



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
CAMPUS FLORIANÓPOLIS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

André Felipe Fuck da Silva

**Funcionalização química de grafeno por plasma frio
em pressão atmosférica com inserção controlada de
enxofre**

Florianópolis
2026

André Felipe Fuck da Silva

**Funcionalização química de grafeno por plasma frio
em pressão atmosférica com inserção controlada de
enxofre**

Tese submetida ao curso de Química do Centro de Ciências Físicas e Matemáticas da Universidade Federal de Santa Catarina como requisito parcial para a obtenção do título de Doutor em Química.

Orientador: Prof. Luís Otávio de Brito Benetoli, Dr.
Coorientador: Prof. Nito Angelo Debacher, Dr.

Florianópolis

2026

da Silva, André Felipe Fuck

Funcionalização química de grafeno por plasma frio em pressão atmosférica com inserção controlada de enxofre / André Felipe Fuck da Silva ; orientador, Luís Otávio de Brito Benetoli, coorientador, Nito Angelo Debacher, 2026. 97 p.

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

1. Química. 2. Grafeno. 3. Plasma frio. 4. Funcionalização. I. Benetoli, Luís Otávio de Brito. II. Debacher, Nito Angelo . III. Universidade Federal de Santa Catarina. Programa de Pós-Graduação em Química. IV. Título.

André Felipe Fuck da Silva

Funcionalização química de grafeno com inserção de enxofre por plasma frio em pressão atmosférica

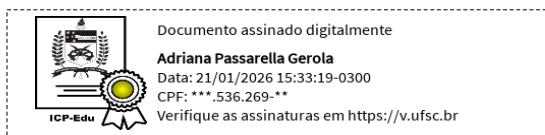
O presente trabalho em nível de Doutorado foi avaliado e aprovado, em 20 de outubro de 2025, pela banca examinadora composta pelos seguintes membros:

Profa. Dra. Leila Cottet
Instituição Educere

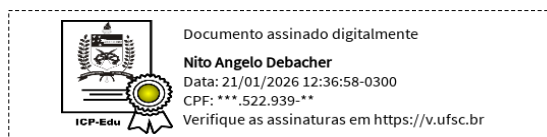
Profa. Dra. Daniela Zambelli Mezalira
Instituição UFSC

Prof. Dr. Maximiliano Segala
Instituição UFRGS

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.



Coordenação do Programa de Pós-Graduação



Prof. Nito Angelo Debacher, Dr.
Coorientador

Florianópolis, 2026

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente à minha mãe Janete, que me ajudou toda a minha vida, me dando um teto e suporte que sempre fará falta. Agradeço ao meu pai Aldo por me criar e me ensinar muitas coisas boas. Agradeço ao meu pai Luiz por me contar muitas histórias. Agradeço às minhas tias Dalcy, Bete, e ao meu primo Nilzo por me acolherem em momentos difíceis.

Agradeço a todos os amigos que fiz na jornada, adicionando experiências inesquecíveis. Agradeço ao pessoal do Lab. 214, que forneceram amplo apoio durante minha jornada de aprendizado. Principalmente ao prof. Luís Otávio, meu orientador, que me ensinou tudo que sei e um pouco mais. Agradeço ao prof. Nito por me ensinar e orientar, e por todos os almoços pagos. Agradeço ao Chistopher que me ajudou muito com sua assistência excelente. Agradeço à Leila por me ensinar muitas habilidades importantes.

Agradeço ao laboratório da profa. Iolanda pela colaboração para publicação do trabalho.

Finalmente, agradeço aos órgãos de fomento CAPES e CNPq por fornecer a estrutura necessária para a realização do trabalho, incluindo auxílio financeiro e pra viagens.

RESUMO

O grafeno é um material versátil, sendo foco de várias pesquisas científicas e tecnológicas, como por exemplo: reforço estrutural em compósitos, semicondutores, em baterias e sensores químicos, entre outros. Esta versatilidade é devido às suas características únicas, como transporte rápido de carga, características mecânicas favoráveis e ajustabilidade das características químicas e eletrônicas. A inserção de diversos heteroátomos no grafeno, como nitrogênio, boro e enxofre, permite expandir o leque de possibilidades deste material, modificando a interação com solventes, abrindo o *bandgap* para formar semicondutores, e inserindo grupos funcionais que permitem novos usos, como adsorção de metais e *grafting* por *click chemistry*. Devido à relativa facilidade de modificação química, o grafeno é um substrato ideal para testar novos métodos de funcionalização. O plasma frio é um método de funcionalização química que possui como diferencial o baixo custo, facilidade de aplicação e resultados eficientes. Enquanto as aplicações de plasma frio tem sido estudadas para modificação de grafeno e outros materiais, estes métodos sofrem com problemas como a exposição desparelha da superfície do material, principalmente se for um pó. Existem poucos estudos sobre a modificação de materiais usando plasma frio na presença de uma fase aquosa. A fase líquida permite que as espécies reativas no plasma reajam com espécies em solução presentes na interface para modificar materiais sólidos, fazendo com que o material se disperse na solução à medida que é modificado. Neste trabalho, foi desenvolvida uma nova técnica de tratamento baseada na exposição do grafeno ao plasma frio, flutuando sob uma solução contendo como fonte de enxofre o tiocianato de potássio. O material modificado se dispersa com facilidade em água, possuindo estabilização eletrostática em uma ampla faixa de pH e capacidade de complexação de metais como o Ouro, resultado da inserção de grupos funcionais como tiol, tiofeno e ácido sulfônico. O grafeno modificado aderido à superfície de ouro para produzir um sensor eletroquímico de voltametria, permitindo a determinação simultânea de bisfenol-A e tetrahidroquinona em alimentos de maneira satisfatória devido aos grupos funcionais inseridos pelo plasma.

Palavras-chave: plasma; plasma frio; grafeno; funcionalização.

ABSTRACT

Graphene is a versatile material, the focus of numerous scientific and technological research projects, such as structural reinforcement in composites, semiconductors, batteries, and chemical sensors, among others. This versatility is due to its unique characteristics, such as rapid charge transport, favorable mechanical properties, and adjustability of chemical and electronic properties. The insertion of various heteroatoms into graphene, such as nitrogen, boron, and sulfur, expands the range of possibilities for this material, modifying its interaction with solvents, opening the bandgap to form semiconductors, and inserting functional groups that allow for new uses, such as metal adsorption and click chemistry grafting. Due to the relative ease of chemical modification, graphene is an ideal substrate for testing new functionalization methods. Cold plasma is a chemical functionalization method that stands out for its low cost, ease of application, and efficient results. While cold plasma applications have been studied for the modification of graphene and other materials, these methods suffer from problems such as uneven exposure of the material surface, especially if it is a powder. There are few studies on the modification of materials using cold plasma in the presence of an aqueous phase. The liquid phase allows the reactive species in the plasma to react with species in solution present at the interface to modify solid materials, causing the material to disperse in the solution as it is modified. In this work, a new treatment technique was developed based on the exposure of graphene to cold plasma, floating under a solution containing potassium thiocyanate as a sulfur source. The modified material disperses easily in water, possessing electrostatic stabilization over a wide pH range and the ability to complex metals such as gold, resulting from the insertion of functional groups such as thiol, thiophene, and sulfonic acid. Modified graphene adhered to a gold surface to produce an electrochemical voltammetry sensor, allowing for the simultaneous and satisfactory determination of bisphenol-A and tetrahydroquinone in foods due to the functional groups inserted by the plasma.

