidativas (CREMA et al, 2020), que pode levar a funcionalização das

amostras escolhidas para serem utilizadas no NTP.

Nas amostras utilizadas nesse trabalho estão presentes compostos com anéis aromáticos, como é o caso do grafite, $\text{OH}\cdot$ que pode reagir pelo mecanismo de adição seguido de eliminação (CREMA et, 2020):



Reação 16

A etapa lenta da reação ocorre no momento da adição do radical ao anel aromático, o que leva a formação do intermediário com a carga decentralizada no anel. O intermediário é instável e ocorre a eliminação rápida do hidrogênio, a estabilidade do composto é reestabelecida e a formação do produto hidroxilado, ou com outros grupos funcionais como ocorre no trabalho dessa tese é obtida. (ANSLYN, 2006).

4.4.2 Microscopia eletrônica de varredura e Microscopia eletrônica de transmissão (MEV, MET)

A microscopia eletrônica de varredura (MEV) coleta a resposta dos elétrons e fótons refletidos pela amostra, já a microscopia eletrônica de transmissão (MET) é uma resposta aos elétrons transmitidos pela amostra. (KWIECÍŃSKA et al, 2019) As imagens amplificadas das amostras a partir de feixes de elétrons permite amplificação de até 10.000.000 de vezes e resolução de 0,5 nm.

O feixe de elétrons gerados utilizado no MEV afeta a amostra e causa a emissão de elétrons com várias energias e outros tipos de radiação, que fornecem informações sobre a morfologia da superfície da amostra, composição, estrutura cristalográfica e outras propriedades. A técnica MET é apropriada para a análise de unidades estruturais para todos os tipos de materiais carbonáceos incluindo o grafite. A análise pode fornecer informações sobre topografia, morfologia, composição e características cristalográficas. MET é uma ferramenta muito poderosa para caracterização qualitativa e quantitativa de micro e nanoestruturas de materiais e sua composição química local (KWIECÍŃSKA et al, 2019, DUARTE, 2003).

As análises de MEV foram realizadas no equipamento FE-SEM JEOL JSM-6701F, e as análises de MET no equipamento MET-JEM-2100 MET disponíveis no Laboratório Central de Microscopia Eletrônica (LCME) na UFSC.

4.4.3 Raman

A técnica de Raman baseia-se no efeito Raman, que é quando um material espalha uma radiação monocromática de forma inelástica com frequência de radiação diferente da frequência de radiação incidida sobre ele. A técnica fornece informações quantitativas e qualitativas sobre a composição e propriedades estruturais da amostra (LETTI, 2013).

Os espectros Raman foram adquiridos por meio de um microscópio Raman XploRA (HORIBA, França), utilizando um laser de 638 nm e um filtro de densidade neutra de 1%, renderizando a amostra a uma potência de 10 mW. Os espectros foram adquiridos na faixa de 400 a 3200 cm^{-1} , com 3 repetições de exposição de 45 segundos. Entre 6 e 9 espectros foram coletados de cada amostra. A correção da linha de base, a deconvolução dos espectros e a correção da linha de base das bandas de interesse foram realizadas utilizando o software LabSpec v.5.7 (HORIBA, França) e o software Origin Lab 9.

4.4.4 Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

As ligações covalentes de compostos orgânicos e inorgânicos possibilitam que esses absorvam ou emitam várias frequências de radiação na região do vermelho no espectro eletromagnético. Compostos que possuem momento de dipolo variável em função do tempo e ligações químicas não simétricas são propensos a adsorção de radiação infravermelha, o que faz a técnica ser empregada comumente para identificação dos grupos funcionais presentes na amostra (SKOOG et al, 2002).

As amostras para análises de FTIR foram realizadas em pastilhas de KBr e analisadas em um equipamento espectrômetro de infravermelho FTLA 2000 Marca ABB, disponível na Central de análises do Departamento de Química da UFSC.

4.4.5 Difração de raios X (DRX)

A análise de difração de raios-x é utilizada na identificação qualitativa de estruturas cristalinas, pois todo material cristalino possui um padrão de difração característico. Em materiais carbonáceos,

o espaçamento intermolecular e o tamanho relativo do cristalito pode ser determinado por essa técnica (PIERSON, et al 1993). A distância interlamelar pode ser calculada pela Lei de Bragg:

$$n\lambda = 2d \sin\theta \quad (\text{Equação 1})$$

Onde, n será um número inteiro, λ é o comprimento de onda da radiação incidente, d a distância interplanar dos planos hkl e θ o ângulo de incidência dos raios X.

O tamanho dos cristalitos pode ser determinado pela equação de Scherrer:

$$L_c = \frac{0,89\lambda}{\beta \cos\theta} \quad (\text{Equação 2})$$

Onde 0,89 é uma constante típica para L_c de grafite, λ é o comprimento de onda da radiação incidente, β a largura do pico de difração a meia altura de intensidade máxima, e θ o ângulo de difração.

As análises foram realizadas com varredura de 5 a 60 θ com incremento de 0,06 graus e tempo de 2 s por frame. As amostras de difração de raios-X foram analisadas em X-ray diffraction XRD, PANanalytical, modelo X'Pert Pro, em geometria Bragg–Brentano com Cu $K\alpha$ $\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$ disponível no CENIMAT da Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade Nova de Lisboa campus Caparica.

4.4.6 Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS)

A técnica de XPS consiste na caracterização de superfícies. Nessa técnica é utilizada uma fonte de radiação eletromagnética que é utilizada para ejetar elétrons de uma amostra. Os fotoelétrons ejetados possuem energia cinética distribuída em picos que são associados aos níveis dos elétrons do átomo fotoionizado. A energia de ligação desses elétrons é obtida a partir da sua energia cinética, pois a energia dos fótons incidentes na amostra é conhecida. A integral de cada pico obtido mostra a quantidade dos átomos no volume detectado (SHAKESHEFF et al, 1999).

As análises de XPS para as amostras EG, EGW e EGN foram realizadas usando um espectrômetro de ânodo duplo XSAM800 não monocromático da KRATOS. Foi utilizada radiação Mg $K\alpha$ $h\nu = 1253,6 \text{ eV}$. As regiões detalhadas foram ajustadas usando o freeware XPSPeak 4.1. Os fatores de sensibilidade utilizados para quantificação foram os da biblioteca de software de aquisição (Vision 2 para Windows, versão 2.2.9 da KRATOS): 0,328 para C 1s, 0,736 para O 1s e 0,505 para N 1s.

Já as análises para as amostras CG, CGW e CGN foram realizadas Espectrômetro de Fotoelétrons de Raios X, Marca: ThermoScientific, Modelo: K-Alpha (alvo de Al 1.486,6 eV) (Brno, Czech Republic) disponível em laboratório na Unicamp/SP.

4.4.7 Voltametria Cíclica (VC)

As análises de voltametria cíclica foram aplicadas para a investigação da performance de cada material como supercapacitor. Para realização das análises foi realizado um sistema com configuração com três eletrodos imersos em solução de Na₂SO₄ 1 mol L⁻¹ como eletrólito de suporte. O estudo foi realizado fazendo as análises com varredura entre 0.01 e 0.175 mV s⁻¹ para a realização do cálculo de capacitância específica gravimétrica (*Cp*) de acordo com a Equação 3:

$$A = Cp \, m \, v \, \Delta V \quad (\text{Equação 3})$$

onde *A* (μA V) é a área do voltamograma cíclico, *Cp* (F g⁻¹) a capacitância específica gravimétrica, *m* (g) a massa do material imobilizado no topo do eletrodo, *v* (V s⁻¹) a taxa de varredura e *ΔV* (V) a janela de potencial.

A densidade de energia gravimétrica (*Ed*) também foi calculada de acordo com a Equação 4:

$$Ed = \frac{Cp \, \Delta V^2}{2 \times 3.6} \quad (\text{Equação 4})$$

onde *Ed* (Wh kg⁻¹) é a densidade de energia gravimétrica, *Cp* (F g⁻¹) a capacitância específica gravimétrica e *ΔV* (V) a janela de potencial.

De acordo com a Lei de Power, é possível estimar a contribuição da cinética de eletrodos faradaicos capacitivos com superfície limitada e controlados por difusão usando a Equação 5:

$$I = a \, v^b \quad (\text{Equação 5})$$

onde *I* (μA) é a resposta de corrente a uma determinada tensão, *a* é um parâmetro constante, *v* (V s⁻¹) é a taxa de varredura e *b* é o parâmetro adimensional que governa os processos do eletrodo. Aplicando a função logarítmica em ambos os lados da equação 3, é possível encontrar o valor de *b* a partir da inclinação da curva de regressão linear de *log I* vs. *log v* em diferentes potenciais aplicados.

Para a caracterização eletroquímica dos materiais dos eletrodos do supercapacitor foi utilizado um potenciostato/galvanostato portátil (Metrohm DropSens, μ Stat-i 400s, Suíça). O equipamento foi conectado sem fio ao software DropView 8400 (versão 3.78), controlado por computador. A célula eletroquímica foi preenchida com 5 mL de Na_2SO_4 $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ em uma configuração de três eletrodos, com $\text{Ag}/\text{AgCl}, \text{KCl}_{(\text{sat})}$ utilizado como o eletrodo de referência, um fio de platina como contador ou contra eletrodo e eletrodo de carbono vítreo (ECV) como eletrodo de trabalho.

4.4.7.1 Preparação dos eletrodos de trabalho

Primeiramente todos os eletrodos de trabalho ($\text{GCE}/\varnothing = 3 \text{ mm}$) foram limpos e tiveram a superfície polida com feltro embebido em Al_2O_3 $0,5 \text{ }\mu\text{m}$ e depois $0,03 \text{ }\mu\text{m}$. Após a limpeza com alumina o eletrodo fica 10 min em banho ultrassônico em uma mistura de etanol/água (1:1 v.v%) para a dessorção dos contaminantes em excesso da alumina. Para a construção de cada eletrodo de trabalho foram pesados 1 mg de cada amostra que foi solubilizado em 500 μL de água ultrapura e 500 μL de Nafion® 0.3 %. Após isso as soluções foram levadas a ultrassom de ponteira para homogeneização dos materiais.

Os eletrodos foram modificados pingando uma alíquota de 5 μL de uma suspensão previamente preparada e secados por 10 min em $40 \text{ }^\circ\text{C}$. O montante de massa foi calculado e é corresponde a $0,078 \text{ mg.cm}^{-1}$. Os eletrodos foram nomeados GCE/CG; GCE/CGW; GCE/CGN; GCE/EG; GCE/EGW e GCE/EGN.

4.4.7.2 Medidas eletroquímicas

As análises de voltametria cíclica (CV) foram conduzidas com uma janela de potencial de +0,0 a 1,0 V vs $\text{Ag}/\text{AgCl}, \text{KCl}_{(\text{sat})}$ seguido da análise reversa em diferentes taxas de varredura.

5. Resultados

Os resultados para a os experimentos de funcionalização de EG por NTP foram organizados por técnicas de caracterização para melhor compreensão do efeito do plasma em cada a amostra e são apresentados na seção 6. Os resultados referentes aos experimentos realizados na amostra de CG são apresentados por técnica com a mesma finalidade e são apresentados na seção 7.

6. Caracterização da grafite expandida

6.1 Análise de infravermelho

As análises de infravermelho (FTIR) para as amostras EG, EGW e EGN estão apresentadas na Figura 14, onde estão presentes bandas de grupos funcionais que são facilmente relacionadas a ligações de carbono, em 1670 a 1580 cm^{-1} referente a vibração de centros aromáticos, o que é relacionado a estrutura da grafite. Também é possível identificar a presença do estiramento da ligação O-H identificado pela grande banda de 3600 a 3200 cm^{-1} (HANIFAH et al, 2014).

O ombro ao lado do estiramento O-H identificado em todas as amostras, entre aproximadamente 3300 a 3050 cm^{-1} , é identificado como estiramento de C-H em grupos aromáticos.

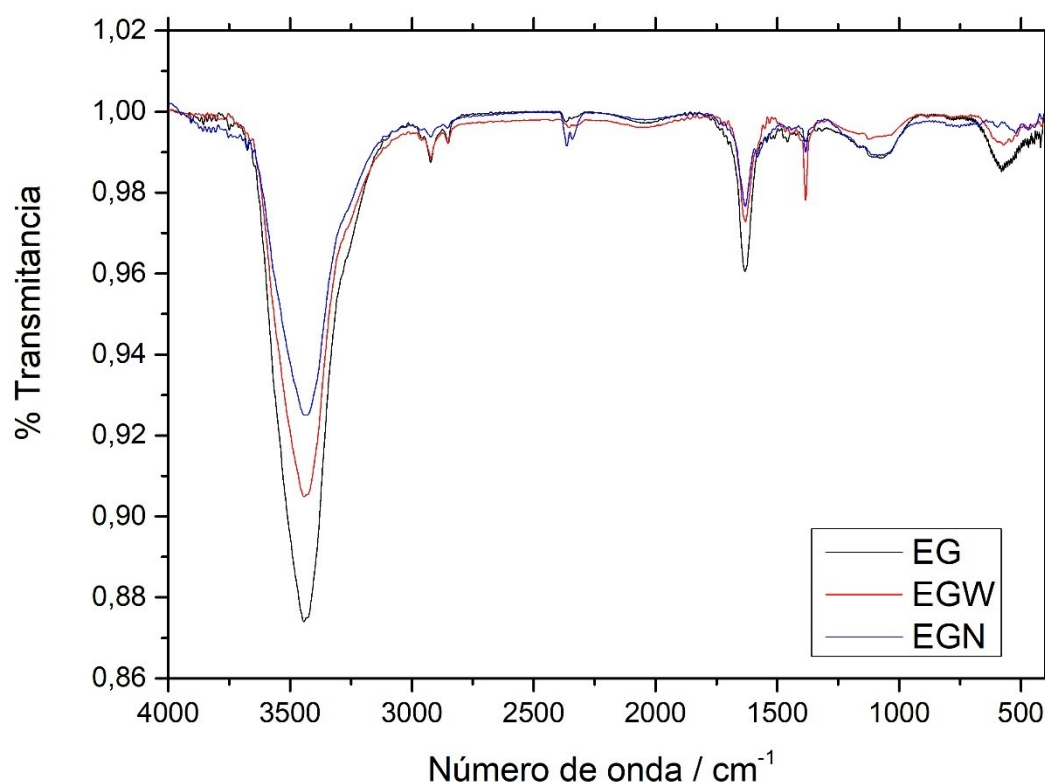
Na amostra EGN também apresenta uma pequena banda em 1380 cm^{-1} , que corresponde a espécie NO^3 , que é incorporada a amostra como um subproduto do tratamento de plasma de nitrogênio em meio aquoso devido a reações radicalares (RIES et al, 2011).

As bandas identificadas entre 940 a 835 cm^{-1} e 880 a 750 cm^{-1} , que são referentes a ligação de $\text{R}_2\text{C}=\text{CHR}$ fora do plano e anel benzênico tri-substituído.

As bandas de EGW e EGN entre 700 e 500 cm^{-1} possivelmente tratam-se de ligações N-H fora do plano, provenientes também do gás N_2 utilizado no plasma.

As amostras também possuem bandas em 1739 cm^{-1} indicando a vibração em ácido carboxílicos, já em 1616 cm^{-1} identifica-se vibrações de bandas aromáticas, em 1149~1224 cm^{-1} ocorre a vibração de grupos alcóxi e epóxi, em 1043 cm^{-1} identifica-se a vibração de grupos alcóxi (SAHAIMIN et al, 2022; HANIFAH et al, 2014; RUIZ et al, 2019).

Figura 14. Análise de infravermelho para as EG, EGW e EGN.



Fonte: a autora

6.2 Microscopia eletrônica de varredura

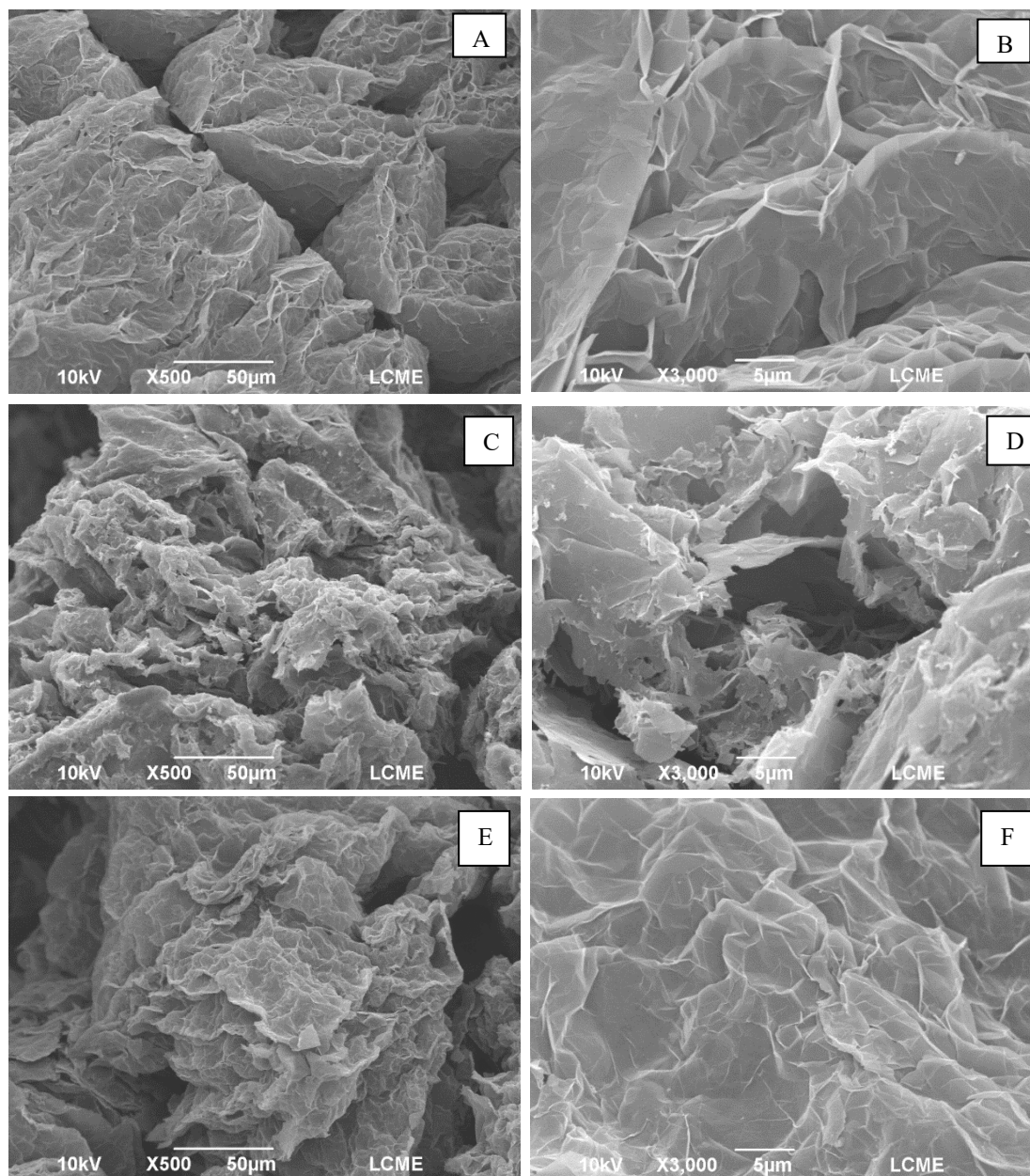
As análises de MEV para as amostras de EG, EGW e EGN foram realizadas para a determinação da morfologia, organização (cristalinidade), superfície e tamanhos das amostras antes e após a exposição das amostras em NTP.

Na figura 15 é apresentado a micrografia das amostras por MEV de EG, EGW e EGN com duas ampliações para melhor visualização da modificação que pode ter ocorrido nos materiais tratados.

Para EG (Figura 15 A e B) o material apresenta elevada distância entre as camadas de grafite, comum para esse tipo de grafite expandido devido a previa modificação da estrutura da grafite (Tang et al, 2025). A grafite expandida é um material que parte da grafite comum que é submetido a experimentos com ânions, ácido forte e altas temperaturas o que modifica a grafite de forma que a grafite tratada possua maior distância entre camadas de uma forma heterogênea (Tang et al, 2025), conforme é observado nas Figura 15 A e B. Em ambas as micrografias a grafite é identificada como um material que é composto de partículas muito finas devido ao enfraquecimento das interações de Van der Waals conforme é observado em óxido de grafeno e óxido de grafite, (SMANIOTTO, 2015).

A amostra EG possui um grau de cristalinidade, e com tamanhos de camadas aparentemente similares. Nas micrografias não é apresentada uma estrutura homogênea devido a separação das camadas, sugerindo que o material não tenha cristalinidade uniforme.