Keywords: plasma; non-thermal plasma; graphene; functionalization.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Estrutura de bandas do grafeno na primeira zona de Brillouin, mostrando em detalhe um dos cones de Dirac, onde as bandas de condução e valência se encontram.....	17
Figura 2: (a) Vetores de rede no retículo hexagonal do grafeno e (b) Vetores de rede no retículo recíproco.....	19
Figura 3: Defeito do tipo Stone-Wales. (a) Imagem TEM e (b) estrutura química.....	21
Figura 4: (a) Cortes da estrutura do grafeno em dois planos cristalográficos que formam bordas armchair (esquerda em vermelho) e zig-zag (direita em azul). Outros planos de corte são possíveis, formando seções intercaladas destes dois tipos. (b) Fita de grafeno infinita em um eixo, com bordas zig-zag, demonstrando as infinitas estruturas de Clar formadas pelo deslocamento de 4 anéis benzenoides pela estrutura. Cada átomo da borda zig-zag terá caráter entre ligação dupla e um pouco de caráter de anel aromático. (c) Fitas infinitas com bordas armchair, demonstrando o efeito da largura da fita sobre as estruturas de Clar, mostrando que dependendo da largura, (i) a borda será totalmente aromática, (ii) a borda será híbrida entre dupla e aromática, e (iii) totalmente aromática. Isto demonstra o efeito do tipo de borda sobre a reatividade das mesmas.....	22
Figura 5: Reconstrução de bordas do grafeno. (a) Reconstrução de borda zig-zag em pentágonos e comprimentos de ligação*. (b) Reconstrução de borda armchair em heptágonos por defeito Stone-Welles (rotação de 2 C em torno da ligação) e comprimentos de ligação. (c) Evidência experimental de reorganização de bordas zig-zag em 1 heptágono e 1 pentágono usando e (d) evidência experimental de reorganização de borda armchair em 2 heptágonos e 1 pentágono. Imagens obtidas com TEM.....	23
Figura 6: Defeito do tipo vacância simples. (a) Imagem SEM e (b) estrutura química.....	24
Figura 7: Defeito de fronteira de grão observado por microscopia.....	24
Figura 8: Esquema dos diversos tipos de modificação de grafeno e termos comuns usados em algumas áreas de estudo.....	26
Figura 9: Esquema dos processos que ocorrem na interface entre o plasma e o líquido.....	33
Figura 10: Mecanismo de formação do composto que absorve em 616 nm pela reação <i>do DTNB com um grupo tiol</i>	37
Figura 11: Diagrama de energia dos processos de espalhamento de luz.....	41
Figura 12: Modelo de impacto com área de dano estrutural em vermelho e ativação de banda D em verde.....	42
Figura 13: Relação da razão I_D/I_G e distância média entre defeitos L_D , demonstrando comportamento não monotônico. Na inserção, a relação para HOPG.....	42

Figura 14: Ilustração dos gráficos de baleia com curvas para (a) variação de distância média entre centros de domínios em grafeno policristalino e (b) variação de distância média entre defeitos pontuais.....	44
Figura 15: Esquema da dupla camada elétrica de uma partícula em suspensão coloidal.....	45
Figura 16: Gráfico relacionando o inverso da concentração de átomos na borda para tamanho de partícula do grafeno.....	47
Figura 17: Diagrama do reator de plasma frio utilizado para modificação de grafeno.....	50
Figura 18: Captura de tela do programa de ajuste de EPR.....	53
Figura 19: Fragmentos de grafeno hexagonais com bordas armchair e $n = 2, 3$ e 4 da esquerda para a direita. Os hexágonos pintados são anéis benzenóides. Os anéis azuis contribuem com 3 átomos para a borda, enquanto que os amarelos contribuem com 2. Os verdes são internos. As linhas representam o esquema usado para somar o <i>número total de anéis benzenóides, usado para deduzir o total de átomos de carbono, átomos da borda e comprimento de partícula</i>	56
Figura 20: Relação entre raiz quadrada de N_C e L_p para o cristal de grafeno armchair, demonstrando dependência linear típica de um material 2D.....	57
Figura 21: Gráfico relacionando a raiz de N_C com o tamanho de partícula L_p , demonstrando relação linear.....	58
Figura 22: Fragmentos de grafeno hexagonais com bordas zigzag. As linhas horizontais pontilhadas representam o <i>número de carbonos</i> , a <i>linha horizontal sólida, o eixo de simetria</i> . Cada aresta contém n átomos na borda, destacados em um retângulo pontilhado.....	59
Figura 23: Relação entre a raiz quadrada de N_C e n para o grafeno armchair.....	60
Figura 24: Relação entre raiz quadrada de N_C e L_p para o cristal de grafeno zigzag, demonstrando dependência linear típica de um material 2D.....	61
Figura 25: Relação entre concentração de átomos na borda e tamanho de partícula. A relação linear entre $1/[C_b]$ e L_p indica que quanto menor o tamanho de partícula, maior a concentração.....	62
Figura 26: Reator no início (A) e final (B) do tratamento. O grafeno é totalmente disperso em água pelo plasma e agitação.....	64
Figura 27: Espectro OES do plasma na ausência (A) e presença (B) de KSCN em solução....	64
Figura 28: Subtração dos espectros OES, revelando o sinal em 386 nm correspondente a CN.	65
Figura 29: Espectro de DMPO e plasma na ausência (A) e presença (B) de KSCN, com simulação sobreposta.....	66

Figura 30: Espectro de varredura do grafeno prístino.....	68
Figura 31: Distribuição de tamanhos obtida com microscopia de força atômica.....	69
Figura 32: Espectro raman do grafeno prístino demonstrando os principais sinais obtidos.....	69
Figura 33: Espectro de XPS de S de (A) controle experimental, e (B) tratado por 1 hora, demonstrando o aparecimento de enxofre oxidado.....	71
Figura 34: Cinética de espécies de enxofre inseridas pelo tratamento, $n = 2$. O tratamento de plasma insere novos grupos reduzidos e também <i>aumenta os oxidados</i>	72
Figura 35: Evolução temporal de concentração de tiol (C-SH). O valor máximo é atingido em aproximadamente 2 horas.....	72
Figura 36: Esquema de reação proposto para formação de tiol no grafeno a partir de radical SCN.....	72
Figura 37: Esquema proposto para a reação radical que transforma o tiol a tiofeno, induzido por radical OH.....	73
Figura 38: Deconvolução do pico de Carbono do controle experimental, demonstrando as componentes formando o ajuste.....	74
Figura 39: Evolução temporal de (A) % de Carbono sp^2 e sp^3 e (B) % de espécies de C oxidadas presente nas amostras de grafeno. O tempo -1 é o material prístino e o 0 é o controle experimental.....	74
Figura 40: Curvas cinéticas de 1ª ordem do regime redutivo do tratamento, demonstrando a evolução de (A) C sp^3 e (B) C sp^2 do grafeno tratado por plasma.....	76
Figura 41: Reação de restauração de nuvem π e Carbono sp^2	77
Figura 42: Espectro FTIR-ATR do grafeno com e sem tratamento.....	78
Figura 43: Espectro ATR-FTIR aproximado na região de 600 a 800 cm^{-1} , demonstrando o pico característico de tiol aromático em 637 cm^{-1}	79
Figura 44: Região de 700 a 1300 cm^{-1} do grafeno, comparando o efeito do tratamento, sendo possível observar dois sinais novos de ácido sulfônico.....	80
Figura 45: Ajuste dos picos G e D.....	81
Figura 46: Espectro raman dos materiais antes e após o tratamento de plasma.....	81
Figura 47: Esquema reacional do tratamento do grafeno por plasma frio na presença de solução aquosa de KSCN.....	83
Figura 48: Perda de massa em função de temperatura para o grafeno com e sem tratamento.....	83
Figura 49: Gráfico diferencial de perda de massa de (A) grafeno prístino e (B) grafeno tratado por 1 hora.....	84
Figura 50: Efeito do pH sobre o potencial zeta do grafeno com e sem tratamento.....	85

Figura 51: XPS do material tratado depositado sob Ouro, demonstrando a formação de ligação entre o enxofre e o metal.....	86
Figura 52: Esquema das reações que ocorrem na interface do eletrodo de ouro modificado com grafeno.....	86

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Tipos de defeito presentes no grafeno.....	25
Tabela 2: Sinais dos principais grupos funcionais presentes no grafeno GO.....	38
Tabela 3: Valores padrão para as variáveis do reator de plasma.....	51
Tabela 4: Demonstração do <i>cálculo</i> de concentração de defeitos a partir da razão I_D/I_G do Raman.....	63
Tabela 5: Constantes de desdobramento usadas nas simulações dos espectros de EPR.....	66
Tabela 6: Composição elementar média do grafeno prístino (n = 3 pontos).....	68
Tabela 7: Comparativo entre as composições do grafeno prístino e o controle experimental..	70
Tabela 8: Composição das amostras, obtidas usando XPS.....	70
Tabela 9: Fatores cinéticos obtidos da modelagem das curvas de Carbono sp ² e sp ³	76
Tabela 10: Posições das bandas de impressão digital das amostras de grafeno.....	79
Tabela 11: Parâmetros das bandas D e G no raman, medidos em triplicata.....	82

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ATR-FTIR: Do inglês Attenuated Reflectance Fourier Transform Infrared spectroscopy – espectroscopia de infravermelho com transformada de fourier, modo refletância atenuada.

EPR: Do inglês Electron Paramagnetic Ressonance, ressonância paramagnética de elétrons.

TEM: Do inglês Transmission Electron Microscopy, microscopia eletrônica de varredura.

XPS: Do inglês X-ray Photoelectron Spectroscopy, espectroscopia de fotoelétrons com raios-X.

OES: Do inglês Optical Emission Spectroscopy, espectroscopia de emissão óptica.

TGA: Do inglês Thermogravimetry Analysis, análise termogravimétrica.

DTG: Do inglês Differential Thermogravimetry, termogravimetria diferencial.

GO: Do inglês graphene oxide, óxido de grafeno.

rGO: Do inglês reduced graphene oxide, óxido de grafeno reduzido.

BPA: Bisfenol-A.

TBHQ: Tert-butil-hidroquinona.

CVD: Do inglês Chemical Vapor Deposition, deposição de vapor químico.

KSCN: Tiocianato de potássio.

UV-Vis: Ultravioleta-visível.

P.A.: Para análise.

EDTA: Etilenodiaminatetraacetato.

SDS: Do inglês: Sodium Dodecyl Sulfate. Dodecil sulfato de sódio.

ÍNDICE

1 Introdução.....	16
2 Fundamentação Teórica.....	17
2.1 Grafeno.....	17
2.1.1 Estrutura química e eletrônica.....	19
2.1.2 Bordas e defeitos.....	21
2.1.3 Defeitos substitucionais e funcionalização química.....	25
2.1.3.1 <i>Grafeno modificado com enxofre.....</i>	<i>28</i>
2.2 Química do plasma frio.....	28
2.2.1 Elétrons livres e temperatura eletrônica.....	30
2.2.2 Espécies primárias e secundárias e efeitos de <i>feedback</i> e evolução química.....	30
2.2.3 Efeitos do plasma sobre o tiocianato de potássio.....	32
2.2.4 Plasma frio em contato com líquidos.....	33
2.2.5 Funcionalização de superfícies por plasma frio.....	34
2.3 Plasma frio como método de modificação de grafeno.....	35
2.3.1 Plasma frio para inserção de enxofre em grafeno.....	35
2.4 Análise de redes hexagonais.....	36
2.5 Técnicas analíticas e experimentais.....	37
2.5.1 Quantificação de grupos tiol (SH) por método de Ellman.....	37
2.5.2 Espectrometria de emissão óptica (OES) do plasma.....	37
2.5.3 Espectrometria de infravermelho (FTIR) aplicada ao grafeno.....	38
2.5.4 Espectrometria de fotoelétrons de raios X (XPS) aplicada ao grafeno.....	39
2.5.4.1 <i>Carbono.....</i>	<i>39</i>
2.5.4.2 <i>Oxigênio.....</i>	<i>40</i>
2.5.4.3 <i>Enxofre.....</i>	<i>40</i>
2.5.5 Espectrometria Raman aplicada ao grafeno.....	40
2.5.6 Medidas de potencial Zeta.....	44
2.5.7 Termogravimetria aplicada ao grafeno.....	46
2.5.8 Ressonância magnética eletrônica de spin (EPR).....	46
2.5.9 Número de carbonos a partir do tamanho de partícula.....	46
3 Objetivos.....	48
3.1 Objetivo geral.....	48
3.2 Objetivos específicos.....	48

4 Desenvolvimento.....	49
4.1 Materiais.....	49
4.1.1 Reagentes utilizados.....	49
4.1.2 Equipamentos utilizados.....	49
4.1.3 Reator de plasma frio e tratamento.....	50
4.2 Metodologia de tratamento por plasma frio.....	51
4.3 Técnicas instrumentais e analíticas.....	52
4.3.1 Técnica de Ellmann para quantificação de grupos funcionais tiol.....	52
4.3.2 Ensaio de EPR com DMPO.....	52
4.3.3 ATR-FTIR.....	53
4.3.4 XPS.....	53
4.3.5 Raman.....	54
4.3.6 Potencial Zeta.....	54
4.3.7 Termogravimetria.....	55
4.3.8 Espectroscopia de emissão óptica (OES).....	55
4.4 Resultados e discussão.....	56
4.4.1 Modelo de cristal de grafeno ideal.....	56
4.4.2 Caracterização do tratamento de plasma.....	63
4.4.3 Caracterização do material comercial e controle experimental.....	68
4.4.4 Caracterização comparativa entre amostras antes e após tratamento.....	70
4.4.5 Espectrometria Raman.....	80
4.4.6 Termogravimetria diferencial (TGA/DTG).....	83
4.4.7 Potencial Zeta.....	84
4.4.8 Validação de aplicação: Interação com Ouro.....	86
5 CONCLUSÃO.....	87
6 REFERÊNCIAS.....	88
ANEXO A – Dados do material comercial.....	95

1 Introdução

A química de plasma frio constitui um campo emergente e dinâmico, no qual novas rotas reacionais vêm sendo continuamente descobertas, permitindo a síntese, degradação seletiva e modificação precisa de materiais avançados. Embora aplicações consolidadas utilizem predominantemente sistemas em fase gasosa para tratar superfícies sólidas, favorecendo o controle e a modelagem da química envolvida, o uso de plasmas frios em contato direto com fases líquidas apresenta um cenário mais complexo e desafiador. Nesse contexto, a interação plasma-líquido, frequentemente explorada para o tratamento de efluentes, carece ainda de compreensão mecanística profunda, especialmente quando aplicada à modificação de nanomateriais.

Neste trabalho, as páginas a seguir descrevem o desenvolvimento de uma nova metodologia para a funcionalização química do grafeno via plasma frio em solução, superando o desafio da hidrofobicidade natural do material. Utilizando tiocianato de potássio como fonte de enxofre, o estudo demonstra como o grafeno, inicialmente hidrofóbico, é progressivamente disperso na fase líquida, sendo funcionalizado conforme interage com as espécies ativas geradas na interface dinâmica entre o plasma e a solução.

A metodologia desta tese detalha a configuração do reator em pressão atmosférica, justificando as escolhas operacionais que permitiram a estabilidade do processo. Para garantir a confiabilidade das observações, os materiais utilizados têm características controladas: optou-se por um grafeno comercial de alta pureza (>95% C) e estrutura lamelar definida. Essa escolha foi estratégica para dissociar efeitos de impurezas prévias das reais modificações induzidas pelo plasma, validando a técnica proposta.

Para mapear as transformações sofridas pelo material, diversas técnicas analíticas e instrumentais foram empregadas e são discutidas nos capítulos subsequentes. A tese apresenta uma investigação multi-instrumental que combina a Espectroscopia de Fotoelétrons excitados por Raios X (XPS) e Infravermelho (FTIR) para identificar a natureza química dos grupos sulfurados inseridos, juntamente com Espectroscopia Raman e Potencial Zeta para monitorar a integridade estrutural e a estabilidade coloidal adquirida.

Ao final, a tese não se limita à síntese: os resultados culminam na aplicação prática do material funcionalizado. A discussão evidencia como as modificações superficiais planejadas — especificamente a inserção de grupos tiol e sulfônicos — potencializam o desempenho do grafeno quando utilizado na construção de eletrodos modificados, oferecendo uma nova perspectiva para sensores eletroquímicos de compostos orgânicos.

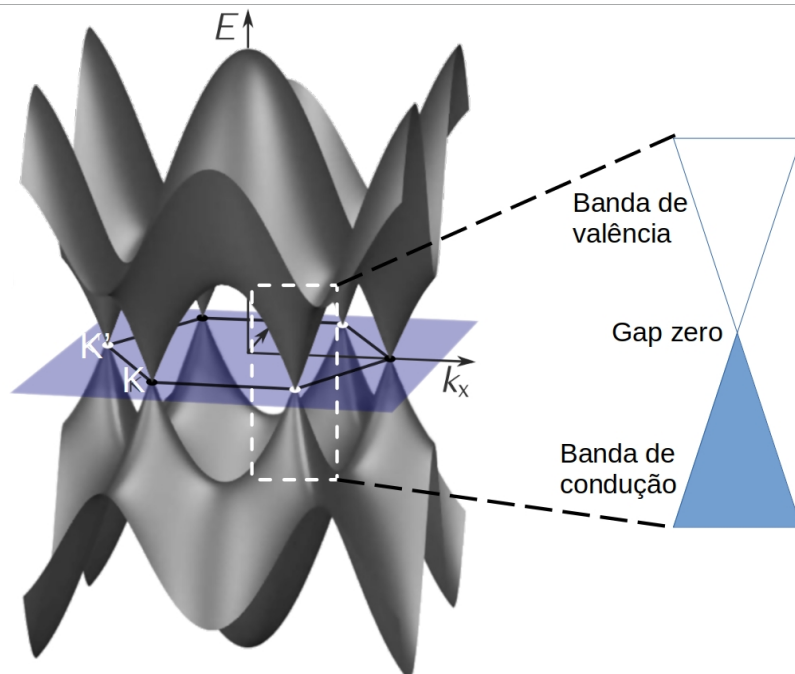
2 Fundamentação Teórica

2.1 Grafeno

O grafeno é um alótropo do carbono constituído por uma estrutura bidimensional (2D) de átomos dispostos em rede hexagonal, unidos por ligações sp^2 de comprimento médio de 0,142 nm. Essa hibridização mantém os átomos em um único plano, cuja espessura é de aproximadamente 0,34 nm na monocamada [1]. Na literatura, é comum o uso do termo *flakes* para designar os cristais de grafeno — traduzido como “farelos” em português — mas o termo “lamelas” é mais adequado no contexto da físico-química, por evocar a natureza plana e bidimensional da estrutura. A largura e o comprimento das lamelas são parâmetros cruciais de qualidade: lamelas maiores são preferidas em aplicações eletrônicas e estruturais, enquanto lamelas menores podem apresentar efeitos quânticos de confinamento [2].