Figura 15. Micrografia de MEV para as amostras (A e B) EG, (C e D) EGW e (E e F) EGN



Fonte: a autora

Nas micrografias apresentadas para EGW (Figura 15 C e D) e para EGN, (Figura 15 E e F) é observado que as amostras possuem camadas mais aglomerados e desorganizadas em relação as observadas nas micrografias de EG. Em relação ao observado em EG, as amostras se encontram mais empacotadas e com camadas com tamanhos menores (BRKOVIC et al, 2014). As diferenças observadas sugerem que pode ser encontradas diferenças estruturais após o tratamento NTP, que

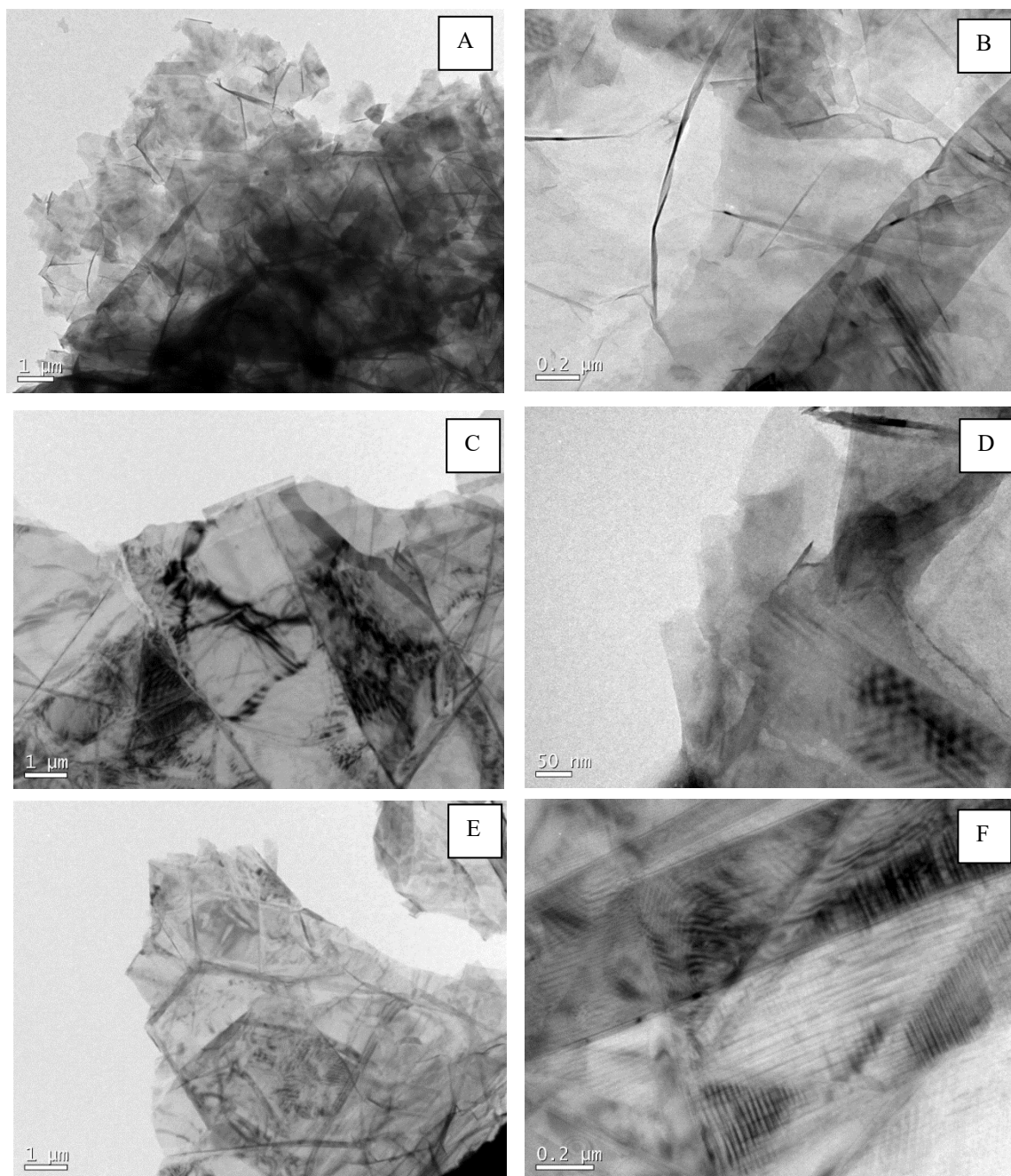
podem não ser muito significativas quando observadas na forma *bulk*. É verificado que pontualmente são encontrados maiores defeitos estruturais e grande inserção de poros após o tratamento de NTP, principalmente para a micrografia da amostra EGW, Figura 15 D (BRKOVIC et al, 2014 e NIU et al 2024) .

6.3 Microscopia eletrônica de transmissão

As micrografias de MET foram realizadas nas amostras para análise da quantidade de camadas presentes nas amostras e também a organização das camadas de forma geral. As micrografias de MET de EG, EGW e EGN são apresentadas na Figura 16.

Pelas imagens de MET não é possível afirmar qual das amostras possui menor número de camadas pois as amostras são heterogêneas, de forma que são apresentadas somente imagens que representam determinados locais das amostras. Para um resultado mais confiável em relação ao que é observado em MET múltiplas áreas da amostra deveriam ser realizadas, devido aos efeitos do plasma não terem caráter homogêneo.

Figura 16. Micrografia de MET para as amostras (A e B) EG, (C e D) EGW e (E e F) EGN



Fonte: a autora

Na Figura 16 observa-se as micrografias de MET para EG, (Figura 16 A e B). Nas bordas da amostra da Figura 16 A, o material apresenta uma quantidade de camadas gráficas menor, um material com caráter mais fino, isso pode ser afirmado pois a cor e o contraste observados na micrografia do material é mais clara que nas regiões centrais da amostra o que sugere mais folhas de grafite empilhadas de forma desorganizada devido ao não ser uniforme nas partes mais escuras, sugerindo também um menor grau cristalinidade e de empacotamento das folhas da grafite por interações de Van der Waals (Brokovic et al, 2014). Na Figura 16 B observa-se um material com pouco empilhamento de camadas do grafite, que pode ser similar aos grafenos de até 10 camadas ou um

filme fino de grafite.

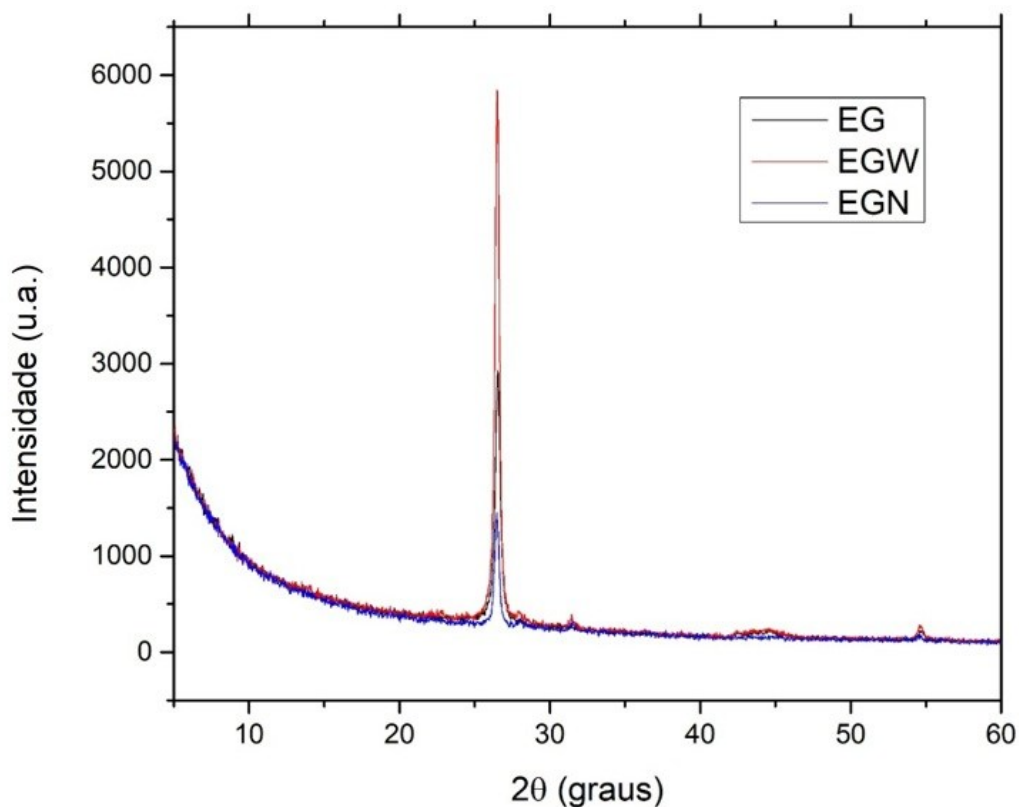
Já para EGW (Figura 16 C e D), é observada uma região onde não há tantas camadas gráficas aglomeradas, Figura 16 C, onde um material com poucas camadas é observado devido ao contraste ser pouco pronunciado remetendo a uma amostra que possui camadas gráficas empilhadas que pode ser similar ao óxido de grafeno. Na Figura 16 D o contraste é mais escuro e observa-se um padrão de linhas cruzadas, o que sugere uma organização das camadas gráficas o que identifica que o material ainda possui certo grau de cristalinidade. (Brokovic et al, 2014; NIU et al 2024; Smaniotto et al, 2016)

Para a amostra EGN, a micrografia apresentada nas Figura 16 (E e F) a amostra apresenta características razoavelmente distinta das observadas em EGW, com menor contraste em geral, o que sugere um menor número de camadas gráficas empilhadas, Figura 16 E, quando comparado as outras amostras. A amostra apresenta padrões de sobreposição de camadas gráficas observado na Figura 16 F, similares as observadas nas micrografias de EGW, nas partes mais escuras da imagem, sugerindo uma estrutura com maior cristalinidade (Brokovic et al, 2014).

6.4 Difração de raios X

A análise de DRX foi realizada em todas as amostras, Figura 17, para a determinação dos planos cristalográficos presentes, cálculo interlamelar e tamanho dos cristalitos.

Figura 17. Difração de raios X para EG, EGW e EGN.



Fonte: a autora

Para as amostras de XRD, todas as amostras apresentam o pico característico em 26° , que é associado aos materiais gráfiticos ou óxidos gráfiticos, onde esse pico é uma representação do plano 002, que caracteriza a distância interlamelar do material, não há no difratograma qualquer outro pico que seja visível e relevante na análise.

A distância interlamelar foi calculada pela Equação 1 e seus resultados são apresentados na Tabela 3. Os valores para a distância interlamelar são muito similares devido as amostras não apresentarem efeito significativo de esfoliação. Todas as amostras possuem os valores muito próximos de distância interlamelar, o que era esperado para DRX, pois o ângulo do pico máximo é o mesmo para todas.

O tamanho dos cristalitos foi calculado pela Equação e está apresentado na Tabela 3. Os valores que o tamanho do cristalito é um relativamente maior para EGW. Para EG e EGN os valores

são muito similares, de forma que NTP não teve contribuiu de forma significativa nessa característica em EGN.

A condutividade dos materiais de carbono costuma a aumentar com o tamanho do cristalito, de forma que EGW apresentou o maior tamanho de cristalito, então tende a ser o material com maior condutividade, entre os materiais analisados, e consequentemente possuir maior capacidade de ser aplicado como SC do tipo EDLC. O tamanho dos cristalitos pode ter se diferenciado nessa característica devido à perda a funcionalização e inserção de poros no material levando EGW a ser o material com maior tamanho de cristalito em comparação com os outros materiais analisados.

Tabela 3. Dados calculados de DRX

	EG	EGW	EGN
Distância interlamelar (Å)	0,34450	0,34369	0,34361
Tamanho do cristalito (μm)	2,1836	2,4810	2,0948

Fonte: a autora

6.5 Raman

Os espectros de Raman das amostras EG, EGW, EGN são apresentados na Figura 18. Múltiplas áreas da superfície foram analisadas devido ao aspecto heterogêneo das estruturas como consequência do tratamento de EG por NTP, porem somente um espectro representativo é apresentado representando as características mais observadas no conjunto de espectros.

O pico no espectro Raman para carbono possui picos bem conhecidos como em $\sim 1350\text{ cm}^{-1}$ que é chamado de banda D, que ocorre devido respiração do modo A_{1g} do carbono sp^3 , que representa defeitos na estrutura grafítica. Já o pico em $\sim 1582\text{ cm}^{-1}$ é chamado de banda G, é associado ao nível de grafitação da amostra, que é um modo vibracional E_{2g} de carbonos sp^2 que indica o quão cristalino são as amostras da grafite, constituídos somente de ligações sp^2 (DESTIARTE et al, 2023)

Na Figura 18 o espectro Raman associado a EGW indica uma banda D bem larga e com grande intensidade, indicando maior quantidade de ligações sp^2 e consequentemente a diminuição da cristalinidade do da cristalinidade.

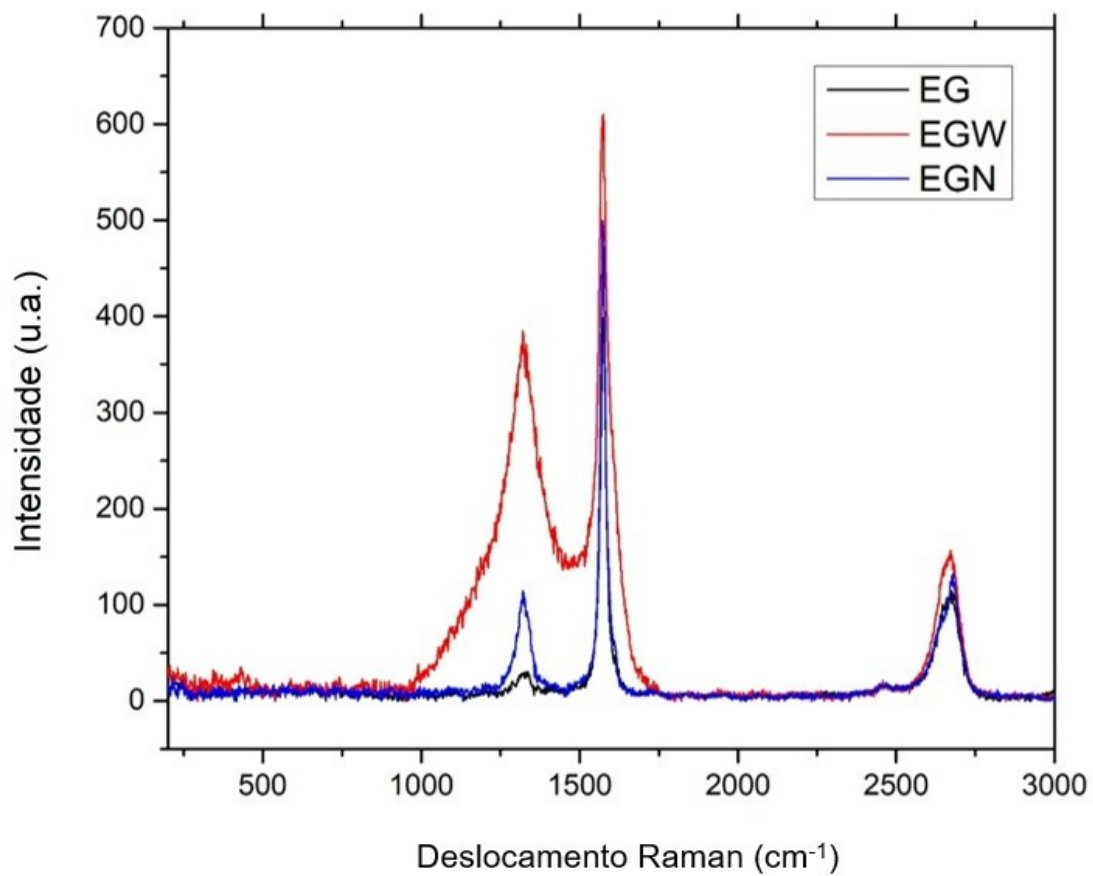
Para o espectro associado a EG a banda D é muito pequena, de forma que o material não se trata de um material puramente cristalino, o que indica que EG possui ligações sp^3 porém, são poucas devido ao pico em D ser muito pequeno, e o pico em G ser bem alto e bem definido.

Para o espectro de EGW encontre defeitos topológicos e vacâncias nas estruturas que normalmente ocorrem devido à funcionalização, que podem ser observados nos espectros Raman pelo aumento da banda D (LÓPEZ-DÍAZ, et al 2017). A introdução de grupos funcionais como hidroxila e epóxi causou o surgimento da banda D bem pronunciada que ocorre devido aos grupos funcionais serem inseridos na estrutura gráfica, levando a quebra da ressonância da ligação sp^2 no sítio onde a funcionalização ocorre, formando sp^3 consequentemente o aumento da banda D.

Para EGN há um aumento na banda D quando comparado a EG, porém é um pico baixo e com pequena espessura, indica que ocorreu a funcionalização na amostra, ou aumento de defeitos, porém com uma diferença significativa em relação a EGW.

A banda 2D é bem estabelecida e pode ser relacionada ao número de folhas de grafeno presentes na estrutura gráfica. Em todas as amostras, esse pico é bem semelhante. O pico em $\sim 2500\text{ cm}^{-1}$ é identificado como G^* e é um processo de ressonância de segunda ordem. (DESTIARTI, et al, 2023). Chamada de banda 2D, o pico pode fornecer informações como os diferentes graus de esfoliação da amostra. Pelo espectro de Raman verifica-se que a amostra que aparentemente tem maior quantidade de camadas é EGW, enquanto EG e EGN apresentam picos muito similares, onde não é possível indicar qual possui mais camadas ou se o plasma ajudou na esfoliação de EGN.

Figura 18. Espectro de Raman para EG, EGW e EGN.

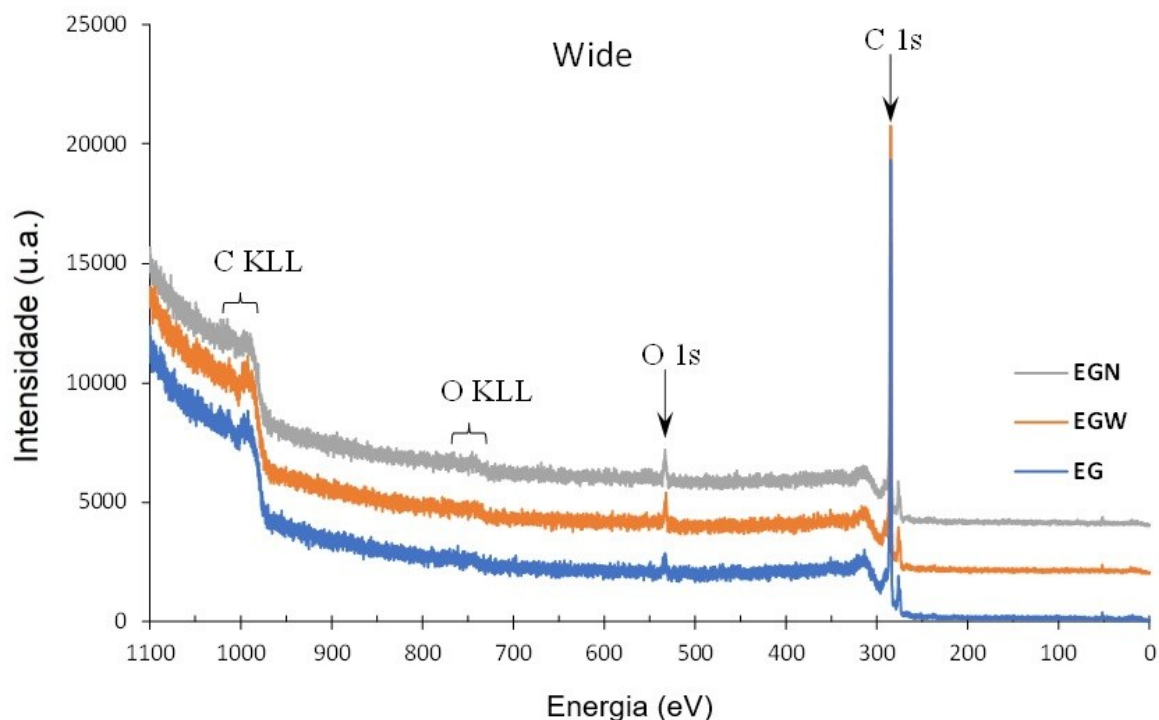


Fonte: a autora

6.6 Espectroscopia de fotoelétrons excitados por Raios X

O espectro de XPS, Figura 19, apresenta os elementos presentes nas amostras, onde principais elementos são carbono e oxigênio que estão presentes em todas as amostras. Ambos os picos Auger e fotoelétrico são detectados.

Figura 19. Espectro de XPS para EG, EGW e EGN.