A hibridização sp^2 resulta em três ligações σ no plano e um orbital p_z perpendicular, que se deslocaliza formando a nuvem π . Essa deslocalização estende-se por todo o plano, gerando uma estrutura de bandas sem *gap* (cone de Dirac) (Fig. 1), tornando o grafeno um excelente condutor elétrico [1]. No entanto, a introdução de defeitos ou heteroátomos pode abrir o *bandgap*, permitindo a modulação das propriedades eletrônicas — inclusive a transição para comportamento semicondutor tipo *n* (carreador de carga é excesso de elétrons proveniente de elementos como O, N, S) ou *p* (carreador de cargas é excesso de buracos de elementos como B) [2].

Figura 1: Estrutura de bandas do grafeno na primeira zona de Brillouin, mostrando em detalhe um dos cones de Dirac, onde as bandas de condução e valência se encontram.



Fonte: Wikimedia Commons e modificada pelo autor, com licença de uso livre CC, e adaptado de [12].

Historicamente, a origem do grafeno remonta a 1859, quando B. Brodie oxidou grafite com ácidos fortes, obtendo uma suspensão amarelada que ele denominou “ácido carbônico” [3]. Posteriormente, em 1948, G. Ruess e F. Vogt registraram imagens de

microscopia eletrônica de transmissão (TEM) dessa suspensão, observando lamelas com espessuras nanométricas [4]. Em 1962, U. Hofmann e H. P. Boehm identificaram monocamadas de grafeno, embora o termo só tenha sido cunhado por Boehm em 1983 [5]. Apesar da relevância, esses trabalhos passaram despercebidos até 2004, quando Andre Geim e Kostya Novoselov fizeram a exfoliação do grafite com fita adesiva, transferiram os fragmentos para substrato de SiO_2 e demonstraram, pela primeira vez, suas propriedades eletrônicas excepcionais — trabalho que os levou ao Prêmio Nobel de Física em 2010 [6].

Entre as propriedades marcantes do grafeno estão a alta mobilidade de cargas ($\sim 10^5 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$), condutividades elétrica e térmica elevadas, resistência mecânica extraordinária, absorção óptica ampla e grande área superficial [7]. Esses atributos o tornaram alvo de aplicações em adsorção [8], sensores de metais pesados como Ag, Au, e Hg [9,10], painéis solares [11], eletrônica [12], supercapacitores [13], entre outros.

A síntese de grafeno pode seguir estratégias *top-down* ou *bottom-up* [14]. Nos métodos *top-down*, o grafite precursor é submetido a processos de oxidação severa e exfoliação química (como no método de Hummers), resultando no Óxido de Grafeno (GO) [14,15]. A introdução de grupos funcionais oxigenados na estrutura é fundamental para garantir a separação das lamelas e a estabilidade coloidal em água, mas acarreta a interrupção da rede sp^2 , tornando o material eletricamente isolante. Consequentemente, torna-se mandatória uma etapa de redução para converter o GO em Óxido de Grafeno Reduzido (rGO) [14,15]. O objetivo desta redução, realizada por vias térmicas ou químicas, é remover os grupos oxigenados e restaurar a conjugação π (rede sp^2), recuperando parcialmente as propriedades eletrônicas e a condutividade do material. No entanto, a eliminação desses grupos frequentemente deixa vacâncias atômicas e defeitos estruturais ("buracos") na rede cristalina, impedindo a restauração completa das propriedades do grafeno prístino [16].

Alternativamente, estratégias físicas apresentam-se como soluções superiores para a preservação da integridade cristalina. A exfoliação mecânica, por exemplo, isola o grafeno superando apenas as forças de Van der Waals, sem agredir a rede covalente, garantindo a obtenção de monocamadas com qualidade estrutural prístina [17]. De forma análoga, o uso de tecnologias de plasma (térmico ou frio) permite a síntese ou processamento do material em ambiente seco e controlado, evitando a criação extensiva de vacâncias atômicas e defeitos irreversíveis típicos dos ataques ácidos agressivos empregados nas rotas químicas convencionais [18].

Já os métodos *bottom-up*, como a deposição química de vapor (CVD) ou sínteses a partir de monômeros aromáticos, permitem a obtenção de grafeno de alta qualidade, embora em pequena escala. No CVD, a nucleação ocorre sobre superfícies metálicas cristalinas, produzindo grafeno epitaxial ideal para aplicações eletrônicas. Quando os precursores geram fragmentos com dimensões nanométricas, obtêm-se nanopontos de grafeno [19].

O número de camadas também influencia diretamente nas propriedades. Amostras podem ser classificadas como monocamada, bicamada ou poucas camadas (3–10), e distinguem-se experimentalmente pela análise da banda 2D obtida por espectroscopia Raman [20]. Essa banda evolui de uma única lorentziana estreita (monocamada) para um contorno alargado e disperso (multicamadas), até desaparecer no grafite [20].

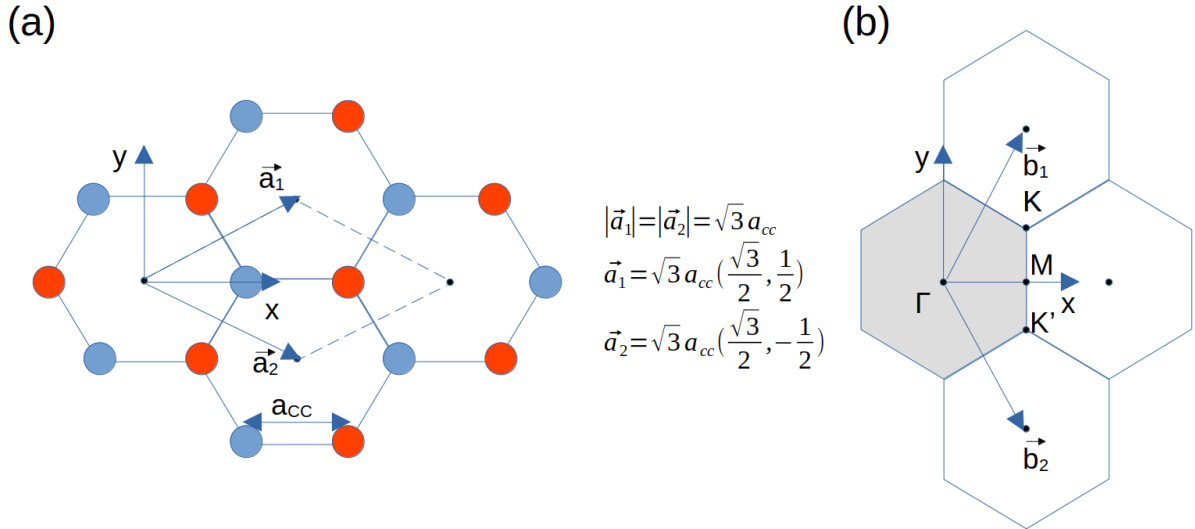
Após a produção, os materiais geralmente apresentam uma distribuição de tamanhos laterais e número de camadas. Métodos como peneiramento e decantação diferencial (análogos à destilação fracionada) podem ser empregados para fracionamento por tamanho e espessura [21].

2.1.1 Estrutura química e eletrônica

Para representar a estrutura cristalina e estrutura eletrônica de sólidos, são usados retículos em dois espaços diferentes: o espaço real, com coordenadas de distância e o espaço recíproco, com coordenadas de momento cristalino k_x e k_y [22].