Fonte: a autora

Na Tabela 4 a quantificação dos elementos e a razão atômica O/C são apresentados. Pelos valores que são apresentados, a amostra EGN possui a maior quantidade de oxigênio, sendo assim a amostra com a maior razão atômica O/C, o que indica que ao utilizar solução ácida na fase líquida a inserção de grupos funcionais contendo oxigênio são inseridos na amostra, que possui 2,7% de oxigênio a mais que EG.

Tabela 4. Concentração atômica (%) e razão atômica.

Concentração atômica %	EG	EGW	EGN
C	96,4	94,9	93,6
O	3,6	5,1	6,3
N			0,2
Razão atômica			
O/C	0,04	0,05	0,07

Fonte: a autora

Para caracterizar os diferentes grupos funcionais existentes em cada amostra analisada por XPS as regiões C1s e O1s foram analisadas em maiores detalhes. Os espectros C1s das amostras apresentam resultados parecidos, Figura 20 (a). Na Figura 20(b) os espectros de C1s de EG mostra

que todas as amostras são dominadas pelo pico na região de perdas de excitação eletrônica $\pi-\pi^*$ que se estende aproximadamente de 287 a 295 eV. As duas características são típicas para sistemas deslocalizados, como a grafite altamente pura. Próximo ao pico de 284,7 eV, no lado de alta BE, podem-se encontrar picos atribuídos a átomos de carbono alifáticos ligados a outros átomos de carbono ou hidrogênio (~285 eV) e carbono ligado somente ao oxigênio ($286,4 \pm 0,1$ eV). Em BE mais elevados, incluídos na região de perdas $\pi-\pi^*$, átomos de carbono ligados a oxigênio em diferentes grupos também foram identificados, conforme a Tabela 4, em relação à baixa quantidade relativa de oxigênio, a contribuição relevante para esses picos vem da região de perdas de energia $\pi-\pi^*$. Na Figura 20 (b), apenas a soma dos perfis de picos de ~287 eV a 295 eV é mostrada.

A razão atômica C_{sp^2}/C_{sp^3} (C_{sp^2} e C_{sp^3} , respectivamente, átomos de carbono sp^2 e sp^3 em C-C e C-H) é utilizada para avaliar a extensão da deslocalização eletrônica. O pico muito intenso atribuído a C_{sp^2} pode ser ajustado com algum grau de confiança, e a área e a posição do pico de C_{sp^3} pode ser altamente afetada pela vizinhança química ou mesmo pela incerteza da linha de base do pico.

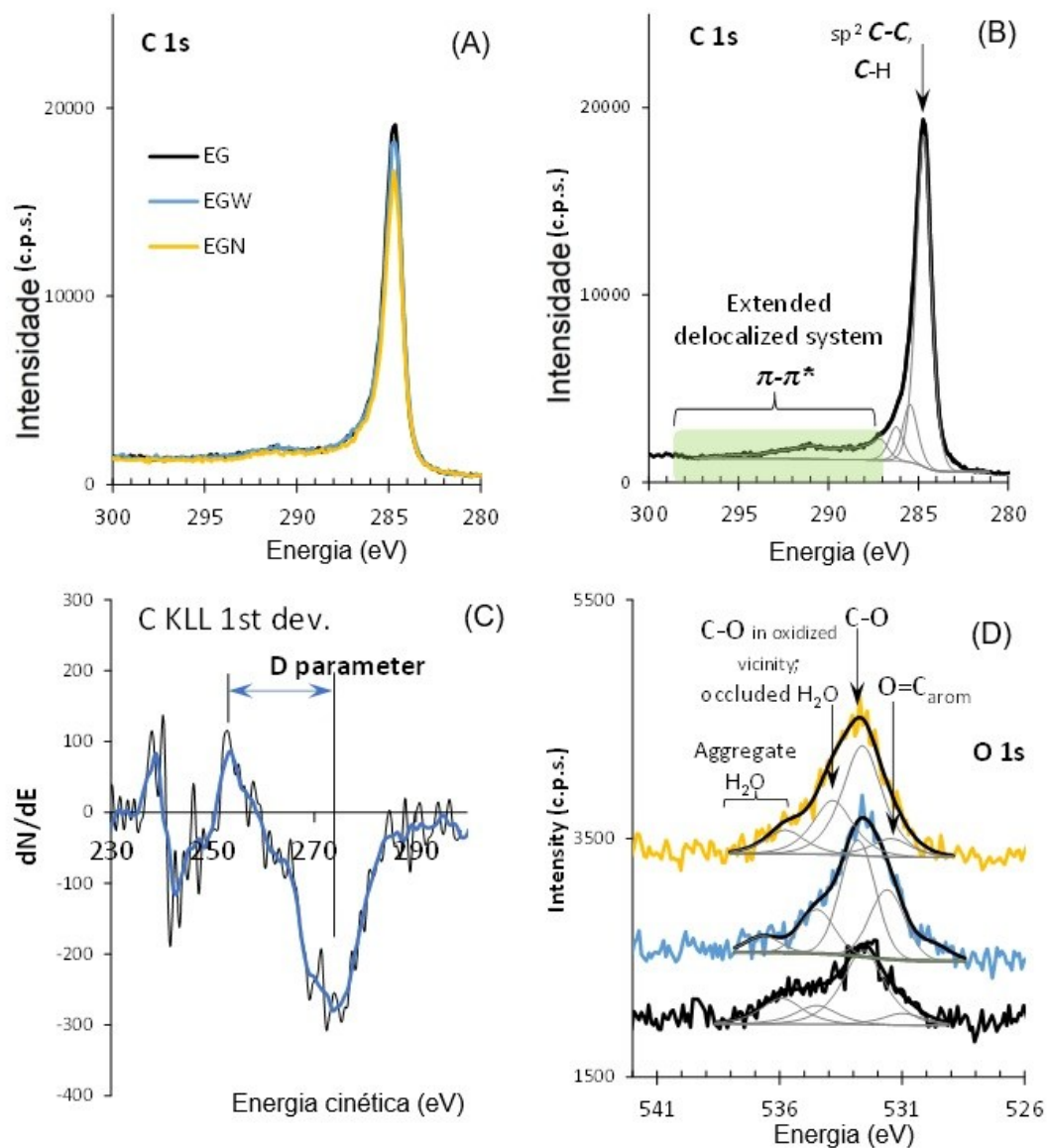
Para comparar amostras e avaliar sua deslocalização, o cálculo do parâmetro D é uma forma de mostrar a diferença de energia entre dois máximos e mínimos consecutivos da primeira derivada do sinal Auger C KLL. Quanto maior o parâmetro D, mais estendida é a deslocalização de elétrons. Estruturas C KLL são detectadas nos espectros XPS, apresentado na Figura 20. Para avaliar a extensão da deslocalização, os parâmetros D foram calculados. A Figura 20 (c) mostra a primeira derivada C KLL de EG e o parâmetro D correspondente. Os parâmetros D foram calculados para todas as amostras e mostrados na Tabela 5. A amostra que contém a maior deslocalização de elétrons é EG, devido a ser a amostra que não foi tratada em NTP, com um parâmetro D igual a $20,1 \pm 0,1$ eV, típico de grafite (MEZZI, 2010).

Em EGW e EGN, os teores de oxigênio são maiores, o que resulta em parâmetros D mais baixos (entre 18 e 19 eV). A diminuição dos parâmetros D contem maiores quantidades de átomos de carbono sp^3 e a introdução de grupos funcionais oxidados na rede gráfica e/ou nas arestas.

A funcionalização de EGW e EGN são identificadas em O1s. As regiões de O1s foram equipadas com quatro picos, Figura 20 (d). Picos centrados em BE mais baixo ($531,3 \pm 0,3$ eV) são atribuídos a oxigênio duplamente ligado ao carbono, Tabela 5. Os picos mais intensos, centrados em $532,7 \pm 0,1$ eV, são de oxigênio simples ligado ao carbono em grupos éter, grupos hidroxila, epóxidos e/ou grupos éster. Picos próximos a 534 eV são de C-O em vizinhança muito eletronegativa e/ou moléculas de água ocluídas. Em EGN, o pico também pode incluir oxigênio ligado a N-O, dada a quantidade residual

de nitrogênio nos grupos nitrato detectados. O pico centrado em $536,1 \pm 0,5$ eV é provavelmente são de moléculas de água agregadas.

Figura 20. Detalhamento das regiões analisadas no XPS: (a) Região C 1s para todas as amostras: EG (preto), EGW (azul) e EGN (amarelo); (b) região C 1s de EG (o plot representa todas as amostras); (c) C KLL primeira derivada e parâmetros D para EG; (d) regiões O 1s para todas as amostras (mesmas cores que as apresentadas para C 1s).



Fonte: a autora

Tabela 5.Energias de ligação corrigidas ($\pm 0,1$ eV) e concentrações atômicas (%) [concentração], e correspondente ligação (BEAMSON, 1992)

	EG	EGW	EGN	Ligações
C 1s	284,7 [62,3]	284,7 [65,0]	284,7 [68,1]	C-C e/ou C-H sp^2
	285,5 [10,9]	285,6 [9,3]	285,6 [8,8]	C-C e/ou C-H sp^3
	286,2 [6,4]	286,5 [5,3]	286,5 [6,1]	C-O
	287,1 [3,3]	287,3 [3,1]	287,5 [2,7]	Principalmente $\pi-\pi^*$ (residual C-O epóxido)
	287,9 [1,1]	288,3 [1,8]	288,6 [1,5]	Principalmente $\pi-\pi^*$ (residual C=O or O-C=O)
	288,8 [4,3]	290,0 [4,7]	289,8 [3,1]	Principalmente $\pi-\pi^*$ (residual COOX, w/ X: C, H ou O)
	291,0 – 295,0 [de ~3 a ~8 % nas amostras]			$\pi-\pi^*$
O 1s	531,0 [0,3]	531,6 [1,4]	531,4 [0,6]	Em EG: O=C _{arom} ; em EGW e EGN: oxigênio em C=O de grupos éster ligados a carbonos aromáticos
	532,6 [2,1]	532,8 [2,4]	532,6 [3,3]	C-O-C, C _{alif} -OH, epóxidos, C-O em ésteres ligados a carbonos aromáticos
	534,5 [0,5]	534,5 [0,9]	533,8 [1,6]	C-O em vizinhança bastante oxidada; H ₂ O ocluída; em EGN também: O ligado para grupos N-O (residual).
	535,9 [0,7]	536,7 [0,3]	535,8 [0,7]	H ₂ O agregado
N 1s	406,7 [0,2]			N-O
Parâmetro D (eV)	20,1 ($\pm 0,1$)	18,8 ($\pm 0,1$)	18,2 ($\pm 0,8$)	[ver texto]

Fonte: a autora

6.7 Voltametria cíclica

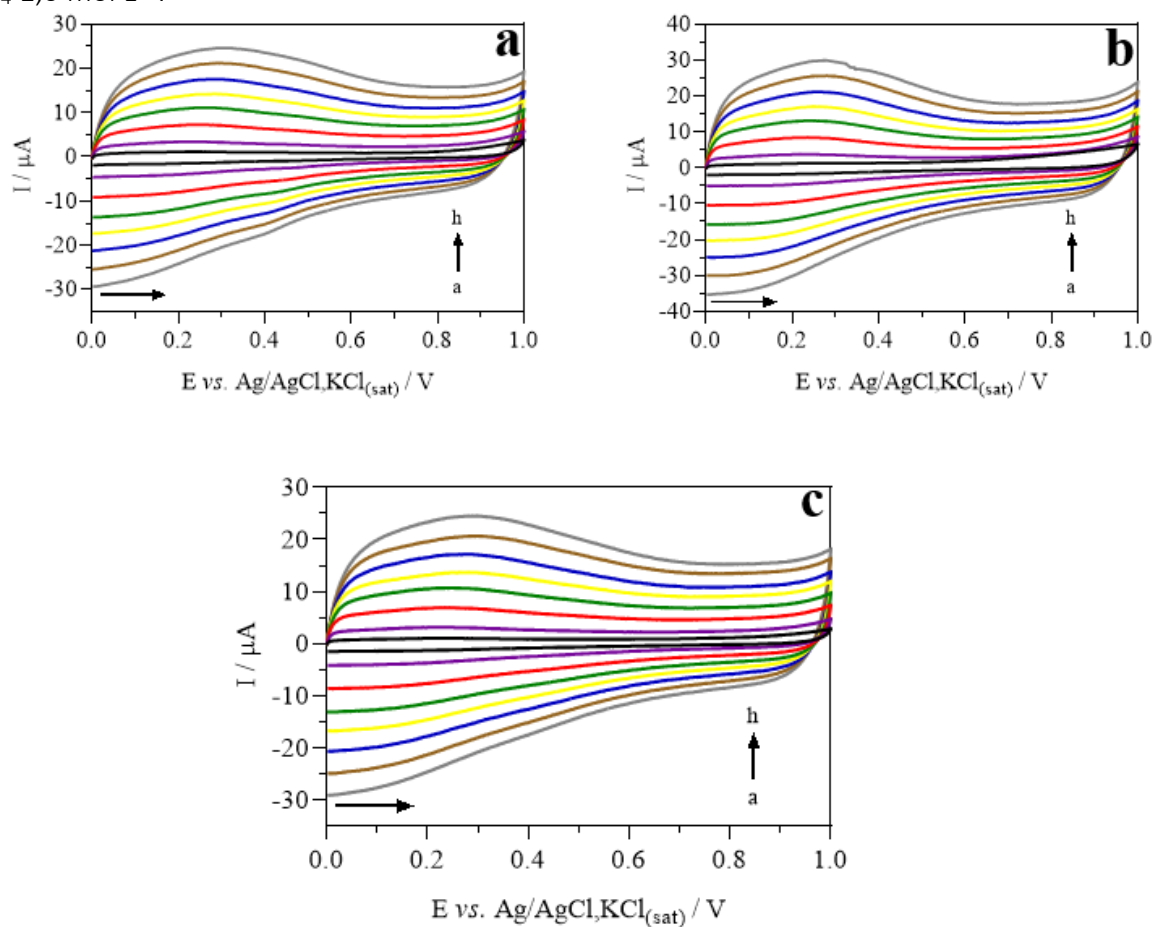
As três amostras foram analisadas por VC e os resultados são apresentados na Figura 21. A partir dos voltamogramas, as amostras indicam que as amostras são SC do tipo EDLC devido à forma retangular dos voltamogramas (YOUSEF et al, 2019; ATES et al, 2022) (Figura 24 a-c).

A Equação 1 foi matematicamente reduzida a $A(v) = C_p v$ e foi utilizada para o cálculo da capacitância específica gravimétrica, que foi obtida pela inclinação da regressão linear das curvas.

A capacitância específica e a capacitância areal foram calculadas e seus dados são apresentados na tabela 6. O resultado está de acordo com os cálculos anteriores, sendo EGW a amostra mais funcionalizada, apesar de conter menor quantidade de oxigênio como foi mostrado no XPS, a amostra apresenta maior quantidade de carbonos com ligações com diferentes grupos sp^3 conforme o resultado apresentado no espectro Raman, o que permite ao material armazenar mais energia. EGN também apresenta funcionalização, mas de forma diferente, deixando a estrutura semelhante à de EG em C_p .

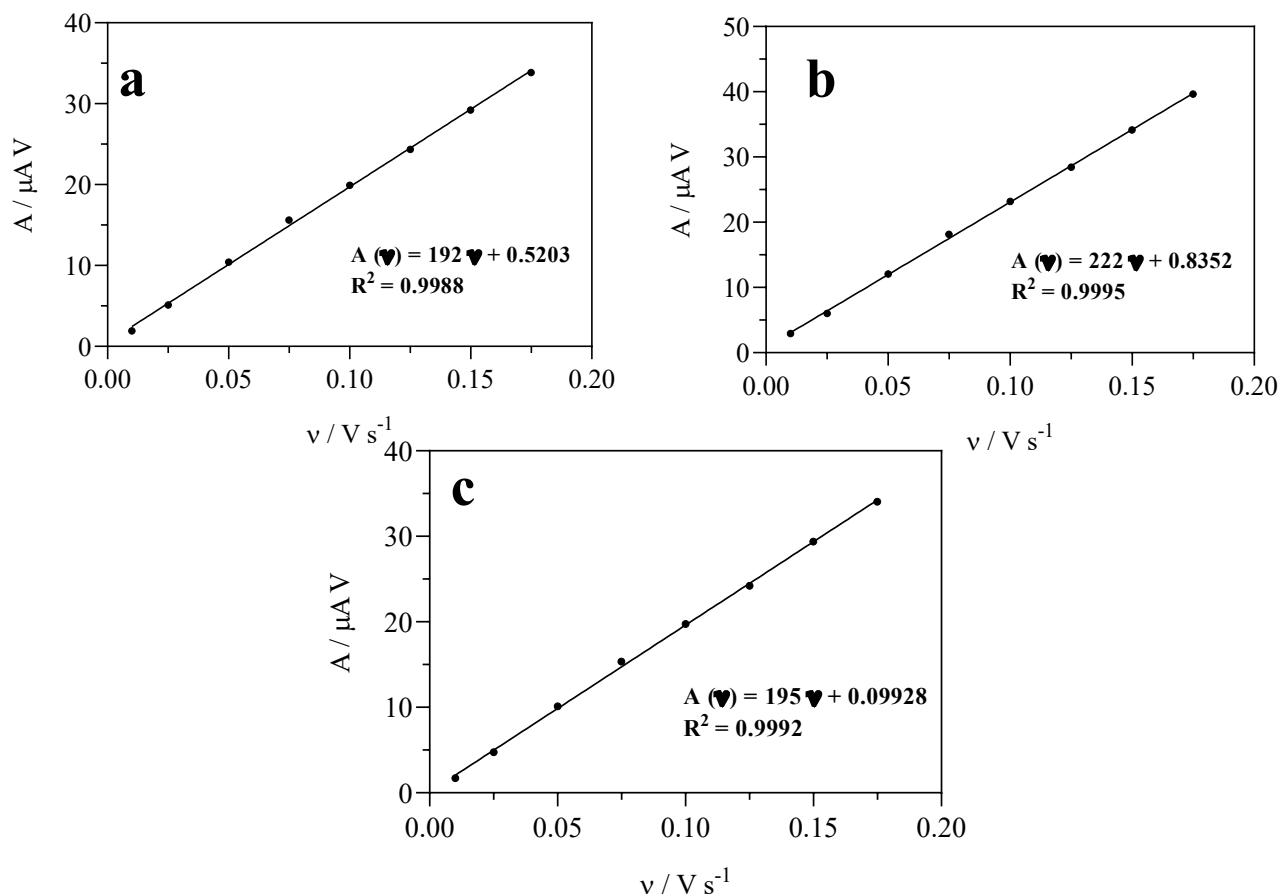
As densidades de energia gravimétrica foram calculadas a partir da equação 4, os valores obtidos foram $26,67 \text{ Wh kg}^{-1}$, $30,83 \text{ Wh kg}^{-1}$ e $27,08 \text{ Wh kg}^{-1}$ para EG, EGW e EGN, respectivamente. Esses resultados mostram novamente que EGW é a amostra que pode armazenar mais energia, sendo a mais funcionalizada com carbonos sp^3 .

Figura 21. Voltamogramas cíclicos em taxas de varredura de: (a) 10, (b) 25, (c) 50, (d) 75, (e) 100, (f) 125, (g) 150 e (h) 175 mV s^{-1} para as amostras: (a) GCE/EG, (b) GCE/EGW e (c) GCE/EGWN em Na_2SO_4 1,0 mol L^{-1} .



Fonte: MANNRICH et al, 2025

Figura 22. Gráficos para A vs. ν das amostras: (a) GCE/EG, (b) GCE/EGW e (c) GCE/EGN.



Fonte: MANNRICH et al, 2025

Os graficos plotados para os resultados da equação 1, onde mostra os valores de C_p para as amostras. Os valores de C_p foram comparados com os obtidos em C_{pa} para EG, EGW e EGN. Os valores de C_{pa} são muito menores em relação aos valores de C_p pelo tamanho do eletrodo de trabalho usado na análise. A visualização do comportamento de C_p e C_{pa} durante a varredura, Tabela 6, mostra os resultados para C_p s conforme a taxa de varredura na faixa dos materiais carbonáceos.

Tabela 6. Valores calculados para C_p e C_{pa} em diferentes taxas de varredura para EG, EGW e EGN.

	Amostra	EG		EGW		EGN	
	Capacitância	Cp^a	Cpa^b	Cp^a	Cpa^b	Cp^a	Cpa^b
$v(V\ s^{-1})$	0,010	203,70	14,40	230,16	16,00	204,30	14,50
	0,025	203,50	14,30	225,70	15,95	202,00	14,30
	0,050	199,50	14,10	225,10	15,92	197,40	13,90
	0,075	194,50	13,70	225,20	15,30	195,60	13,80
	0,100	190,30	13,50	216,30	15,31	194,50	13,75
	0,125	190,10	13,40	212,30	15,00	193,60	13,70
	0,150	189,00	13,20	212,10	14,90	189,80	13,41
	0,175	188,70	13,00	207,80	14,70	170,50	12,05

^a $F g^{-1}$

^b $mF cm^{-2}$

Fonte: MANNRICH et al, 2025

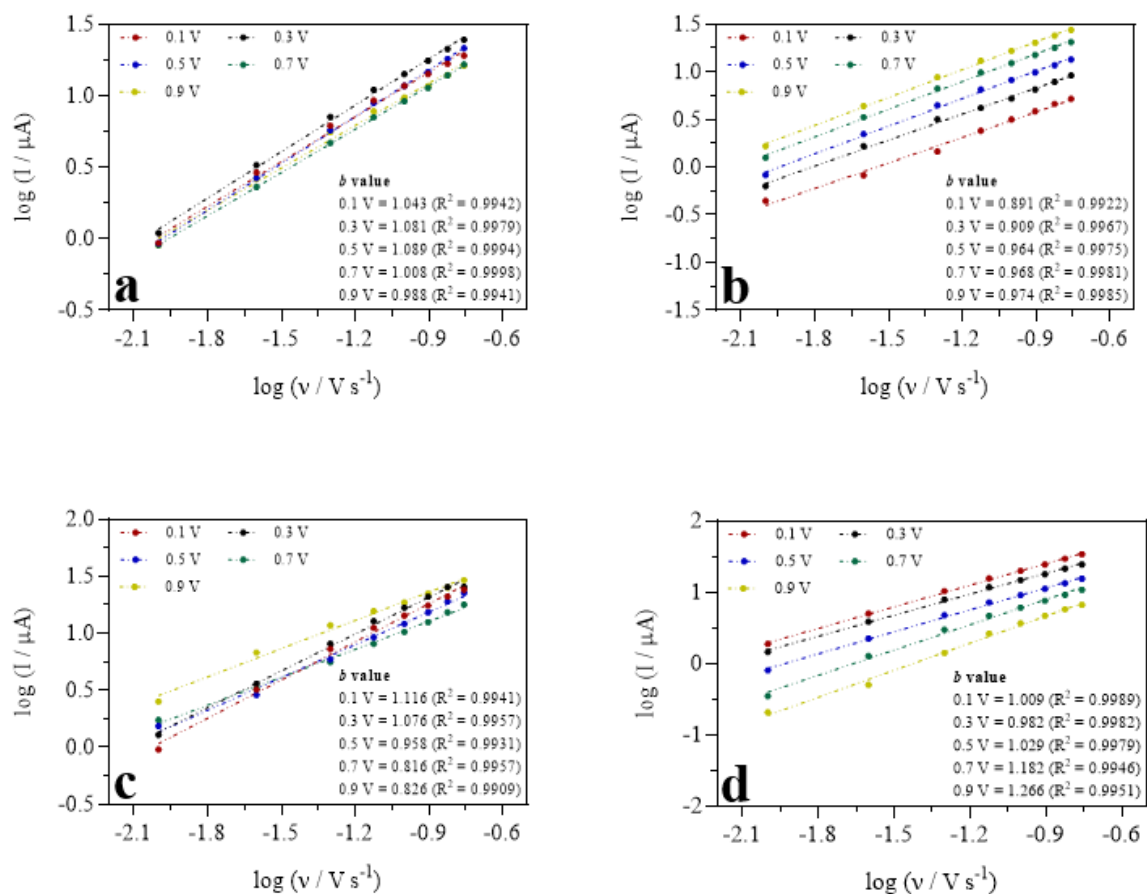
A capacitância gravimétrica (C_p) e a capacitância de areal (C_{pa}) foram obtidas durante as varreduras e mostram um decaimento nos valores conforme a velocidade cresce. Isso explica o tempo dado as espécies entrando nos poros dos materiais e organizando-se para formar a dupla camada durante as baixas taxas de varredura, o que forma a maior capacitância específica para todas as amostras em $\nu = 0,010 V s^{-1}$. (BOONPAKDEE et al, 2018)

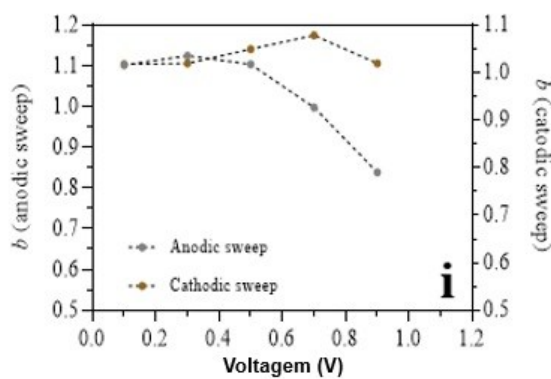
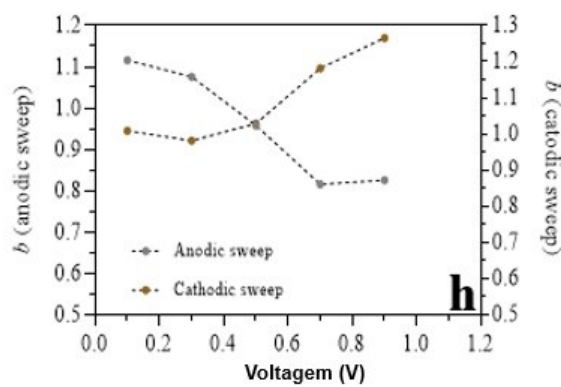
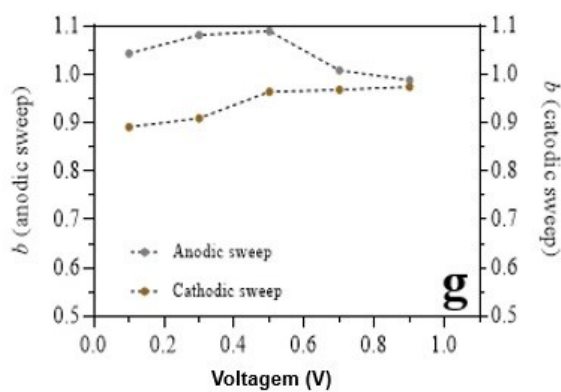
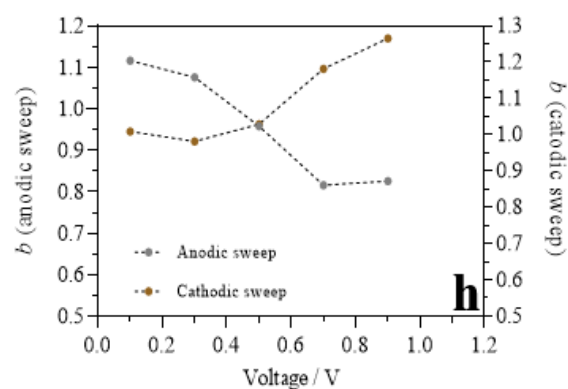
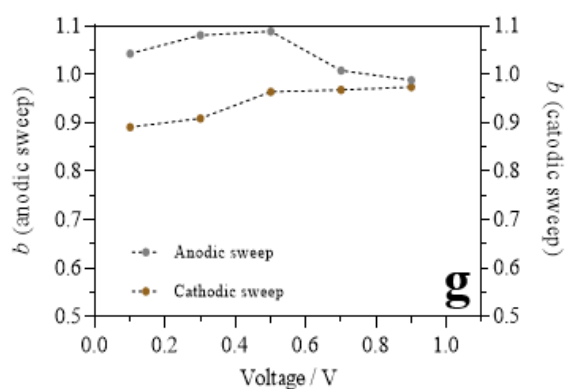
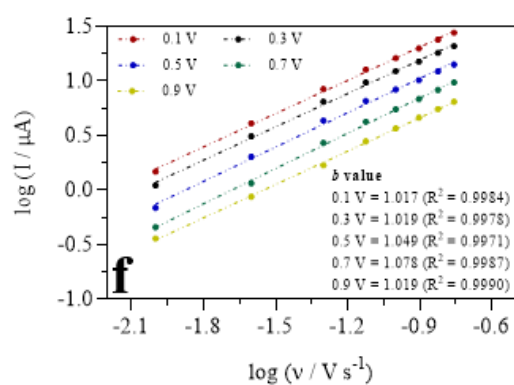
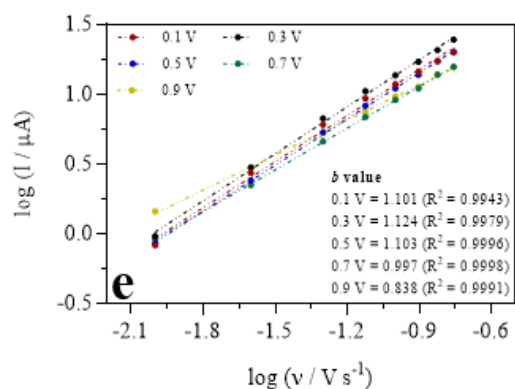
É necessário os cálculos de b em 0,5, o que mostra o resultado da superfície do eletrodo que é um processo faradaico que ocorre por difusão (parecido com uma bateria). Quando b é 1, o sistema passa a ter um perfil capacitivo ou pseudocapacitivo controlado por superfície (semelhante a um capacitor ou pseudocapacitor). Os resultados de b entre 0,5 e 1 apresenta uma área de transição de bateria para o tipo capacitivo.

O valor b é dependente do potencial aplicado, da taxa de varredura e do tipo de armazenamento de carga interna (MATHIS et al, 2019). É apresentado na figura A Figura 26. a-f reflete o valor b em 0,1, 0,3, 0,5, 0,7 e 0,9 V para varredura anódica e catódica das amostras de GCE/EG, GCE/EGW e GCE/EGN usando a forma logarítmica da Eq. (5). A Figura 26 g-i exibe os valores de b encontrados para cada sistema. Antes e depois dos tratamentos químicos, todos os materiais permaneceram com uma dominância de processos controlados por superfície com $b > 0,84$ (LIU et al, 2017). A contribuição da cinética do mecanismo faradaico controlado por difusão vista como um

desvio de b ($0,5 < b < 1,0$), aumenta para GCE/EGW e GCE/EGN de acordo com o incremento da taxa de varredura para varredura anódica (MANNRICH et al, 2025).

Figura 23. Valores de b para 0.1, 0.3, 0.5, 0.7 and 0.9 V (A-F) em varreduras anódicas e catódicas para GCE/EG (a e b), GCE/EGW (c e d) e GCE/EGN (e e f) usando a forma $\log$ da Eq. (5). Nos gráficos g-i são apresentados os valores de b encontrados para os sistemas.





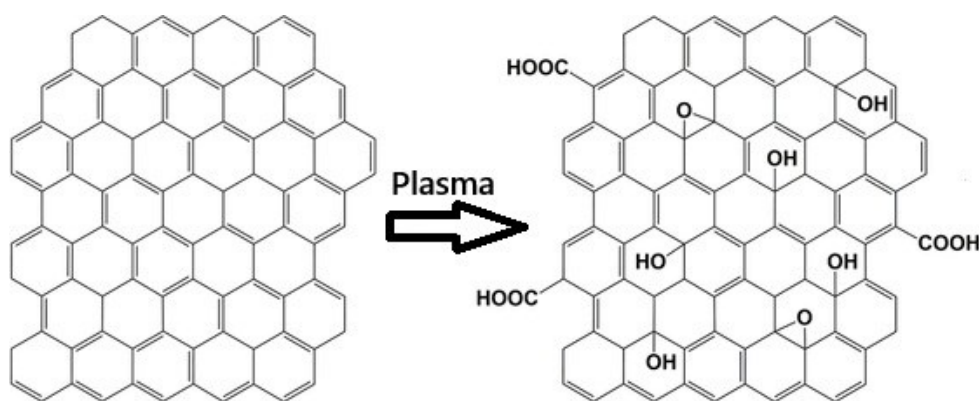
Fonte: MANNRICH et al, 2025

6.8 Modelo de funcionalização das amostras

As amostras de EGW e EGN apresentaram funcionalização devido ao tratamento por NTP em sua grande maioria com grupos funcionais oxigenadas conforme o que foi observado nas análises anteriores, principalmente em FTIR, XPS e Raman. O que ocorre principalmente devido a altas concentrações de $\text{OH}\cdot$ produzidos pelo sistema de plasma, conforme visto na análise de OES, que reage com o grafite depositado na interface ar-líquido funcionalizando as amostras de diferentes formas, podendo ser tanto na matriz carbônica quando nas arestas. Na Figura 24 é apresentado um esquema de como essa funcionalização pode ter ocorrido e os grupos funcionais que foram adicionados a matriz gráfica com NTP.

Dos grupos funcionais adicionados destacam-se os éteres, ácido carboxílico, álcoois e carbonilas, a modificação estrutural dos materiais ocorreu principalmente para EGW em toda a matriz gráfica e não somente nas arestas. Para EGN, ocorreu a adição de muitos grupos oxigenados, sendo que o teor de oxigênio d amostra foi maior para EGN, porém a matriz gráfica manteve-se menos afetada, o que é comprovado pela análise de Raman é possível que a funcionalização tenha ocorrido principalmente nas arestas do material.

Figura 24. Modelo de funcionalização de EG



Fonte: MANNRICH et al, 2025

7. Caracterização do Carbono grafítico

7.1 Análise de Infravermelho com transformada de fourrier

Na Figura 25 são apresentadas as análises de FTIR para as amostras CG, CGW e CGN. Os espectros obtidos para cada amostra são bastante similares de forma geral, de forma que não é possível a visualização de muitas bandas, porém apresentam uma mudança crítica que evidencia o tratamento NTP em EGW e EGN.

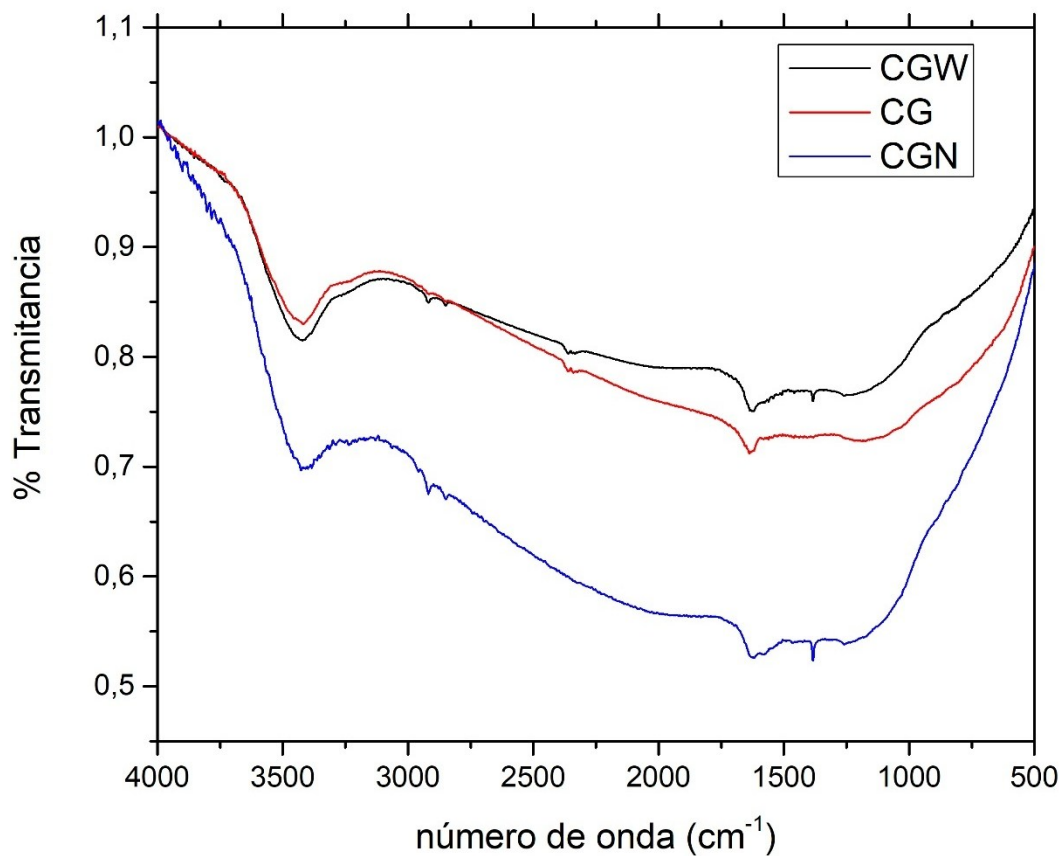
Todas as amostras possuem bandas bem definidas nas regiões 3500 a 3200 cm^{-1} devido ao estiramento de O-H, evidenciando que mesmo CGB já possui grupos oxigenados em sua estrutura ou alguma água residual e em todas as amostras há a presença de um ombro na região de 3300 a 3050 cm^{-1} que ocorre devido a estiramentos de ligações C-H em anéis aromáticos. (HANIFAH et al, 2015)

Na região de 1740 cm^{-1} todas as amostras possuem uma banda associada a vibrações de ligações C=O, que podem ser devido a presença de ácidos carboxílicos, cetonas, aldeídos ou qualquer outra funcionalidade orgânica que tenha a presença de carbonila. Em todos os espectros também há a presença de uma banda na região de 1670 a 1580 cm^{-1} essa corresponde a ligações de carbono, correspondente a vibração de centros aromáticos. (HANIFAH et al, 2015)

A principal, a única diferença significativa entre os espectros apresentados das amostras é a ocorrência da banda em 1380 cm^{-1} que indica a presença de NO_3^- , na forma de estiramento assimétrico das ligações, conforme já discutido na sessão anterior e ocorre somente após o tratamento NTP e ocorre devido a ligações de nitrogênio radicalar proveniente do plasma gerado por N_2 (RIES et al, 2011)

Nas regiões entre 1000 e 500 cm^{-1} não é possível identificar com esse espectro informações mais detalhadas dos exatos grupos funcionais que são inseridos em CG por essa técnica.

Figura 25.Análise de infravermelho para CG, CGW e CGN.

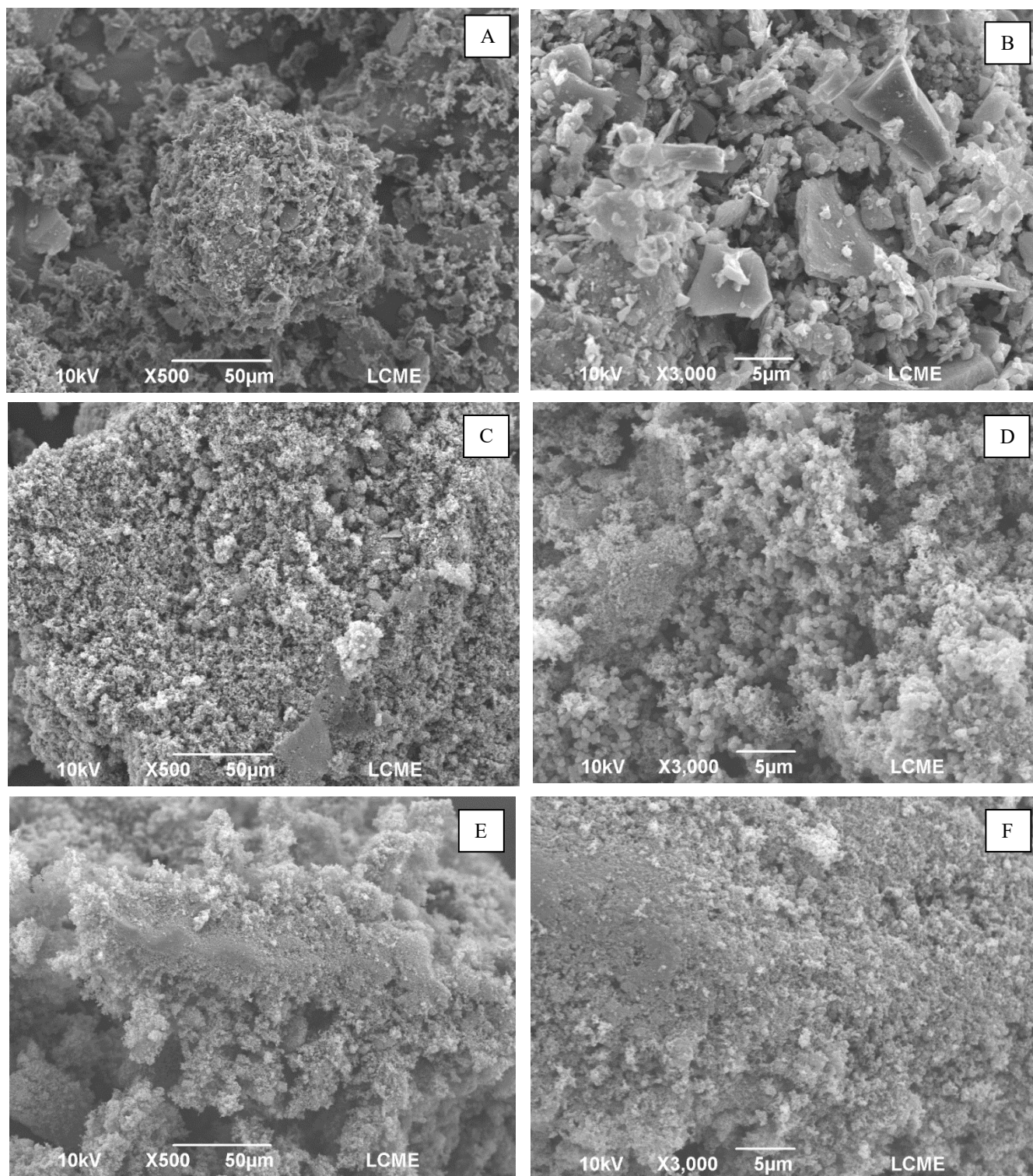


Fonte: a autora

7.2 Microscopia eletrônica de varredura

As micrografias de MEV foram realizadas para melhor obtenção de informações da superfície das amostras, que são apresentadas na Figura 25, onde identifica-se CG na Figura 26 A e B, CGW na Figura 25 C e D e CGN na Figura 25 E e F.