A cela unitária do grafeno contém dois átomos de carbono conectados por ligações C=C de comprimento médio $a_{cc} = 0,142$ nm, com vetores de rede $\vec{a}_1$ e $\vec{a}_2$ formando uma rede hexagonal plana (Fig. 2 (a)). Os vetores de rede são relações entre o comprimento de ligação C=C com coordenadas (x,y) que reproduzem a cela unitária por tesselação [12,22].

Figura 2: (a) Vetores de rede no retículo hexagonal do grafeno e (b) Vetores de rede no retículo recíproco.



Fonte: Confeccionada pelo autor, baseado em [12,22].

No espaço recíproco, a análise centra-se na primeira zona de Brillouin (destacada em cinza na Fig. 2(b)), uma célula unitária hexagonal que contém toda a informação única sobre os estados eletrônicos do cristal. A identificação precisa dos pontos de alta simetria neste retículo é fundamental para a interpretação de fenômenos de espalhamento inelástico de luz, como a espectroscopia Raman, amplamente utilizada no diagnóstico de defeitos estruturais [12]. Os pontos de interesse críticos na zona de Brillouin são definidos pelas suas coordenadas de momento cristalino (k_x, k_y) :

- O ponto Γ (Gama): Localizado no centro da zona ($k_x = k_y = 0$). É o ponto de origem onde ocorrem transições diretas, associadas, por exemplo, ao modo vibracional E_{2g} (Banda G do Raman).
- Pontos M : Posicionados nos centros das arestas do hexágono. Eles servem como marcos geométricos que delimitam a zona de Brillouin.

- Os pontos K e K' : Localizados nos vértices do hexágono. Estes são os pontos mais relevantes para as propriedades eletrônicas do grafeno. É na vizinhança destes pontos que as bandas de valência e condução se tocam, formando os famosos cones de Dirac, onde os elétrons apresentam comportamento relativístico e massa efetiva nula [12,22].

Como já mencionado, cada átomo de carbono no grafeno está hibridizado sp^2 , formando três ligações σ no plano com outros carbonos, além de um orbital p_z perpendicular ao plano, que participa de ligações π conjugadas. A sobreposição lateral desses orbitais forma a nuvem π estendida, que dá origem às bandas de valência e condução, resultando em um sistema eletrônico altamente deslocalizado. Essa estrutura está ilustrada na Figura 1 [12].

A condutividade elétrica do grafeno é fortemente anisotrópica: extremamente eficiente no plano e fortemente suprimida na direção perpendicular. Isso se deve à alta mobilidade dos portadores de carga, cujas quasipartículas se comportam como férmions de Dirac, propagando-se com velocidades próximas a 10^6 m/s — apenas 300 vezes menores que a velocidade da luz [19]. No grafeno perfeito, a ausência de *bandgap* e a linearidade entre energia e momento cristalino nos pontos K resultam em um semimetal de banda zero [23]. Devido a isso, o grafeno é um semimetal perfeito [17]. Os cruzamentos das bandas ocorrem nos denominados pontos de Fermi, os quais não devem ser confundidos com o nível de Fermi, que pode ser deslocado por dopagem ou aplicação de potencial externo [12,24].

Entretanto, a presença de defeitos, dopantes e bordas pode quebrar a simetria da rede e induzir a abertura de um *bandgap*, transformando o material em um semicondutor [1]. A dopagem com boro (B), por exemplo, resulta em um comportamento tipo *p* devido à vacância eletrônica, enquanto o nitrogênio (N) atua como dopante tipo *n* por excesso eletrônico. Ambos possuem raio atômico semelhante ao carbono, minimizando distorções estruturais [25]. A inserção desses elementos altera diretamente a densidade eletrônica dos estados próximos ao nível de Fermi, permitindo a engenharia eletrônica do material [24].

Durante a produção *top-down* do grafeno a partir do grafite, é comum a etapa de oxidação, que facilita a exfoliação interlamelar e origina o óxido de grafeno (GO) [1]. Este material possui grupos oxigenados como epóxidos, hidroxilas e carboxilas, que conferem hidrofilia e impedem a agregação das lamelas. A subsequente redução química ou térmica leva ao chamado óxido de grafeno reduzido (rGO), cuja estrutura pode variar amplamente em qualidade, dependendo das condições empregadas — frequentemente retendo defeitos permanentes como vacâncias e fragmentações do plano basal. O grafeno “perfeito” só é alcançado por rotas *bottom-up* como CVD ou síntese molecular [1].

A caracterização estrutural e química do material obtido é feita por múltiplas técnicas: a espectroscopia Raman fornece métricas sobre densidade e tipo de defeitos (I_D/I_G , Γ_G , A_D/A_G), enquanto a espectroscopia de fotoelétrons (XPS) permite a quantificação da fração sp^2 e a identificação de heteroátomos e grupos funcionais [20]. Por fim, técnicas de microscopia eletrônica, como AFM e TEM, são utilizadas para determinar o tamanho lateral das lamelas e o número de camadas presentes na amostra [21]. Além disso, a presença de grupos oxigenados ou heteroátomos — bem como a introdução de desordem estrutural — pode romper a simetria da rede π e gerar estados localizados dentro do *gap*, permitindo a

observação de um *bandgap* óptico efetivo em técnicas como Tauc, mesmo em materiais que, idealmente, apresentariam *gap* zero [26].

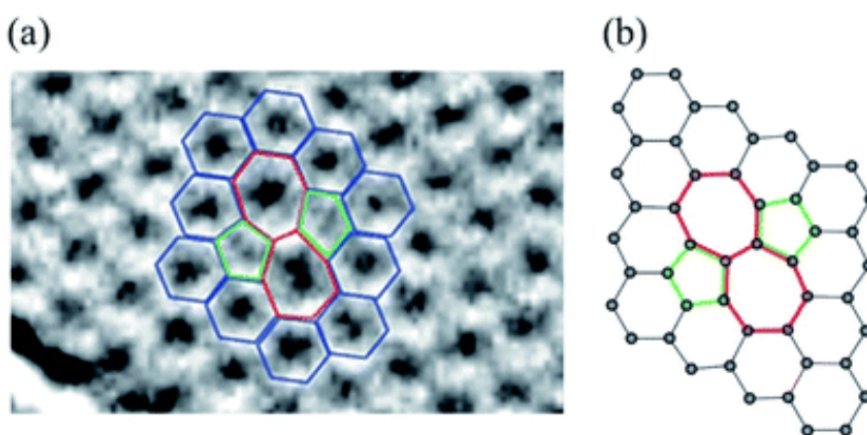
2.1.2 Bordas e defeitos

A estrutura do grafeno pode ser descrita como uma macroestrutura aromática bidimensional composta por átomos de carbono sp^2 , cuja nuvem π delocalizada, derivada dos orbitais p_z , confere estabilidade química e define suas propriedades eletrônicas. A presença de heteroátomos, bordas e defeitos rompe essa simetria conjugada, modulando os níveis de energia e, portanto, as características ópticas, químicas e eletrônicas do material [2,12,19].

Do ponto de vista cristalográfico, os defeitos no grafeno são quebras locais na simetria hexagonal do retículo 2D e podem ser classificados em várias categorias, incluindo defeitos pontuais (0D), defeitos lineares (1D), substituições e adsorções fora do plano. Bordas também são consideradas defeitos estruturais, uma vez que interrompem a periodicidade translacional [2,19]. A espectroscopia Raman permite a identificação e quantificação de tais defeitos por meio das bandas D ($\sim 1345\text{ cm}^{-1}$) e G ($\sim 1585\text{ cm}^{-1}$). A banda D emerge quando há quebra de simetria cristalina suficiente para permitir o espalhamento inelástico com relaxação de regras de seleção — condição cumprida por defeitos pontuais, bordas, adátomos, entre outros. A banda G, por sua vez, reflete a vibração do retículo sp^2 ordenado. A razão I_D/I_G , bem como as áreas (A_D/A_G) e largura da banda G (Γ_G), são métricas fundamentais empregadas para inferência quantitativa da densidade e dimensionalidade dos defeitos [20].

Um dos principais defeitos pontuais é o do tipo Stone–Wales (Fig. 3), no qual dois átomos de carbono rotacionam 90° em torno de sua ligação, transformando dois hexágonos em dois pentágonos e dois heptágonos. Este rearranjo, de alta energia de formação ($\sim 5\text{ eV}$) e barreira de ativação ($\sim 10\text{ eV}$), induz curvatura local no plano e representa um sítio preferencial para adsorção de espécies químicas como hidrogênio [2,27,28].