Figura 26. Micrografia de MEV para (A e B) CG, (C e D) CGW e (E e F) CGN



Fonte: a autora

Na Figura 26 A e B onde é apresentada as imagens que contemplam a amostra CG, verifica-se um grande aglomerado de partículas no centro e algumas partículas menores nas laterais, a imagem mostra que esse carbono, apesar de muito fino tem uma tendência muito forte a se aglomerar. Nota-se que para CG a amostra apresenta partículas com tamanhos distintos, o que sugere que na amostra

pode existir a presença tanto de material grafítico quanto de negro de carbono, um material de carácter mais amorfo.

Para as micrografias de CGW, Figura 26 C e D identifica-se um grande aglomerado de partículas finas e com tamanhos pequenos. A amostra da Figura 26 D apresenta uma aglomeração em formato de bolas, mostrando uma composição relativamente diferente quando comparado a CG.

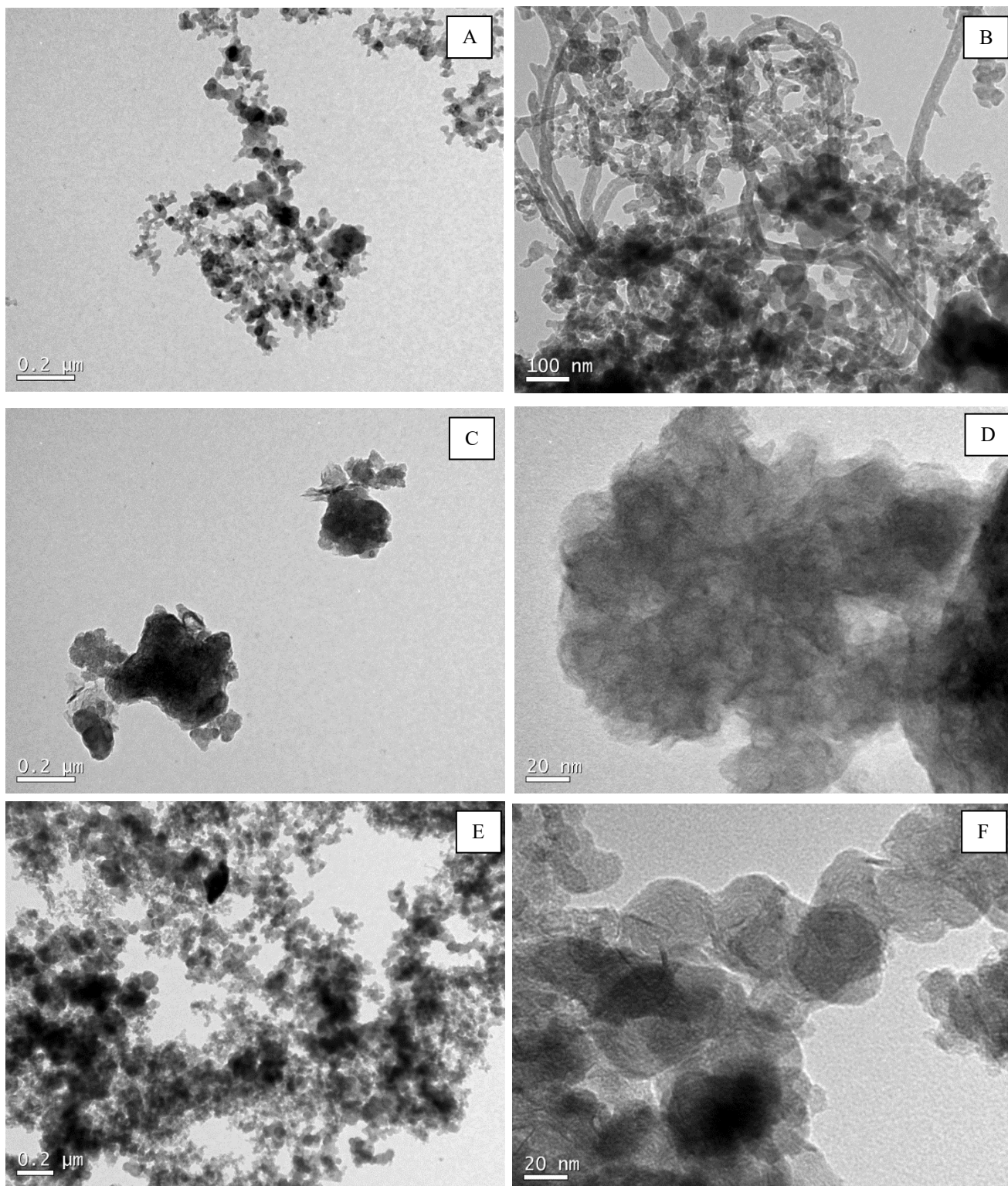
A figura 26 E e F é apresentada as imagens para CGN, onde verifica-se que o material possui um carácter bastante aglomerado em alguns pontos e um pouco mais disperso que em outros, em geral a amostra assemelha-se muito a CG. As partículas apresentam-se mais dispersas quando a amplificação é maior. Para CGN as amostras aparentam ter um carácter mais amorfo e bem particulado.

Todas as amostras apresentam morfologia de carácter esférico irregular, e sólidos irregulares com a presença de poros, quando analisadas como um todo (KHARTIK et al, 2025).

7.3 Microscopia eletrônica de transmissão

Na figura 27 as micrografias de MET para a amostra de CG (A e B), CGW (C e D) e CGN (E e F) são apresentadas.

Figura 27. Micrografia de MET para (A e B) CG, (C e D) CGW e (E e F) CGN



Fonte: a autora

Para as micrografias MET apresentadas para CG, Figura 27 A e B verifica-se um padrão com partículas de tamanhos diversos, aglomerados de amostras de carbono manométricas, similares a negro de carbono. Já quando a amplificação é maior, esses aglomerados de negro de carbono também são identificados, porém com eles também há a presença de nanotubos de carbono de paredes múltiplas. Esses nanotubos são formados nesse material quando ele é sintetizado a partir da degradação de gás GNV, o carbono vai se aglomerando no reator onde é formado podendo muitas vezes ocorrer a formação dos nanotubos de carbono dependendo de qual parte do reator o material é formado, pois depende do calor, e no reator de plasma térmico há diversas regiões com temperaturas distintas que formam materiais com características diferentes (BALDISSARELLI et al, 2014).

Para as micrografias de CGW, há uma diferença significativa quando comparado com CG. Na Figura 26 C verifica-se três grandes aglomerados de carbono, típicos de amostras de negro de carbono, que nitidamente possuem partes muito mais finas nas bordas e com menos contraste que no centro da partícula (KHOSRAVI et al, 2025). As aglomerações mostradas no material não são completamente escuras, mas apresentam linhas, o que sugere um material bastante fino porém aglomerado por interações de Van der Waals ou por ligações de Hidrogênio geradas a partir das funcionalizações geradas por NTP. Na Figura 27 D é possível observar que o material é mais particulado e interage bastante entre si, sendo isso devido a folhas de grafite desorganizadas, carbono do tipo cebola ou até mesmo um carbono amorfo.

Para a micrografia de CGN na Figura 26 E e F constata-se muitas estruturas de tamanhos distintos, a princípio o material é muito similar ao carbono amorfo (KHOSRAVI et al 2025). Verifica-se que o material é muito similar ao apresentado para CGW, onde pode-se supor que o material seja carbono amorfo ou carbono tipo cebola.

7.4 Difração de Raios X

Todas as amostras CG, CGW e CGN foram analisadas em DRX e são apresentadas na Figura 28. Todas as amostras apresentam o pico de $26,6^\circ$ (plano cristalográfico 002), característico de materiais grafíticos e carbonosos. Identifica-se que para CG também ocorrem bandas em 44° e em banda em 54° , que correspondem aos planos cristalográficos de 101 para o pico de 44° que é comumente encontrada em óxido de grafeno, e 004 referem-se a banda 54° característico de materiais grafíticos respectivamente (SEYEDHABASHI et al, 2025). Esses dados se aproximam muito dos dados encontrados na literatura para grafite hexagonal. (SEYEDHABASHI et al, 2025)

A distância interlamelar e o tamanho dos cristalitos das três amostras foi calculado e os resultados são apresentados na Tabela 7. Os valores encontrados para distância interlamelar são similares entre todas as amostras, de forma que o tratamento NTP não tem efeito relevante nessa variável. A distância interlamelar encontrada é a típica para materiais grafíticos, o que é próximo da distância entre as folhas de grafeno em um arranjo grafítico (DESTIARTE et al, 2023).

O tamanho dos cristalitos calculado mostra uma diferença significativa para as amostras tratadas em NTP, sendo CG a amostra com menor tamanho dos cristalitos, sendo quase 10 vezes menor que os tamanhos encontrados para CGW e CGN que possuem tamanho similar entre si. É importante considerar que o tamanho calculado so, pode ser considerado tamanho do cristalito aparente pois pode conter efeitos de distorções da rede cristalina em materiais de carbono (Shiraishi et al, 2003). O tratamento NTP tem efeito similar tanto em meio aquoso quanto em meio ácido no tamanho dos cristalitos. CGW e CGN apresentam características mais amorfas do que cristalinas, visualizadas pelo alargamento e diminuição do pico em 26° , assim como o aumento do ruído observado nas análises (DESTIARTE et al, 2023).

Como o tamanho dos cristalitos tende a aumentar a condutividade é possível que materiais EGW e EGN apresentem maior condutividade influenciando nos valores de capacitância para a formação da dupla camada elétrica.

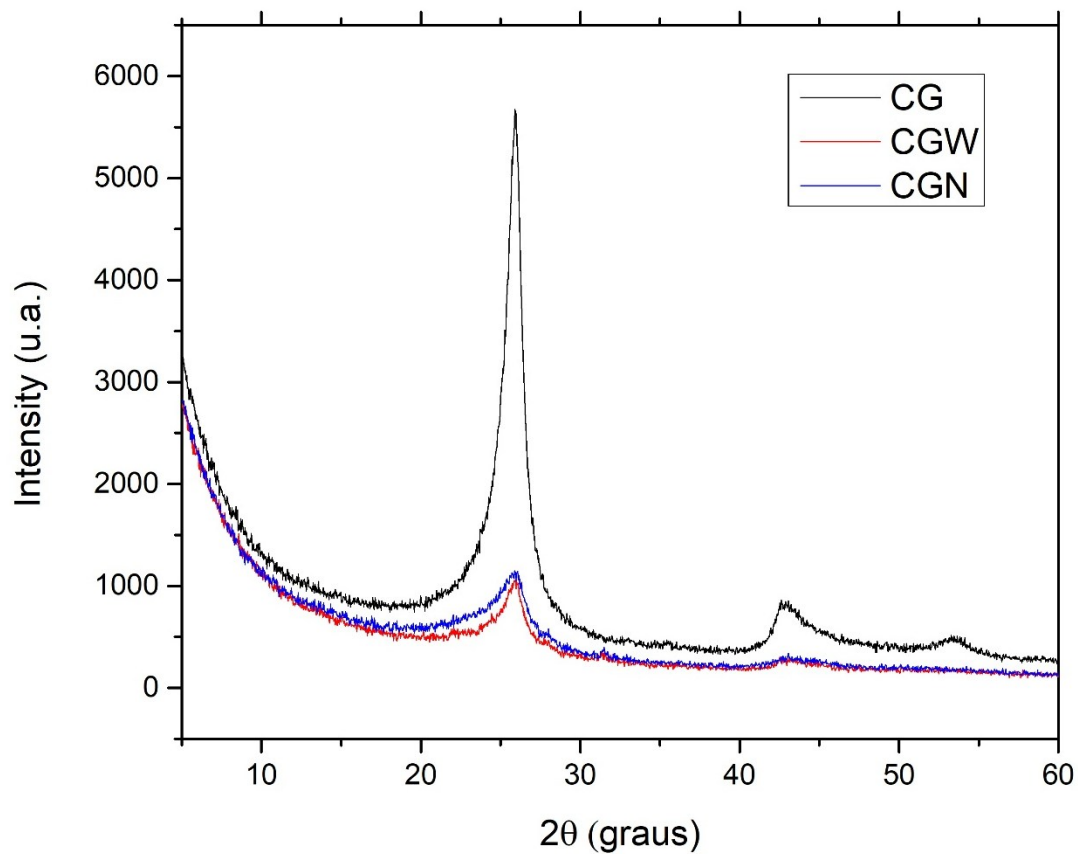
Tabela 7. Distância interlamelar e tamanho dos cristalitos para GCB, GCBW e GCBN.

	CG	CGW	CGN
Distância interlamelar (Å)	3,524	3,533	3,528
Tamanho dos cristalitos (µm)	5,488	43,813	44,521

Fonte: a autora

Essa tendência a aumento do tamanho já é algo possível de verificar na análise de MET, mas confirmada com os cálculos de tamanho do cristalito.

Figura 28. Análise de Difração de Raios X para CG, CGW e CGN

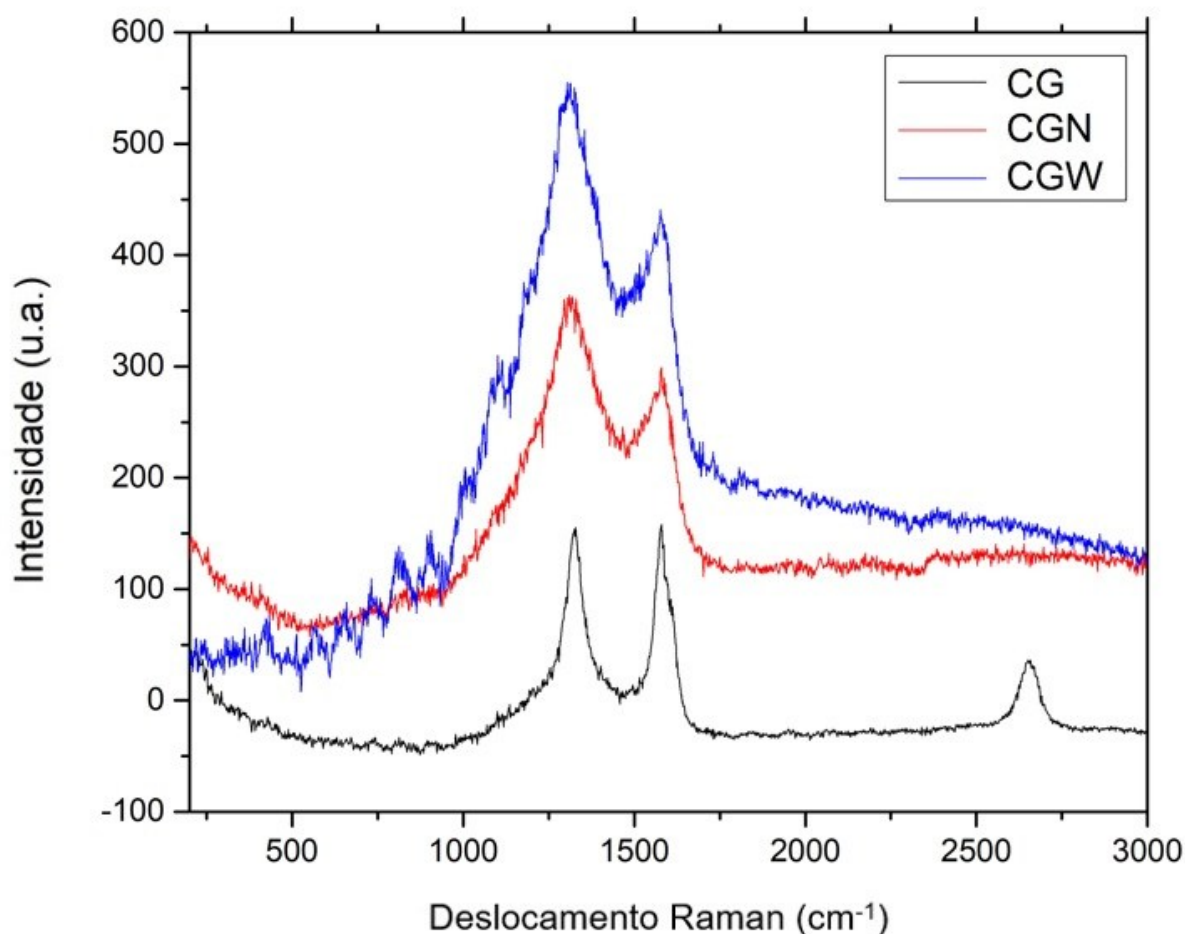


Fonte: a autora

7.5 Raman

As análises de Raman das amostras CG, CGW e CGN são apresentadas na Figura 29, para cada amostra foram realizadas várias varreduras em diferentes locais das amostras, porém para efeito prático optou-se por exibir somente um espectro significativo de cada amostra.

Figura 29. Espectro de Raman para CG, CGW e CGN.



Fonte: a autora

A análise de Raman, Figura 29 apresenta três espectros com diferentes características, sendo que para CG, análise apresentou pouco ruído e um espectro mais limpo quando comparadas as outras amostras analisadas. As bandas D, G e 2D são bem visíveis e claras no espectro de CG onde identifica-se que os picos principais, D e G possuem de intensidade semelhante. A partir da intensidade das bandas D (defeitos na estrutura gráfica) e G (grafitização) para CG é possível afirmar que a amostra possui quantidades de ligações sp^2 e sp^3 similares, mostrando-se um bom material de partida para experimentos de funcionalização, devido a estrutura mais heterogênea caracterizada por ambas hibridizações do carbono, fazendo com que seja possível que o material tenha sítios de funcionalização tanto nas bordas quanto na rede de ligações mais internas (DESTIARTE et al, 2023; LÓPEZ-DIAZ et al 2017).

O espectro Raman para CGW apresenta grande quantidade de ruído, é possível identificar que após NTP a quantidade de defeitos na matriz gráfica aumenta significativamente, observa-se que ID/IG é maior que 1 para essa EGW e há um aumento de espessura da banda D, mostrando que

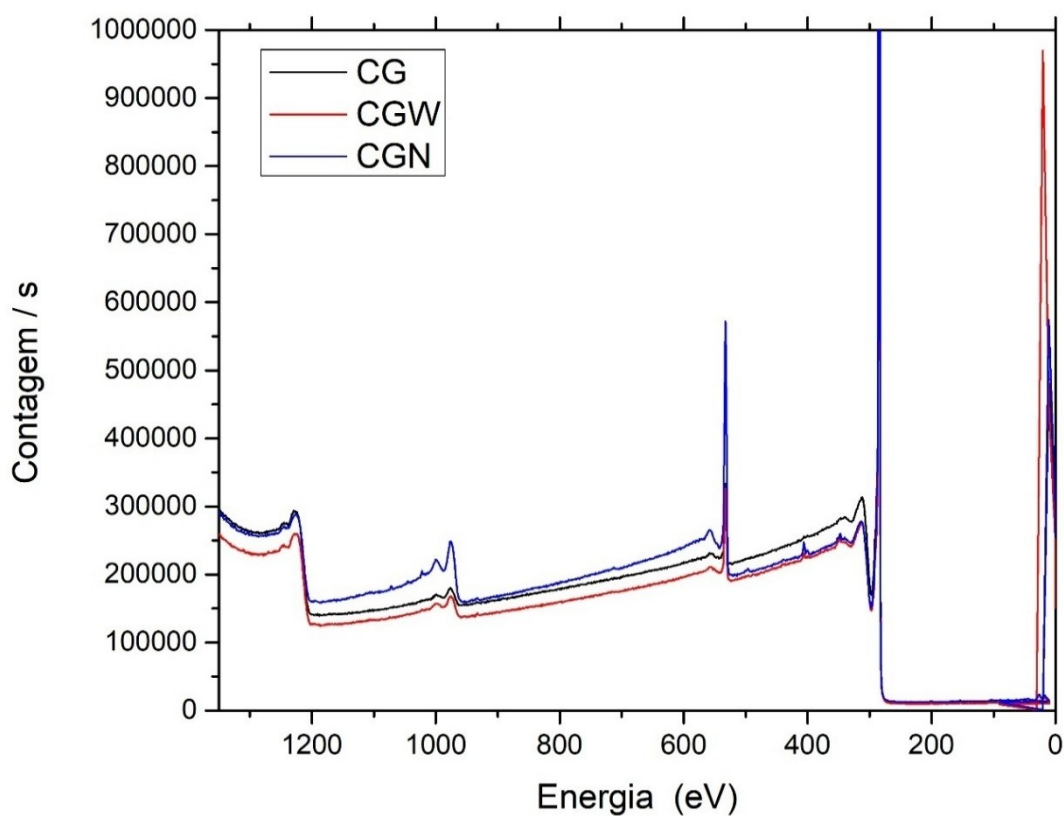
há vários tipos diferentes de ligações e grupos funcionais presentes nessa amostra. Para CGW a banda 2D não é aparente e não há identificação de camadas de grafíticas devido ao caráter mais amorfo do material.

O espectro de Raman para CGN mostra o é muito similar ao de CGW, porém contem menos de ruídos no espectro, para EGN o espectro apresenta a banda D com aumento de espessura e também aumento na intensidade quando comparado a CG. A ausência da banda 2D também indica um caráter mais amorfo para a amostra. O índice ID/IG é maior que 1, constatando-se a funcionalização/defeitos estruturais.

7.6 Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X

O Espectro de XPS para EG, EGW w EGN é apresentado na Figura 30, onde é possível identificar cada pico correspondente aos elementos presentes nas amostras carbono e oxigênio, como já era esperado devido as espécies geradas no plasma. Ocorreu um aumento significativo no pico de oxigênio para a amostra CGN. E também é possível identificar que existe um pico pequeno referente ao nitrogênio em EGN.

Figura 30. Espectro de XPS



Fonte: a autora

Na tabela 8 é apresentado a quantificação dos elementos e a razão entre os átomos de O/C. É identificado na amostra CGN a maior oxidação, dentre as amostras analisadas, possuindo apenas 86,9% de carbono, comparado a CG que possui 96,4% de carbono, uma diferença significativa que mostra o quão eficaz o tratamento NTP em meio ácido insere grupos contendo oxigênio nas amostras. Já CGW possui 94,9% de carbono, pouco menos que CG, porém a funcionalização que é mostrada nessa amostra não se dá apenas pela inserção de oxigênio, mas sim com o aumento de ligações sp_3 .

Tabela 8. Porcentagens atômicas e a relação O/C

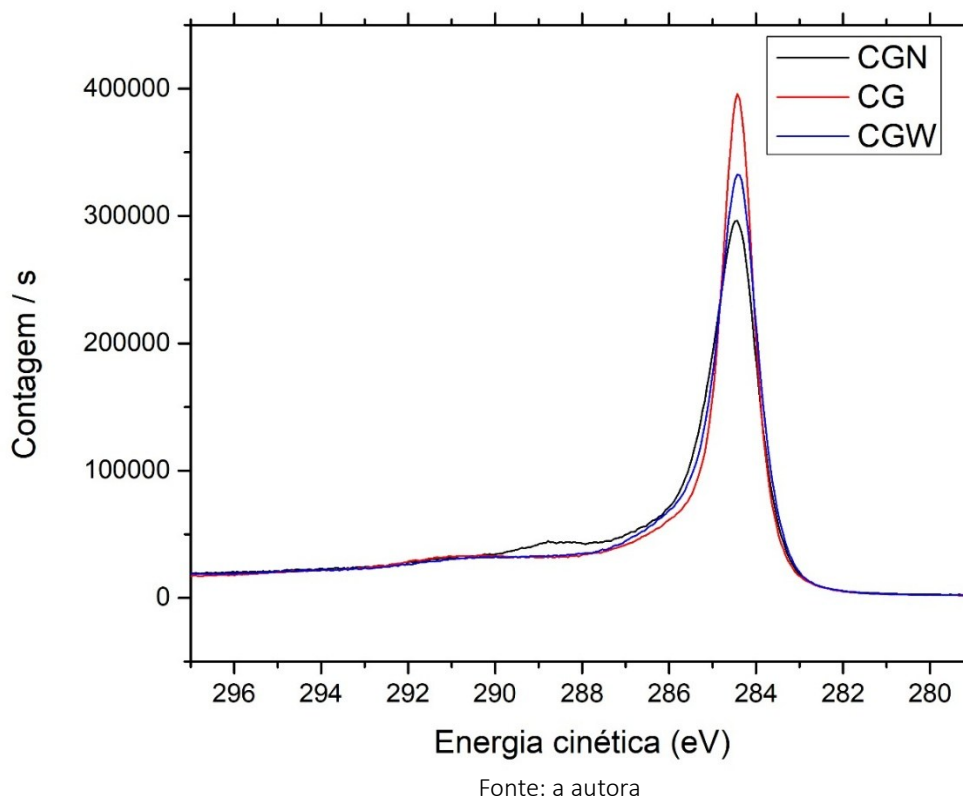
Porcentagem Atômica %	CG	CGW	CGN
C	96,48	94,92	86,97
O	3,39	4,96	12,60
N			0,19
Cl	0,03	0,04	0,04
Si		0,08	0,14
S	0,10		
Na			0,06
O/C	0,03	0,05	0,14

Fonte: a autora

Há também alguns elementos em quantidades muito pequenas na análise de XPS como Cl, Na, Si e S, esses se apresentam em baixa quantidade e são provenientes do GNV empregado no plasma térmico, método de fabricação de CG utilizado nos experimentos NTP.

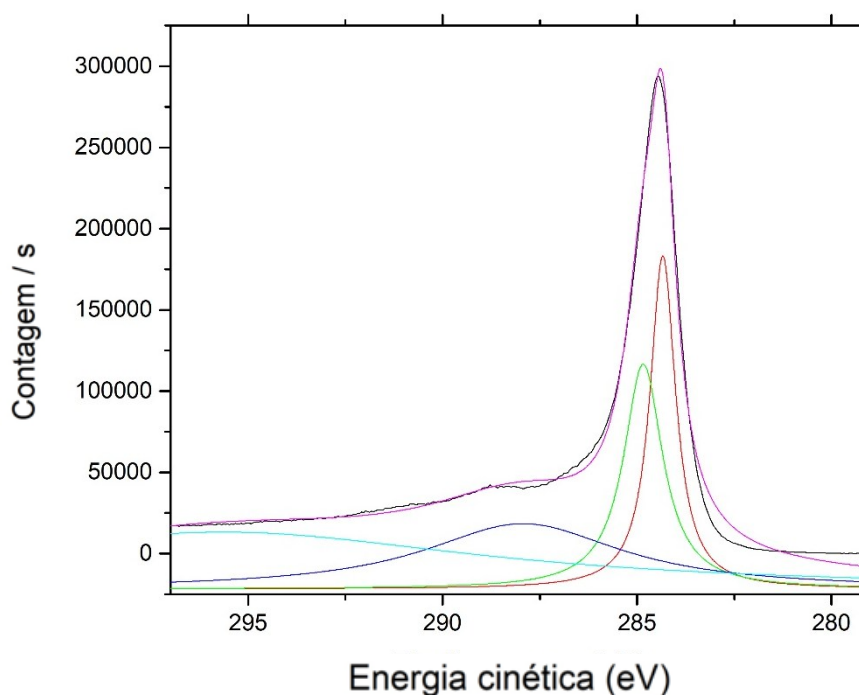
Na figuras 31 é apresentado o gráfico de XPS para C1s, onde verifica-se a banda característica em ~285 eV para todas as amostras. Uma grande região de perdas de excitação eletrônica $\pi-\pi^*$ também é identificada e ocorre na região de aproximadamente de 287 a 292 eV. As duas características são típicas de sistemas deslocalizados, como o grafite. Próximo ao pico de 285 eV, podem-se encontrar picos atribuídos a átomos de carbono alifáticos ligados a outros átomos de carbono ou hidrogênio ~285 eV e carbono ligado com de forma C-O ao oxigênio 286 eV (MEZZI, 2010).

Figura 31. XPS da área C1s para CG, CGN e CGW



Na figura 32 é apresentada o gráfico de C1 para a amostra CGN com deconvolução para identificação dos picos previamente descritos, em 287 a 292 eV verifica-se a área de excitação eletrônica π - π^* com pela banda azul da deconvolução. Em verde, a banda correspondente a ligações entre carbono e hidrogênio, e em vermelho as ligações entre carbono com oxigênio. Todas as amostras mostram as mesmas características em relação as principais bandas provenientes de C1, dessa forma a deconvolução foi realizada somente para uma das amostras visualização dos das bandas encontradas nas amostras.

Figura 32. Gráfico da área de C1 para CGN com deconvolução.



Na figura 33 as amostras CG (A), CGW (B) e CGN (C) são analisadas em maiores detalhes na região de O1. Nos espectros são apresentadas informações sobre a região O1s de cada amostra. Todos os espectros apresentam três bandas na deconvolução, um deles ocorre na região de 531,3 eV, referente a carbonos ligados com duplas ligações com oxigênio, outra banda na região de 533 eV que são associados a carbonos ligados a oxigênios como em éter, hidroxila, epóxidos e ésteres, e em 534 eV a região de carbonos ligados a átomos mais eletronegativos e 536 eV correspondem a moléculas de água agregadas.

Na Figura 33 (A) onde é apresentado o espectro O1 para CG, a amostra tem como maior banda, apresentada em vermelho, ligações duplas com oxigênio. Ligações carbono e oxigênio simples como éteres, hidroxilas epóxidos e ésteres são observadas na banda de cor verde. Em 534 eV a banda mais alongada é referente a água agregada na amostra.

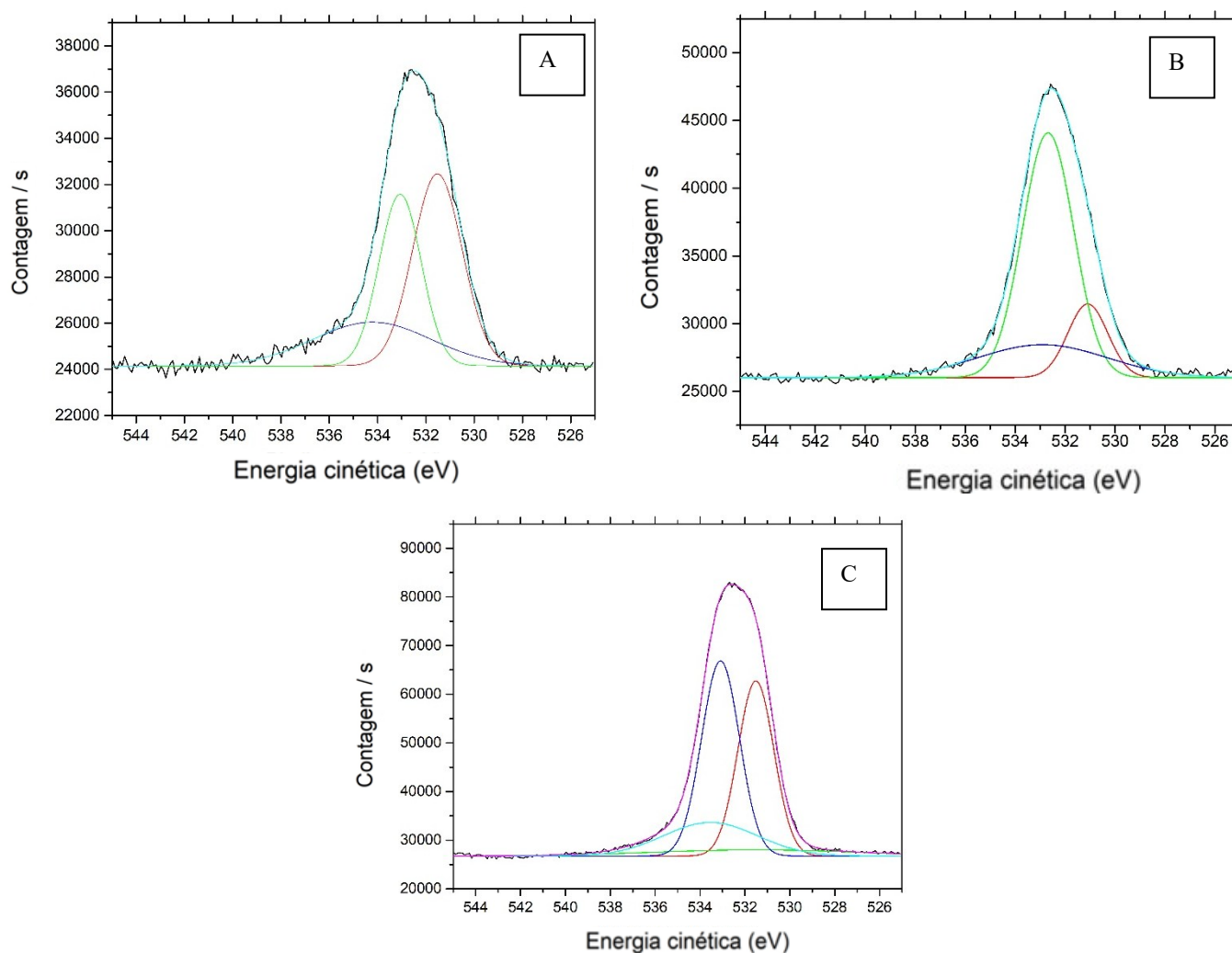
Já na Figura 33 (B) verifica-se que o pico referente a carbono ligado por dupla ligação com oxigênio é muito menor que o a banda referente a carbonos ligados por ligações simples ao oxigênio. A introdução de oxigênio por NTP em CGW ocorreu majoritariamente inserindo grupos funcionais que se ligam com ligações simples ao carbono. Em CGW também é observado a presença de moléculas de água agregada.

Na Figura 33 (C) CGN também é observado, na banda de cor azul maior quantidade de ligações C-O simples. Para CGN a diferença entre as bandas de ligação e ligação simples entre carbono e

oxigênio é menor, de forma que a amostra apresenta grandes quantidades de ligações duplas e simples entre carbono e oxigênio (ESTRADE-SZWARKOPF, 2004). Para CGN a pode ocorrer tanto a presença de água agregada, banda verde, porém presença em EGN verificou-se a presença de nitrogênio, conforme mostrado na Tabela 8.

A intensidade dos picos para a amostra CGN é muito maior que para CG e CGW, o que vai de acordo com os resultados das porcentagens atômicas, que mostra que CGN possui 10% mais oxigênio que CG e 8% mais oxigênio que CGW.

Figura 33. XPS da área O1s com deconvolução para CG (A), CGW (B) e CGN (C).

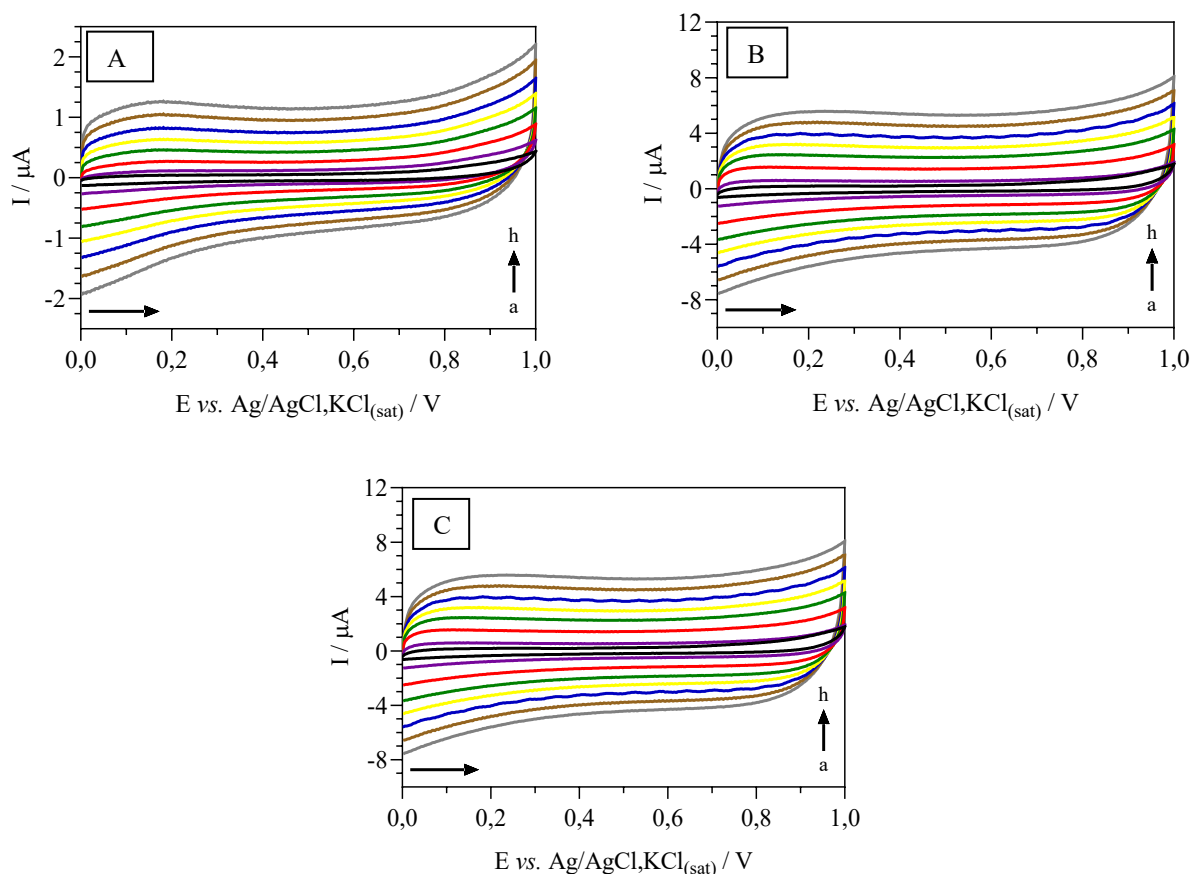


7.7 Voltametria cíclica

Os voltamogramas cíclicos foram realizados em todas as amostras, CG, CGW e CGN e são apresentados na Figura 34 a, b e c respectivamente. A análise de VC foi realizada para investigação das amostras para aplicação em SC.

Todos os voltamogramas apresentados possuem formato retangular, o que é o esperado para amostras que se comportam como SC do tipo EDLC, os voltamogramas representativos de CGW e CGN apresentam uma forma mais retangular quando comparados a CG.

Figura 34. Voltamograma cíclico para as amostras (A) CG, (B) CGW e (C) CGN



Fonte: a autora

É observado nas Figuras 33 (A, B e C) que as correntes obtidas das análises de VC possuem valores muito distintos quando comparados as amostras tratadas em NTP com CG, essa diferença na corrente mostra que para CGW e CGN possuem maior quantidade de espécies eletroativas que interagem com o eletrólito, fazendo com que os materiais possuam características mais capacitivas devido a funcionalização adquirida do tratamento NTP.

Os valores de capacitância areal (C_{pa}) e capacitância específica (C_p) foram calculados para cada amostra a partir da equação 3, e os valores obtidos são apresentados na Tabela 9. Esses valores podem ser visualizados na Figura 34, onde os plots lineares referentes a equação 3 são apresentados. Os valores obtidos para as capacitâncias específicas são bastante interessantes, tendo em vista um de quase 4x para as capacitâncias específicas nas amostras tratadas por NTP. Esses valores refletem a eficiência na funcionalização devido ao tratamento NTP, o que concorda com as análises anteriores.

A C_{pa} e C_p foram obtidas e representam a resposta da corrente em diferentes taxas de variação de tensão, e os valores são apresentados na Tabela 9. É observado com os valores que os valores de capacitância são maiores em variações de tensão menores. O comportamento apresentado é esperado devido ao tempo que as espécies possuem para se organizar entrando nos poros dos materiais formando uma dupla camada, o que gera a maior capacitância específica para todas as amostras em $\nu = 0.010 \text{ V s}^{-1}$. (BOONPAKDEE et al, 2018)

Tabela 9. Valores de C_p e C_{pa} calculados para diversas taxas de varredura para CG, CGW e CGN.