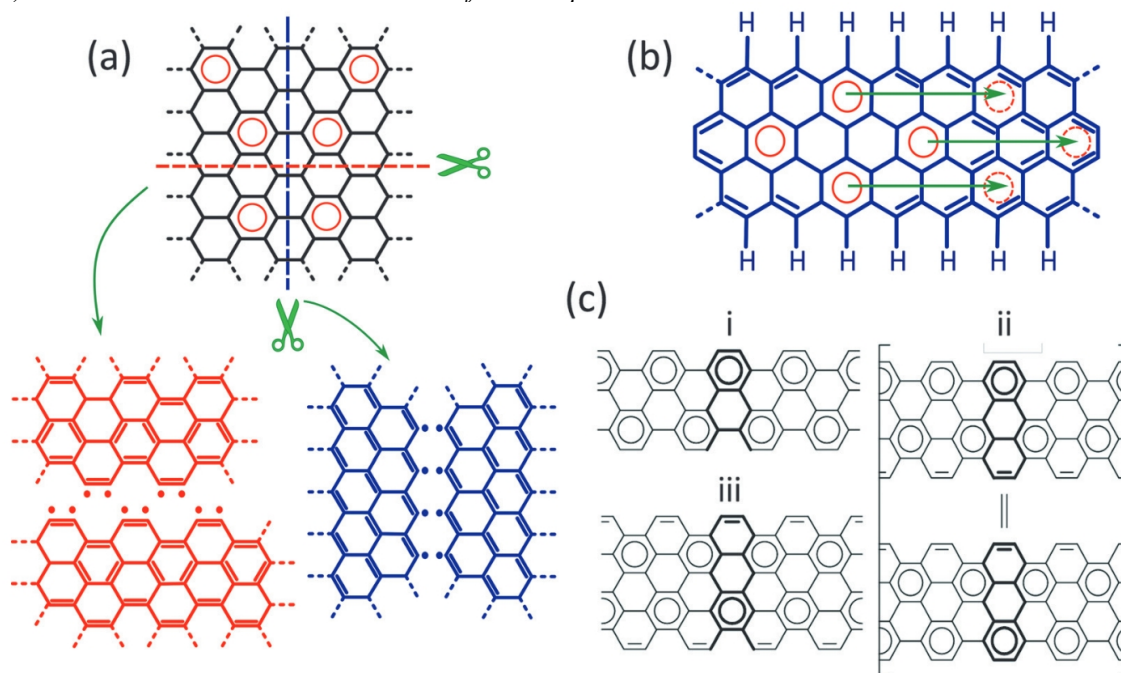
Figura 3: Defeito do tipo Stone-Wales. (a) Imagem TEM e (b) estrutura química.



Fonte: Adaptado de: (a) [28] (b) [27]. Reimpresso com autorização.

As bordas das lamelas de grafeno representam terminais do retículo cristalino e ocorrem naturalmente durante a exfoliação ou síntese do material. As duas configurações primárias são: **zig-zag** e **armchair** (Fig. 4 (a)), cada uma com características eletrônicas e reatividades distintas [19].

Figura 4: (a) Cortes da estrutura do grafeno em dois planos cristalográficos que formam bordas *armchair* (esquerda em vermelho) e *zig-zag* (direita em azul). Outros planos de corte são possíveis, formando seções intercaladas destes dois tipos. (b) Fita de grafeno infinita em um eixo, com bordas *zig-zag*, demonstrando as infinitas estruturas de Clar formadas pelo deslocamento de 4 anéis benzenoides pela estrutura. Cada átomo da borda *zig-zag* terá caráter entre ligação dupla e um pouco de caráter de anel aromático. (c) Fitas infinitas com bordas *armchair*, demonstrando o efeito da largura da fita sobre as estruturas de Clar; mostrando que dependendo da largura, (i) a borda será totalmente aromática, (ii) a borda será híbrida entre dupla e aromática, e (iii) totalmente aromática. Isto demonstra o efeito do tipo de borda sobre a reatividade das mesmas.



Fonte: Adaptado de [19]. Reimpresso com autorização.

Bordas *zig-zag* apresentam estados eletrônicos localizados e elevada reatividade, enquanto as bordas *armchair* têm comportamento eletrônico mais estável. Além disso, bordas internas — como as geradas por buracos no plano basal — também devem ser consideradas como defeitos lineares, com implicações importantes na topologia da rede e nos sinais Raman associados [19].

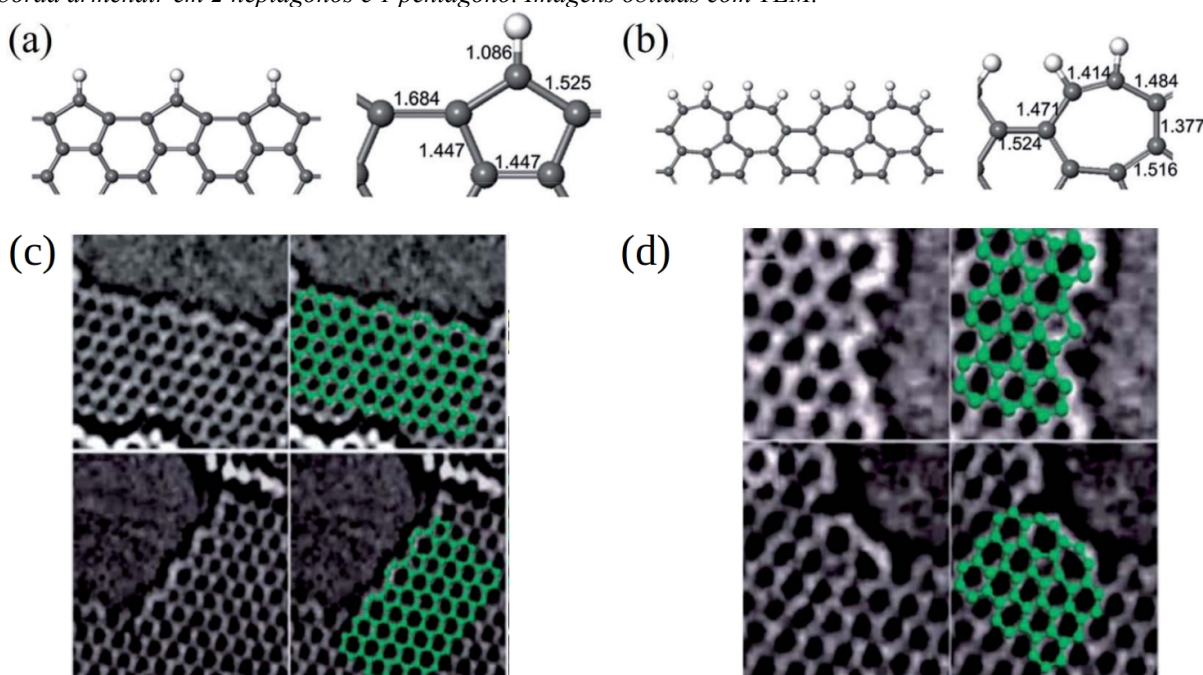
A reatividade de bordas pode ser interpretada à luz da **regra de Clar**, amplamente utilizada no estudo de hidrocarbonetos poliaromáticos. Segundo essa regra, a estrutura de ressonância mais estável maximiza o número de sextetos aromáticos (anel benzenoide), cada um representado por um círculo em um anel hexagonal. Dependendo da configuração, pode haver ou não presença de ligações duplas isoladas nas bordas, o que aumenta o número de estruturas de Clar equivalentes, aumentando a localização dos elétrons na borda e consequentemente, reatividade local [19].

Fitas infinitas de grafeno com bordas *zig-zag* possuem múltiplas estruturas mesoméricas degeneradas, com alternância entre ligações duplas e anéis aromáticos ao longo da borda. Isso leva a uma alta densidade eletrônica localizada, conferindo caráter reativo híbrido entre ligação dupla e aromática (Fig. 4 (b)) [19]. Já fitas com bordas *armchair* apresentam número limitado de estruturas de Clar. Dependendo da largura, as bordas podem variar de totalmente aromáticas a fortemente localizadas, com a reatividade seguindo a tendência: $\text{iii} > \text{ii} > \text{i}$ (Fig. 4 (c)) [19].

Do ponto de vista da modelagem de defeitos, essas bordas — externas ou internas — são tratadas como **defeitos lineares (1D)**. Sua densidade relativa é inversamente proporcional ao tamanho lateral da lamela, quantidade e tamanho de buracos no plano, seguindo uma lógica análoga à razão área/volume em sistemas tridimensionais. Assim, lamelas com dimensões abaixo de 100 nm apresentam proporções elevadas de átomos de borda, dominando a reatividade e contribuindo significativamente para os sinais Raman e a funcionalização química [19].

Bordas recém-formadas mantêm sua nuvem π , mas exibem orbitais σ desemparelhados, altamente reativos. Esses sítios são rapidamente passivados por espécies como oxigênio, formando grupos funcionais como epóxidos, carboxilas, hidroxilas e cetonas. Em certos casos, ocorre **reconstrução de bordas**, um processo termodinamicamente favorável no qual anéis hexagonais reorganizam-se em unidades de 5 e 7 membros (Fig. 5), reduzindo a energia local da borda [2,19,29,30].

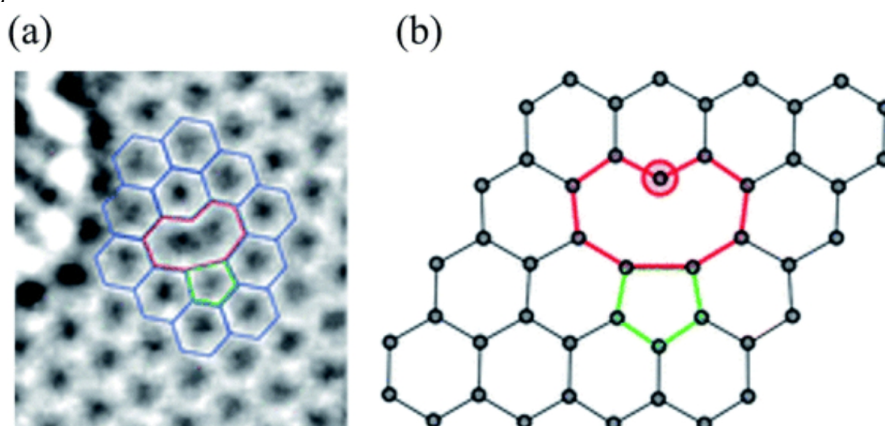
Figura 5: Reconstrução de bordas do grafeno. (a) Reconstrução de borda zig-zag em pentágonos e comprimentos de ligação*. (b) Reconstrução de borda armchair em heptágonos por defeito Stone-Welles (rotação de 2 C em torno da ligação) e comprimentos de ligação. (c) Evidência experimental de reorganização de bordas zig-zag em 1 heptágono e 1 pentágono usando e (d) evidência experimental de reorganização de borda armchair em 2 heptágonos e 1 pentágono. Imagens obtidas com TEM.



Fonte: (a) e (b): [29]. (c) e (d): [30]. Reimpresso com autorização.

Defeitos de vacância correspondem à ausência de um ou mais átomos de carbono no plano basal. A vacância simples (Fig. 6) gera três ligações σ livres, que podem se reorganizar ou interagir com heteroátomos. Vacâncias duplas ou múltiplas formam unidades pentagonais, hexagonais ou heptagonais, aumentando a distorção local, mas com menor reatividade. A partir de certo número de vacâncias adjacentes, forma-se um **buraco estável**, com bordas do tipo zig-zag ou armchair — o que representa a transição de defeito 0D para borda 1D [2,19].

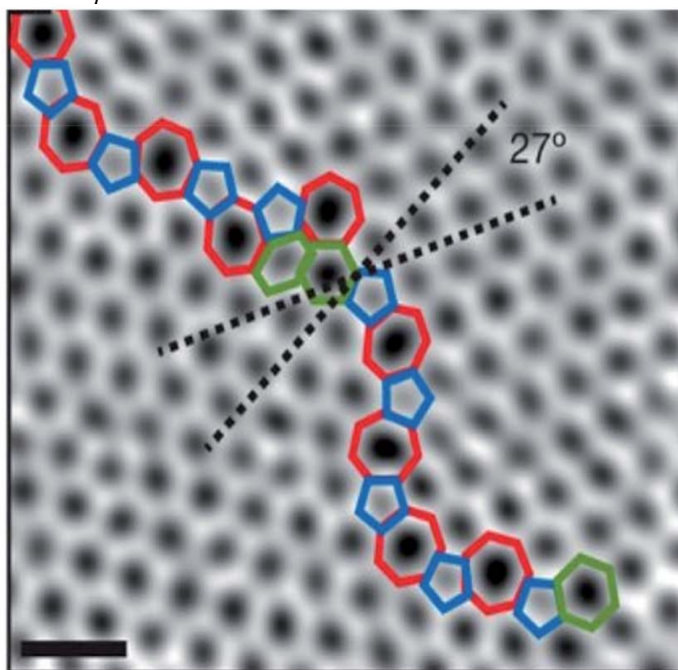
Figura 6: Defeito do tipo vacância simples. (a) Imagem SEM e (b) estrutura química.



Fonte: Adaptado de: (a) [28] (b) [27]. Reimpresso com autorização.

Outro tipo estrutural relevante é o **defeito de fronteira de grão** (Fig. 7), no qual dois domínios cristalinos com orientações distintas se encontram. A linha de junção geralmente contém anéis de 5 e 7 membros, formando um defeito linear que se comporta como uma linha de borda interna e contribui fortemente para a largura da banda G [2,31].

Figura 7: Defeito de fronteira de grão observado por microscopia.



Fonte: Adaptado de [31]. Reimpresso com autorização.

Os **adátomos** são átomos adsorvidos fora do plano basal — geralmente C, O ou S — ligados covalentemente ao grafeno. São energeticamente instáveis, mas podem migrar por efeito térmico ou se fixar em regiões de alta densidade eletrônica, como fronteiras de grão [2].

Por fim, os **defeitos substitucionais**, nos quais átomos de carbono são trocados por heteroátomos como N, B ou S, são cruciais para o ajuste fino das propriedades eletrônicas e químicas do grafeno. Esses defeitos alteram a densidade de estados próximos ao nível de

Fermi, podendo abrir *bandgap*, modificar a polaridade de superfície e fornecer sítios ativos para adsorção ou catálise [2,13,25].

Aa tabela 1 resume os principais tipos de defeitos estruturais identificados no grafeno, suas características e referências associadas.

Tabela 1: Tipos de defeito presentes no grafeno.

Tipo de defeito	Explicação	Ref
Stone-Welles	Rotação de 2 Carbonos em 90 graus em relação ao retículo	[2,27]
Vacâncias	Ausência de átomos no retículo	[2,27]
Fronteira de grão	Fronteira entre dois retículos em ângulos diferentes	[2,31]
Substitucional	Heteroátomos no lugar de carbono na estrutura	[2,24]
Adátomos	Átomos ligados acima do plano basal, como epóxido	[2,25]

2.1.3 Defeitos substitucionais e funcionalização química

O grafeno pode ser modificado quimicamente ao adicionar heteroátomos à sua estrutura. Entre os motivos para adicionar os heteroátomos, estão:

- Inserir oxigênio mediante uma oxidação parcial para exfoliação durante o processo de produção de grafeno a partir de grafite [1,14,15].
- Modificar a dispersão em solventes polares pela adição de grupos hidrofílicos, como ácido sulfônico, ácido carboxílico, amina, hidroxilas, etc [1,32,33].
- Modificar a adsorção de compostos pela adição de grupos funcionais quelantes, como nitrogênio de amina ou piridínico, ou tiol [8,34–36].
- Modificar as propriedades ópticas e eletrônicas pela abertura de *bandgap* por dopagem com diferentes elementos. Elementos como O, N, S e P introduzem um excesso de elétrons na estrutura, formando um semiconductor n, enquanto elementos como B formam semiconductor p [1,37,38].
- Modificar a adesão em superfícies. O grafeno funcionalizado com S reduzido, por exemplo, tende a aderir bem em superfícies de ouro [10,39].
- Adicionar grupos funcionais favoráveis para fazer *grafting* de moléculas e nanopartículas na estrutura do grafeno usando reações de química *click*. O tiol e haletos são usados para este tipo de aplicação [33,40–44].

A modificação química da estrutura do grafeno pode ocorrer por diferentes mecanismos, que são classificados fundamentalmente em dopagem e funcionalização, dependendo de como o heteroátomo interage com a estrutura de carbono.