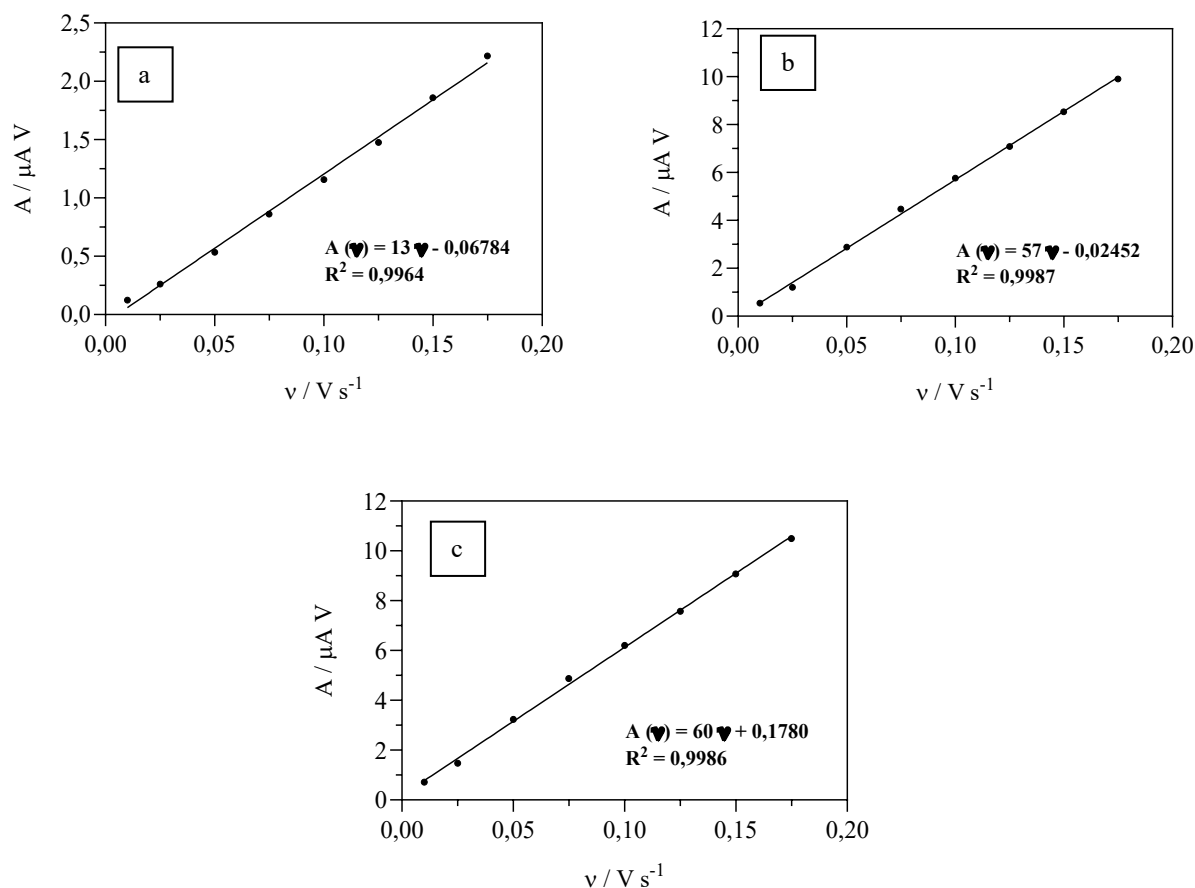
Amostra		CG		CGW		CGN	
Capacitância		C_p^a	C_{pa}^b	C_p^a	C_{pa}^b	C_p^a	C_{pa}^b
$\nu (\text{V s}^{-1})$	0,010	14,54	1,03	59,63	4,22	71,88	5,08
	0,025	14,24	1,00	57,68	4,08	64,94	4,59
	0,050	13,89	0,98	57,56	4,07	64,71	4,57
	0,075	13,54	0,96	56,86	4,02	62,03	4,38
	0,100	13,28	0,94	56,62	4,00	60,55	4,28
	0,125	11,95	0,84	56,58	3,99	60,43	4,27
	0,150	11,27	0,80	54,79	3,88	59,93	4,24
	0,175	11,17	0,79	48,02	3,39	58,81	4,16

^a F g^{-1}

^b mF cm^{-2}

Os valores de densidade de energia gravimétrica foram calculados a partir da equação 4, e são $1,80 \text{ Wh.kg}^{-1}$, $7,91 \text{ Wh.kg}^{-1}$, $8,33 \text{ Wh.kg}^{-1}$ para CG, CGW e CGN respectivamente. Os valores obtidos são representativos em relação aos resultados previamente observados por cálculos e análises. O que mostra que CGN possui maior quantidade de grupos funcionais que fornecem para a amostra maior capacidade de armazenamento de energia quando comparada a EG e EGW.

Figura 35. Plote linear da equação 3 para (a) CG, (b) CGW e (c) CGN para as medidas de VC.

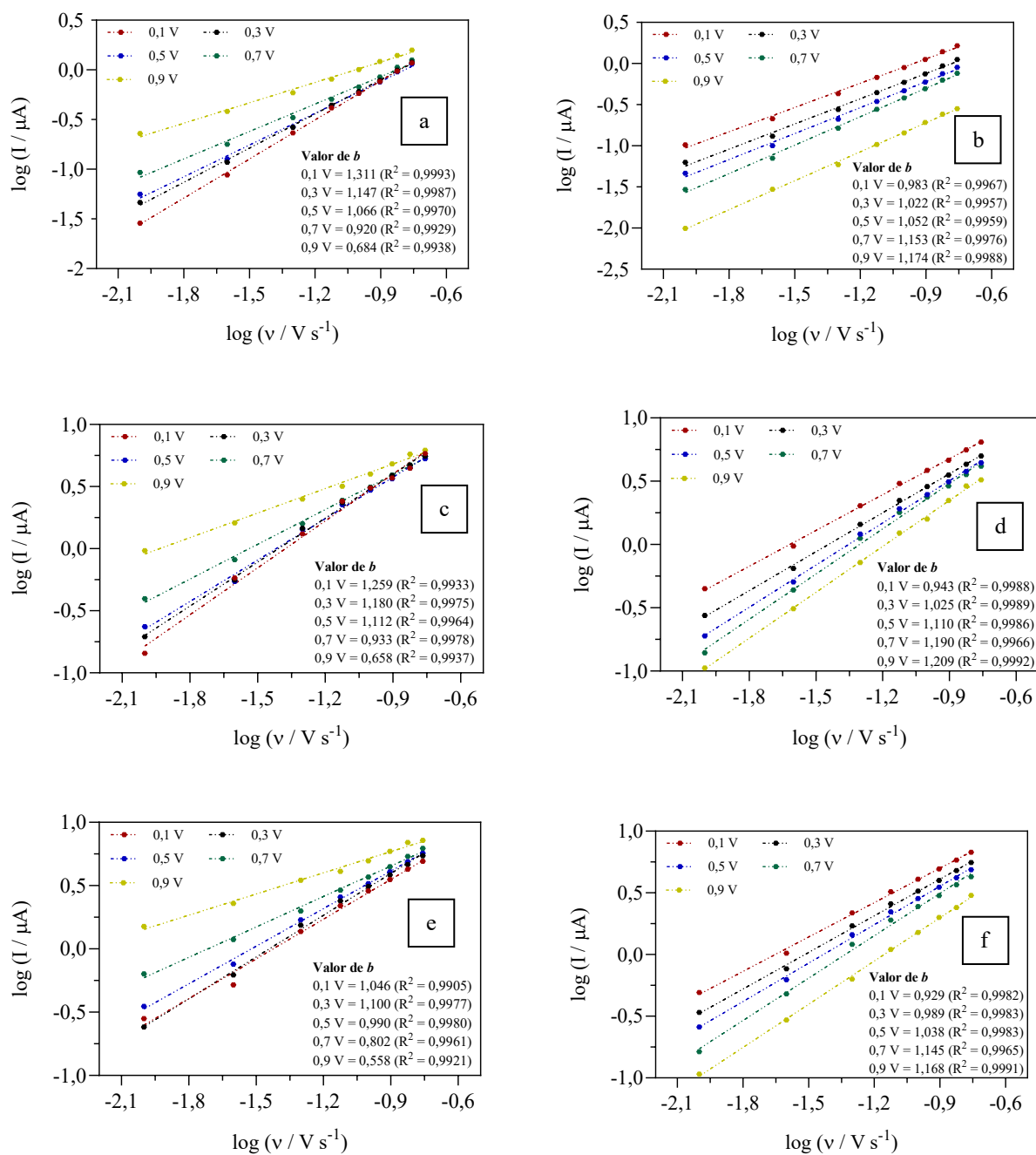


Fonte: a autora

Os valores de b forma calculados para CG, CGW e CGN e são apresentados nas Figuras 35 (a-f). Quando b possui valor de 0,5, na superfície do eletrodo ocorre um processo faradaico controlado por difusão. E quando b for 1, apresenta um perfil capacitivo ou pseudo-capacitivo controlado por superfície. Os valores de b entre 0,5 e 1 indicam a transição de resposta de bateria para resposta do tipo capacitivo.

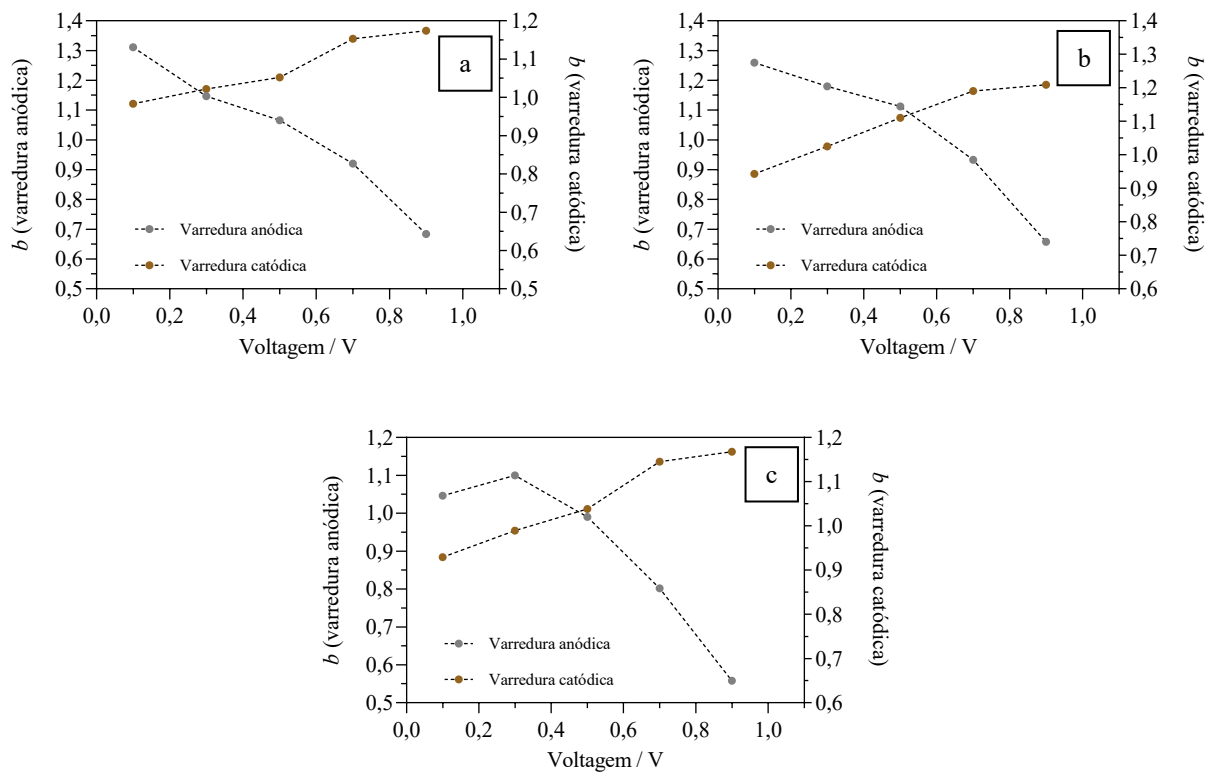
Na Figura 36 os valores de b são calculados em relação as taxas de varredura anódica e catódica para amostras de GCE/CG, GCE/CGW e GCE/CGN usando a forma logarítmica da Eq. (5). Para varreduras de 0,9 V todos os materiais apresentaram perfis relacionados a difusão. Em varreduras entre 0,7 a 0,1 V as amostras adquirem processos capacitivos, tanto em varreduras anódicas quanto catódicas. A contribuição da cinética do mecanismo faradaico controlado por difusão, que pode ser vista como um desvio de b ($0,5 < b < 1,0$), aumenta para GCE/CG, GCE/EGW e GCE/EGN de acordo com o incremento da taxa de varredura para varredura, mostrado na Figura 37.

Figura 36. Valores de b para 0.1, 0.3, 0.5, 0.7 e 0.9 V em varreduras anódicas e catódicas para GCE/CG (a e b), GCE/CGW (c e d) e GCE/CGN (e e f) usando a forma $\log$ da Eq. (5).



Fonte: a autora

Figura 37. Gráficos dos valores de b para CG (a), CGW (b) e CGN (c) em varredura anódica e varredura catódica.



Fonte: a autora

8. Conclusão

As amostras de EG caracterizadas na seção 6 desse trabalho EG, EGW e EGN apresentam várias diferenças que foram observadas em cada análise.

Nas análises de FTIR, verifica-se que há novas bandas em EGW e EGN correspondentes a grupos nitrogenados e oxigenados, onde é verificado de forma inicial que as amostras ao passarem pelo tratamento em NTP são modificadas.

Nas análises de microscopia eletrônica, tanto de varredura quanto de transmissão para as amostras EG, EGW e EGN verificou-se que todas as amostras possuem poucas camadas gráficas, podendo em partes ser consideradas óxidos de grafeno com até 10 camadas, já as amostras de CG, CGW e CGN apresentaram caráter menos gráfico, com aglomerados semelhantes ao negro de carbono.

Com os dados de Raman para EG, EGW e EGN, foi mostrado que EG possui um perfil de grafite com alta pureza. Para EGW foi visualizado de forma clara que a amostra teve muita influência do tratamento NTP, devido ao perfil banda D que possui maior intensidade e maior espessura, quando comparadas a EG e EGN, perfil característico de materiais com mais ligações sp^3 . O perfil observado em EGW pode ser atribuído tanto a modificação da matriz de carbono por grupos funcionais quanto a mudança de hibridização de carbonos sp^2 para sp^3 . Para EGN a banda D também obteve um aumento, quando relacionado ao observado em EG, mostrando que o tratamento NTP aumentou a teve efeitos do tratamento NTP, porém com um grau de grafitação muito mais alto quando comparado com EGW. Já a banda 2D que foi obtida e seu perfil para todas as amostras sugere que as amostras possuem poucas camadas empilhadas na estrutura gráfica.

Nas análises de XPS para EG, EGW e EGN a quantidade crescente de C/O em amostras tratadas, mostrou boa funcionalização da superfície das amostras, onde verificou-se que diferentes grupos funcionais foram adicionados nas amostras possuindo tanto ligações simples como dupla com as moléculas de carbono da grafite, o que sugere uma gama de diferentes grupos funcionais como éter, álcool, ácido carboxílico entre outro. Para a amostra EGN, verificou-se que a amostra possui maior teor de oxigênio, sendo a amostra que obteve maior quantidade de funcionalização da grafite sem perder o caráter gráfico, conforme perfil observado na banda G.

A amostra EG é tratada por NTP, e produz a amostra EGW, que apresenta maior capacitância e conseqüentemente melhor performance como SC, maior funcionalização das camadas gráficas o que ocorre em toda a sua estrutura, já para EGN há maior inserção de grupos oxigenados, é sugerido que essa inserção ocorre nas arestas da amostra devido a intercalação a possível intercalação do

ácido nas camadas grafíticas, devido à grande grafitização observada no material com a análise de Raman, o que pode ter levado a diminuição na quantidade de camadas de grafeno empilhadas e maior acessibilidade para que as arestas do material fossem funcionalizadas.

Para a amostra CG e as amostras tratadas por NTP, CGW e CGN, os resultados obtidos nas análises apresentadas, mostraram de forma clara que o NTP em meio líquido, possui mostrar mudanças substanciais nas amostras.

Os resultados obtidos pela análise de infravermelho mostram o efeito NTP com a inserção de NO_3 em ambas as amostras.

As microscopias apresentaram resultados onde CG apresenta estruturas de nanotubos de carbono e outras formas alotrópicas como negro de carbono e grafite, após o tratamento em NTP, as amostras CGW e CGN não apresentam mais nanotubos de carbono, contendo tanto formas amorfa quanto grafíticas se tornando um material mais desorganizado.

Com a análise de Raman confirmou-se que CGW e CGN apresentam características amorfas com a perda da banda 2D, referente ao empilhamento da grafite, e aumento do tamanho e alargamento das bandas D, enquanto CG mostra-se como um material com mais características cristalinas similares ao de grafite também com defeitos estruturais apresentados pela presença da banda D no material.

A análise de DRX mostrou o pico em 26 graus para todas as amostras, mas com a diminuição na intensidade para CGW e CGN, o que pode ser visto com o alargamento da banda e a presença de ruídos, características esperadas para materiais mais amorfos. Já o que é apresentado para CG que é um pico bem definido e intenso, característico de uma amostra com estrutura mais cristalina.

Com as análises de XPS confirma-se que CGW e CGN são bastante oxidados por NTP, sendo que CGN tem aumento significativo na quantidade de oxigênio, evidenciando que NTP é bastante eficiente na oxidação de CG quando a solução da fase líquida contém ácido nítrico.

Nas análises de VC as amostras CGW e CGN apresentam a capacitância específica e capacitância areal muito maiores que os valores calculados para CG, o que mostra que NTP é um eficiente método para funcionalização das amostras para aplicação em SC.

Em ambas as amostras tratadas em NTP e estudadas nesse trabalho, EG e CG observou-se uma quantidade considerável de oxigênio sendo inserido após o tratamento por NTP em líquido, em todas as amostras tratadas ocorre a diminuição da grafitização, principalmente nas amostras CGW e CGN. Em CG que é um material produzido por plasma térmico que apresenta diferentes formas alotrópicas pode-se concluir que possui mais sítios que são propensos a funcionalização. Para as amostras de EGW e EGN a funcionalização com grupos funcionais de oxigênio ocorre, sem perder o

caráter grafítico, podendo até mesmo ser considerado óxido de grafeno pela baixa quantidade de camadas grafíticas.

Com a funcionalização das amostras tendo ocorrido com sucesso por NTP, houve consequentemente o aumento da capacitância nas amostras tratadas, permitindo a formação de uma dupla camada elétrica que permite os materiais armazenarem carga eletrostaticamente em vez de quimicamente, SC do tipo EDLCs.

Os resultados obtidos para ambas as amostras tratadas por NTP nesse trabalho, EG e CG mostraram que NTP é um método eficiente para a funcionalização de matrizes de carbono estudadas nessa tese, sendo que para EG o resultado obtido do tratamento NTP modifica mais a amostra tratada em meio aquoso, EGW, devido as propriedades adquiridas em capacitância e modificação estrutural vista no Raman. Em CG, o resultado obtido que apresenta maior eficiência do tratamento NTP foi na amostra tratada em meio ácido, CGN, que obteve a maior funcionalização com a inserção de uma quantidade significativa de grupos oxigenados na amostra e quando testada para em VC para visualização da capacitância para verificação da aplicação em SC possuiu valores bem diferenciados quando comparada a CG.

9. Perspectivas futuras

Essa tese mostrou que EG é facilmente funcionalizada por NTP, gerando EGW e EGN, ambas as estruturas são óxidos de grafite que podem ser esfoliados para óxido de grafeno. Os próximos passos são a esfoliação dos materiais e posterior redução das amostras para óxido de grafeno reduzido.

Muitos nanocompósitos podem ser feitos a partir da obtenção do óxido de grafeno, como TiO₂/Grafeno e outros óxidos metálicos visando aplicações em conversão de energia e placas solares. Diversas outras aplicações podem ser obtidas com nanocompósitos a base de óxido de grafeno reduzido, o material tende a amplificar características já presentes nas moléculas que são utilizadas na construção do nanocompósito a base de grafeno, adquirindo propriedades únicas.

Já para as amostras de CGW e CGN, verificou-se que a partir de NTP a funcionalização também ocorre de forma a quebrar grande parte da estrutura gráfitica, que pode ser estudado como material de reforço para polímeros, pneus e tintas.

Como o resultado para CGN foi muito satisfatório trazendo grande funcionalização com grupos carbonílas e hidróxidos para a amostra esse material possui grande potencial para aplicação em SC e aplicações como carbono ativado.

10. Referências

- Abdelkader, A. M., et al. 'How to Get between the Sheets: A Review of Recent Works on the Electrochemical Exfoliation of Graphene Materials from Bulk Graphite'. *Nanoscale*, vol. 7, no. 16, 2015, pp. 6944–56. <https://doi.org/10.1039/C4NR06942K>.
- Achour, A., et al. 'Influence of Plasma Functionalization Treatment and Gold Nanoparticles on Surface Chemistry and Wettability of Reactive-Sputtered TiO₂ Thin Films'. *Applied Surface Science*, vol. 458, Nov. 2018, pp. 678–85. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2018.07.145>.
- Achour, H., et al. 'Plasma Surface Functionalization of Boron Nitride Nano-Sheets'. *Diamond and Related Materials*, vol. 77, Aug. 2017, pp. 110–15. <https://doi.org/10.1016/j.diamond.2017.06.012>.
- Ansari, Mohd Zahid, et al. 'The Role of High-Entropy Materials and d-Band Center Adjustments in Supercapacitor Development'. *Journal of Energy Storage*, vol. 131, Sept. 2025, p. 117535. <https://doi.org/10.1016/j.est.2025.117535>.
- ANSLYN E.V., D.A DOUGHERTY. Modern physical organic chemistry. University Science Books, pg 615-617 2006.
- Aleksandrov, N L, and E M Bazelyan. 'Ionization Processes in Spark Discharge Plasmas'. *Plasma Sources Science and Technology*, vol. 8, no. 2, May 1999, pp. 285–94. <https://doi.org/10.1088/0963-0252/8/2/309>.
- Ates, M.A.; Chebil, O. Yoruk, C. Dridi, M. Turkyilmaz. Reliability of electrode materials for supercapacitors and batteries in energy storage applications: a review *Ionics*, 28 (2022), pp. 27-52, 10.1007/s11581-021-04296-3
- Beamson, G.; Briggs D. High resolution XPS of organic polymers, the Scienta ESCA300 Database, Wiley, Chichester, 1992. <https://doi.org/10.1002/adma.19930051035>.
- Belosheev, V. P. 'Study of the Leader of a Spark Discharge over a Water Surface'. *Technical Physics*, vol. 43, no. 7, July 1998, pp. 783–89. <https://doi.org/10.1134/1.1259074>.
- Benetoli, L.O.B. Desenvolvimento e aplicação de reator de plasma frio na degradação do corante azul de metileno em meio aquoso. Tese de doutorado. Universidade Federal de Santa Catarina, 2011.
- Bhat, T.S., et al. 'MnO₂ Core-Shell Type Materials for High-Performance Supercapacitors: A Short Review'. *Inorganic Chemistry Communications*, vol. 141, July 2022, p. 109493. <https://doi.org/10.1016/j.inoche.2022.109493>.

- Bian, Wenjuan, et al. 'Actions of Nitrogen Plasma in the 4-Chlorophenol Degradation by Pulsed High-Voltage Discharge with Bubbling Gas'. *Chemical Engineering Journal*, vol. 219, Mar. 2013, pp. 385–94. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2012.12.074>.
- Bogaerts, Annemie, et al. 'Gas Discharge Plasmas and Their Applications'. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, vol. 57, no. 4, Apr. 2002, pp. 609–58. [https://doi.org/10.1016/S0584-8547\(01\)00406-2](https://doi.org/10.1016/S0584-8547(01)00406-2).
- Bogaerts, Annemie, and Erik C. Neyts. 'Plasma Technology: An Emerging Technology for Energy Storage'. *ACS Energy Letters*, vol. 3, no. 4, Apr. 2018, pp. 1013–<https://doi.org/10.1021/acsenergylett.8b00184>.
- Brković, Danijela V., et al. 'Effects of Dielectric Barrier Discharge in Air on Morphological and Electrical Properties of Graphene Nanoplatelets and Multi-Walled Carbon Nanotubes'. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, vol. 75, no. 7, July 2014, pp. 858–68. <https://doi.org/10.1016/j.jpcs.2014.03.009>.
- Camargos, J.S.F.; Semmer, A. O. Características e aplicações do grafeno e do óxido de grafeno e as principais rotas para síntese. v.8 p.1118–1130 2017.
- Chung, D.D.L., and Xiang Xi. 'Factors That Govern the Electric Permittivity of Carbon Materials in the Graphite Allotrope Family'. *Carbon*, vol. 184, Oct. 2021, pp. 245–52 <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2021.08.016>.
- COTTET, L. Produção de nanotubos de carbono hidrofílicos a partir de negro de carbono produzidos por plasma frio em meio líquido. Tese de doutorado. UFSC, 2015.
- Crema, A.P.S. Degradação de contaminantes emergentes aplicando plasma não térmico e sistema híbrido. Tese de doutorado. UFSC, 2019
- Crema, A.S.P.; Borges, L. D. P; Micke G. A., Debacher N. A. Degradation of indigo carmine in water induced by non-thermal plasma, ozone and hydrogen peroxide: A comparative study and by-product identification. *Chemosphere*, 244, (2020) 125502. [10.1016/j.chemosphere.2019.125502](https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2019.125502)
- Dela Vega, Ma. Shanlene D.C., and Magdaleno R. Vasquez. 'Plasma-Functionalized Exfoliated Multilayered Graphene as Cement Reinforcement'. *Composites Part B: Engineering*, vol. 160, Mar. 2019, pp. 573–85. <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2018.12.055>.
- Destiarti Lia, R. Riyanto, R. Roto, M. Mudasir Electrolyte effect in electrochemical exfoliation of graphite Mater. Chem. Phys., 302 (2023), [10.1016/j.matchemphys.2023.127713](https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2023.127713).
- Dreyer, Daniel R., et al. 'The Chemistry of Graphene Oxide'. *Chem. Soc. Rev.*, vol. 39, no. 1, 2010, pp. 228–40. <https://doi.org/10.1039/B917103G>.

- D. López-Díaz, H. M. López, J. L. García-Fierro, M. M. Velázquez 'Evolution of the Raman spectrum with the chemical composition of graphene oxide' *J. Phys. Chem. C*, 121 (2017), pp. 20489-20497, 10.1021/acs.jpcc.7b06236
- Duarte, Aplicações de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Sistema de Energia Dispersiva (EDS) no Estudo de Gemas: exemplos brasileiros 2003
- D. Boonpakdee, C.F.G. Yevenes, W. Surareungcha, C. La-o-vorakiat. Exploring Non-Linearities of Carbon-Based Microsupercapacitors from an Equivalent Circuit Perspective. *J. Mater. Chem. A*, vol. 6, 16 (2018) 7162–67. <https://doi.org/10.1039/C8TA01995A>.
- Estrade-Szwarckopf, Henriette. 'XPS Photoemission in Carbonaceous Materials: A "Defect" Peak beside the Graphitic Asymmetric Peak'. *Carbon*, vol. 42, nos 8–9, 2004, pp. 1713–21. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2004.03.005>.
- Fabregat, Georgina, et al. 'Plasma Functionalized Surface of Commodity Polymers for Dopamine Detection'. *Applied Surface Science*, vol. 399, Mar. 2017, 638–47. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2016.12.137>.
- Falcao, Eduardo Hl, and Fred Wudl. 'Carbon Allotropes: Beyond Graphite and Diamond'. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, vol. 82, no. 6, June 2007, 524–31. <https://doi.org/10.1002/jctb.1693>.
- Felipini, C. L. Noções sobre plasma térmico e suas principais aplicações. Integração v.41 p.147–152 2004.
- Fridman, A. Plasma Chemistry. Cambridge University Press, New York, 2008.
- Gaber, Amira, et al. 'A First Comprehensive Review of Isothermal Carbon-Based Supercapacitors'. *Journal of Power Sources*, vol. 653, Oct. 2025, p. 237760. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2025.237760>.
- Ghanashyam, Gyawali, and Hae Kyung Jeong. 'Synthesis of Nitrogen-Doped Plasma Treated Graphite for Supercapacitor Applications'. *Chemical Physics Letters*, vol. 725, June 2019, pp. 31–37. <https://doi.org/10.1016/j.cplett.2019.04.012>.
- Geim, A. K., and K. S. Novoselov. 'The Rise of Graphene'. *Nature Materials*, vol. 6, no. 3, Mar. 2007, pp. 183–91. <https://doi.org/10.1038/nmat1849>.
- Geim, A. K., and K. S. Novoselov. 'The Rise of Graphene'. *Nature Materials*, vol. 6, no. 3, Mar. 2007, pp. 183–91. <https://doi.org/10.1038/nmat1849>.
- Hanifah, Mohamad Fahrul Radzi, et al. 'Synthesis of Graphene Oxide Nanosheets via Modified Hummers' Method and Its Physicochemical Properties'. *Jurnal Teknologi*, 74, no. 1, 2015, <https://doi.org/10.11113/jt.v74.3555.52>.

- Ghanashyam, Gyawali, and Hae Kyung Jeong. 'Synthesis of Nitrogen-Doped Plasma Treated Graphite for Supercapacitor Applications'. *Chemical Physics Letters*, vol. 725, June 2019, pp. 31–37. <https://doi.org/10.1016/j.cplett.2019.04.012>.
- Gurzęda, B. N. Boulanger, M.R.V. Jørgensen, I. Kantor, A.V. Talyzin Graphite oxide by "chlorate route" oxidation without HNO₃: does acid matter? *Carbon*, 221 (2024), Article 118899, 10.1016/j.carbon.2024.118899
- Hao, X, et al. 'Non-Thermal Plasma-Induced Photocatalytic Degradation of 4-Chlorophenol in Water'. *Journal of Hazardous Materials*, vol. 141, no. 3, Mar. 2007, pp. 475–82. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2006.07.012>.
- Haynes, W. M. ed., *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, CRC Press/Taylor and Francis, Boca Raton, FL, 95th Edition, Internet Version 2015
- Istadi, and N Amin. 'Co-Generation of Synthesis Gas and C₂+ Hydrocarbons from Methane and Carbon Dioxide in a Hybrid Catalytic-Plasma Reactor: A Review'. *Fuel*, vol. 85, nos. 5–6, Mar. 2006, pp. 577–92. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2005.09.002>.
- Jiang, Bo, et al. 'Review on Electrical Discharge Plasma Technology for Wastewater Remediation'. *Chemical Engineering Journal*, vol. 236, Jan. 2014, pp. 348–68. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2013.09.090>.
- Kalia, Susheel, et al. 'Surface Modification of Plant Fibers Using Environment Friendly Methods for Their Application in Polymer Composites, Textile Industry and Antimicrobial Activities: A Review'. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, vol. 1, no. 3, Sep. 2013, pp. 97–112. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2013.04.009>.
- Karthik, V., et al. 'Dynamics of Organic and Black Carbon in High-Altitude Soils: Insights from Morphological, Chemometric, and Environmental Analyses'. *Environmental Pollution*, vol. 382, Oct. 2025, p. 126766. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2025.126766>.
- Khosravi, Atieh, et al. 'Plasma-Assisted Synthesis of Carbon Black with Enhanced Surface Area and Crystallinity from Pyrolysis Fuel Oil: Optimizing Process Parameters'. *Chemical Engineering Research and Design*, vol. 219, July 2025, pp. 222–34. <https://doi.org/10.1016/j.cherd.2025.06.010>.
- Kim, Mirae, et al. 'Carbon Nanomaterials as Versatile Platforms for Theranostic Applications'. *Drug Discovery Today*, vol. 22, no. 9, Sept. 2017, pp. 1430–37. <https://doi.org/10.1016/j.drudis.2017.05.004>.
- Kwiecińska, Barbara, et al. 'Application of Electron Microscopy TEM and SEM for Analysis of Coals, Organic-Rich Shales and Carbonaceous Matter'. *International Journal of Coal Geology*,

- vol. 211, Jul. 2019, p. 103203. <https://doi.org/10.1016/j.coal.2019.05.010>.
- Iye, Y. 'ChemInform Abstract: Electronic States and Transport Properties of Carbon Crystalline: Graphene, Nanotube, and Graphite'. *ChemInform*, vol. 43, no. 6, Feb. 2012, p. chin.201206207. <https://doi.org/10.1002/chin.201206207>.
 - Lee, Xin Jiat, et al. 'Review on Graphene and Its Derivatives: Synthesis Methods and Potential Industrial Implementation'. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, vol. 98, May 2019, pp. 163–80. <https://doi.org/10.1016/j.jtice.2018.10.028>.
 - Lee, Deuk Yeon, et al. 'Plasma Functionalization of Powdery Nanomaterials Using Porous Filter Electrode and Sample Circulation'. *Applied Surface Science*, vol. 443, June 2018, pp. 628–34. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2018.02.194>.
 - Letti, C.J. Estudo de nanocompósitos formados por partículas de óxido de ferro e polímeros por meio de espectroscopia Raman. Dissertação de mestrado. Universidade de Brasília. 2013.
 - Liu, J.; Wang, J.; Xu, C.; Jiang, H.; Li, C.; Zhang, L.; Lin, J.; Shen, Z. X. Advanced Energy Storage Devices: Basic Principles, Analytical Methods, and Rational Materials Design. *Advanced Science* 2017, 5 (1), 1700322. <https://doi.org/10.1002/advs.201700322>.
 - Mannrich, K. D., et al. 'Expanded Graphite Functionalized by Non-Thermal Plasma in Aqueous Medium Applied to Improve Carbon-Based Supercapacitors'. *Applied Surface Science*, vol. 713, Dec. 2025, p. 164184. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2025.164184>.
 - Mannrich, K. D. Produção de materiais magnéticos por plasma frio a partir de nanopartículas de óxido de ferro e negro de carbono. Dissertação de mestrado. UFSC, 2018.
 - Mathis, T. S.; Kurra, N.; Wang, X.; Pinto, D.; Simon, P.; Gogotsi, Y. Energy Storage Data Reporting in Perspective—Guidelines for Interpreting the Performance of Electrochemical Energy Storage Systems. *Advanced Energy Materials* 2019, 9 (39), 1–13. <https://doi.org/10.1002/aenm.201902007>.
 - Mehl, Hany, et al. 'The effect of variation of reactional parameters in the preparation of graphene by oxidation and reduction of graphite'. *Química Nova*, 2014. <https://doi.org/10.5935/0100-4042.20140252>.
 - Mezzi, A.; Kaciulis, S. Surface investigation of carbon films: from diamond to graphite *Surf. Interface Anal.*, 42, 1082-1104, 2010.10.1002/sia.3348
 - Narula, R. S. Reich. Double resonant Raman spectra in graphene and graphite: a two-dimensional explanation of the Raman amplitude *Phys. Rev. B*, 78 (2008), 165422, 10.1103/PhysRevB.78.165422.

- Niu, Qiang, et al. 'Utilizing Non-Thermal Plasma to Introduce Chlorine-Containing Functional Groups on Multi-Walled Carbon Nanotubes for Enhanced Elemental Mercury Removal'. *Sustainable Chemistry and Pharmacy*, vol. 41, Oct. 2024, p. 101695. <https://doi.org/10.1016/j.scp.2024.101695>.
- Novoselov, K. S., et al. 'Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films'. *Science*, vol. 306, no. 5696, Oct. 2004, pp. 666–69. <https://doi.org/10.1126/science.1102896>.
- Peng, Qing, et al. 'New Materials Graphyne, Graphdiyne, Graphone, and Graphane: Review of Properties, Synthesis, and Application in Nanotechnology'. *Nanotechnology, Science and Applications*, Apr. 2014, p. 1. <https://doi.org/10.2147/NSA.S40324>.
- Phiri, Josphat, et al. 'General Overview of Graphene: Production, Properties and Application in Polymer Composites'. *Materials Science and Engineering: B*, vol. 215, Jan. 2017, pp. 9–28. <https://doi.org/10.1016/j.mseb.2016.10.004>.
- PIERSON, H. O. Handbook of carbon, graphite, diamond and fullerenes. Park Ridge: Noyes Publications. 384p. 1993.
- Pimenta, Marcos A., et al. 'History and National Initiatives of Carbon Nanotube and Graphene Research in Brazil'. *Brazilian Journal of Physics*, vol. 49, no. 2, Apr. 2019, pp. 288–300. <https://doi.org/10.1007/s13538-018-0618-0>.
- Poniatowska, Aleksandra, et al. 'Production and Properties of Top-down and Bottom-up Graphene Oxide'. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, vol. 561, Jan. 2019, pp. 315–24. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2018.10.049>.
- Prado, Maíra, et al. 'Surface Modification of Gutta-Percha Cones by Non-Thermal Plasma'. *Materials Science and Engineering: C*, vol. 68, Nov. 2016, pp. 343–49. <https://doi.org/10.1016/j.msec.2016.05.062>.
- Ries, D.; Robert, E.; Dozias, S.; Vandamme, M.; Sarron, V.; Pouvesle, J.M. Characterization of plasma sources for biomedical applications. International Plasma Chemistry Society 2011.
- Ritts, Andy C., et al. 'Dentin Surface Treatment Using a Non-thermal Argon Plasma Brush for Interfacial Bonding Improvement in Composite Restoration'. *European Journal of Oral Sciences*, vol. 118, no. 5, Oct. 2010, pp. 510–16. <https://doi.org/10.1111/j.1600-0722.2010.00761.x>.
- Ruiz, Sebastián, et al. 'Antimicrobial Films Based on Nanocomposites of Chitosan/Poly(Vinyl Alcohol)/Graphene Oxide for Biomedical Applications'. *Biomolecules*, vol. 9, no. 3, Mar. 2019, p. 109, <https://doi.org/10.3390/biom9030109>.
- Sahoo, Gopinath, et al. 'Plasma-Tuneable Oxygen Functionalization of Vertical Graphenes Enhance Electrochemical Capacitor Performance'. *Energy Storage Materials*, vol. 14, Sept.

2018, pp. 297–305. <https://doi.org/10.1016/j.ensm.2018.05.011>.

- Salih, Ahmed Jalal Salih, and Ahmad Huseyin. 'Nitrogen-Doped MXene for Supercapacitor: A Review'. *Journal of Energy Storage*, vol. 131, Sept. 2025, p. 117521. <https://doi.org/10.1016/j.est.2025.117521>.
- Seyedhabashi, MirMohammadreza, et al. 'Investigating Graphite Surface and Structural Modifications Induced by Hydrogen Ion Bombardment in a Plasma Focus Device'. *Results in Materials*, vol. 26, Jun. 2025, p. 100698. <https://doi.org/10.1016/j.rinma.2025.100698>.
- Sk, M.M., et al. 'Green Biomass Derived Porous Carbon Materials for Electrical Double-Layer Capacitors (EDLCs)'. *Materials Today Chemistry*, vol. 30, June 2023, p. 101582. <https://doi.org/10.1016/j.mtchem.2023.101582>.
- Skoog, Holler, Nieman. *Princípios de Análise Instrumental*, 5ª Edição, Editora Bookman, São Paulo-SP, 2002.
- Smaniotto, Alessandra, et al. 'Interconversion and Selective Reactivity of Sulfur Dioxide Reduction Intermediates Inserted on Graphene Oxide'. *Journal of Physical Organic Chemistry*, vol. 29, no. 12, Dec. 2016, pp. 773–80. <https://doi.org/10.1002/poc.3597>.
- Suhaimin, Nuor Sariyan, et al. 'The Evolution of Oxygen-Functional Groups of Graphene Oxide as a Function of Oxidation Degree'. *Materials Chemistry and Physics*, vol. 278, Feb. 2022, p. 125629. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2021.125629>.
- Tang, Xu, et al. 'Low-Temperature Synthesis of Sulfur-Free Expandable Graphite with Minimized Acid Consumption: Preparation, Intercalation Behavior, and Structural Properties'. *Diamond and Related Materials*, vol. 158, Oct. 2025, p. 112601. <https://doi.org/10.1016/j.diamond.2025.112601>.
- Tursi, A., et al. 'Low Pressure Plasma Functionalized Cellulose Fiber for the Remediation of Petroleum Hydrocarbons Polluted Water'. *Journal of Hazardous Materials*, vol. 373, July 2019, pp. 773–82. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2019.04.022>.
- Yan, L.; Zheng, I. B.; Zhao, F.; Li, S.; Gao.; Xu, B.; Weiss, P.S.; Zhao, Y. 'Chemistry and Physics of a Single Atomic Layer: Strategies and Challenges for Functionalization of Graphene and Graphene-Based Materials'. *Chem. Soc. Rev.*, vol. 41, no. 1, 2012, pp. 97–114. <https://doi.org/10.1039/C1CS15193B>.
- Yi, Xin-Wei, et al. T-Carbon: Experiments, Properties, Potential Applications and Derivatives. *Nano Today*, vol. 42, Feb. 2022, p. 101346. <https://doi.org/10.1016/j.nantod.2021.101346>.
- Yousef, A.K.Y.; Kim, P. Bhanja, P. Mei, M. Pramanik, M.M.S. Sanad, M.M. Rashad, A.Y. ElSayed, A. A. Alshehri, Y.G. Alghamdi, K.A. Alzahrani, Y. Ide, J. Lin, Y. Yamauchi Iron phosphide anchored

nanoporous carbon as an efficient electrode for supercapacitors and the oxygen reduction reaction RSC Advan., 9 (2019), pp. 25240-25247, 10.1039/C9RA04326H

- Wissler, Mathis. 'Graphite and Carbon Powders for Electrochemical Applications'. *J. Power Sources*, vol. 156, no. 2, Jun. 2006, pp. 142–50. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2006.02.064>. Yi 2022
- Zarbin, Aldo J. G., and Marcela M. Oliveira. 'Nanoestruturas de Carbono (Nanotubos, Grafeno): Quo Vadis?' *Química Nova*, vol. 36, no. 10, 2013, pp. 1533–39. <https://doi.org/10.1590/S0100-40422013001000009>.
- Zarbin, Aldo J. G. 'Química de (Nano)Materiais'. *Química Nova*, vol. 30, no. 6, Dec. 2007, pp. 1469–79. <https://doi.org/10.1590/S0100-40422007000600016>.