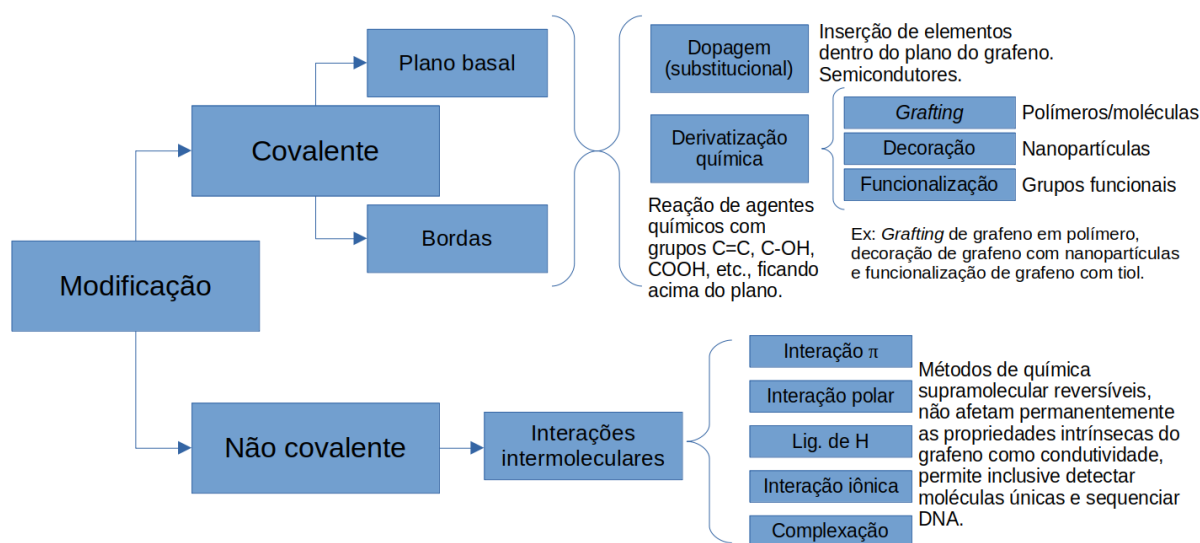
A dopagem (ou modificação substitucional) ocorre quando um heteroátomo (como nitrogênio ou boro) substitui diretamente um átomo de carbono na rede hexagonal (defeito basal). Nesse caso, a estrutura planar tende a ser preservada, mas a estrutura eletrônica é alterada devido à diferença de eletronegatividade e número de elétrons de valência do dopante, deslocando o nível de Fermi do material [2,24].

Por outro lado, a funcionalização química refere-se à ligação de grupos funcionais (adátomos ou moléculas complexas) aos átomos de carbono da rede. Esta pode ocorrer de duas formas principais:

1. **Funcionalização no Plano Basal:** Ocorre o ataque químico às ligações π do retículo, transformando a hibridização dos carbonos afetados de sp^2 para sp^3 . Isso gera uma distorção local na planaridade da folha e interrompe a conjugação eletrônica, criando sítios de espalhamento [18].
2. **Funcionalização de Bordas:** As bordas da folha de grafeno possuem átomos de carbono com ligações insaturadas (*dangling bonds*), que são termodinamicamente instáveis e altamente reativas. Estes sítios reagem prontamente com espécies do meio (como oxigênio ou umidade), formando grupos funcionais (carbonilas, carboxilas, hidroxilas) que estabilizam a estrutura sem necessariamente destruir a rede sp^2 interna [19].

A Figura 8 esquematiza essas diferenças, classificando os tipos de modificação conforme a alteração estrutural provocada.

Figura 8: Esquema dos diversos tipos de modificação de grafeno e termos comuns usados em algumas áreas de estudo.



Fonte: Autor.

As bordas, tanto externas quanto de buracos no plano basal, podem ser funcionalizadas. As modificações químicas ocorrem com mais facilidade em defeitos, buracos e grupos funcionais previamente presentes, como hidroxila, epóxido, carbonila, carboxila, carbonos de fronteiras de grão, vacâncias, bordas e anéis de 5 ou 7 membros. A funcionalização de bordas ocorre de maneira mais específica, sendo alvo de estudos focados nestas regiões [1,2,20,25].

A inserção de heteroátomos pode ser feita usando duas estratégias diferentes. No método *in situ*, a exfoliação e inserção dos elementos ocorrem simultaneamente, sendo exemplos a deposição de vapor químico, moinho de bolas, e métodos *bottom up* como polimerização de precursores contendo o heteroátomo. Já os métodos de pós-tratamento

envolvem aplicar um procedimento ao GO ou grafeno já exfoliado, adicionando um precursor contendo o elemento desejado. Os métodos de pós-tratamento incluem o térmico, solvotérmico, deposição de vapor químico, ataque químico, arco elétrico e plasma [38]. Cada método específico pode ter diversas características, incluindo grau de modificação, tipo de grupos funcionais, grau e tipo de defeitos no grafeno [1,14,25].

As modificações do grafeno podem ser de dois tipos, a modificação do esqueleto carbônico e a ligação covalente. No tipo covalente, um grupo funcional faz ligação covalente com o retículo do grafeno sem romper uma ligação dupla. Já a modificação do esqueleto carbônico envolve o ataque de uma ligação π por diversas reações, como diazotação e ataque radicalar. Estas reações podem ocorrer tanto nas bordas quanto no interior das lamelas, e ocorrem com mais facilidade próximo de defeitos, que são conhecidamente reativos [2].

A funcionalização por ataque químico envolve a reação do grafeno com certos reagentes químicos que funcionalizam pontos reativos previamente presentes, como epóxidos, hidroxilas, cetonas, aldeídos e ácidos carboxílicos, além de defeitos e bordas. Dependendo do reagente, temperatura e tempo de tratamento, pode ocorrer a produção de mais defeitos, que sofrem funcionalização. O óxido de grafeno é mais fácil de modificar por este método devido à presença de grupos oxigenados como hidroxilas, epóxidos, carbonilas e carboxilas [1,33].

Entre os heteroátomos adicionados, estão o nitrogênio, boro, enxofre, fósforo e cloro, com diversos exemplos na literatura [1,13,37]. O grafeno modificado com heteroátomos foi utilizado nas mais diversas aplicações.

Uma das classes de aplicações é na área de conversão e armazenamento de energia. O grafeno modificado com heteroátomos pode ser usado para conversão de energia em painéis solares, células de combustível e produção de H_2 a partir de água. Já para armazenamento de energia, foi utilizado em baterias e supercapacitores [13,14].

Também há estudos nos quais o grafeno modificado com heteroátomos foi usado para produzir sensores. Neste tipo de aplicação, ocorre a interação do grafeno com o analito, levando a uma modificação das propriedades do material, como condutividade, fluorescência ou potenciais eletroquímicos. Estas modificações de propriedades são medidas com técnicas como voltametria e fluorescência, formando assim um sensor [14,25].

Também há vários trabalhos nos quais o grafeno foi usado para adsorver diversos tipos de metais de efluentes, como mercúrio e prata. A presença de buracos e grupos funcionais contendo enxofre levam a uma grande afinidade por estes metais [8,34,36,44].

Entre as diversas técnicas de dopagem de grafeno, a dopagem por plasma frio vem ganhando destaque pela sua eficiência e por ser considerado um método de síntese da química verde que colabora com a proteção ambiental e sustentabilidade que faz parte dos objetivos da ONU para agenda 2030. O plasma tem sido utilizado para funcionalizar grafeno, aproveitando as suas características peculiares, como desequilíbrio termodinâmico e presença de espécies de alta energia em um ambiente de baixa temperatura, levando a reações químicas mais controladas [18].

2.1.3.1 Grafeno modificado com enxofre

O grafeno modificado com enxofre é uma possibilidade menos explorada do que nitrogênio ou boro, e que tem atraído cada vez mais atenção devido às propriedades do elemento. O enxofre possui características únicas, podendo agir como o oxigênio em alguns casos, tendo sua química particular em outros, e ainda servindo como um ligante básico macio que interage com metais macios de maneira diferente do oxigênio [37,39].

No caso do grafeno, o enxofre forma uma série de grupos funcionais, como tiofeno, tiol, ácido sulfônico, sulfóxidos, entre outros [37]. O enxofre pode ser de diversos tipos: o grafítico no qual forma 3 ligações com carbono, e os de borda, no qual o enxofre forma ligação com 2 átomos de Carbono e efetivamente ocorre um buraco na estrutura do grafeno caso for interno. O anel com enxofre pode ter 5 ou 6 membros. A presença do elemento na estrutura faz com que a mesma seja tensionada e distorcida, com o enxofre ficando acima do plano devido ao tamanho e comprimento de ligação [45,46]. Também ocorre a funcionalização por enxofre, no qual o mesmo forma uma ligação na estrutura do grafeno e faz parte de grupos funcionais. Também pode ocorrer a inserção do enxofre como parte de um ligante maior, podendo ou não estar diretamente ligado ao grafeno [47]. Sobre os estados de oxidação do enxofre, podem ser diversos, sendo especiados como S reduzido (0, -1 e -2) e oxidado (+2, +4, +5 e +6) por uso de XPS. O espectro infravermelho do material permite uma diferenciação entre os grupos funcionais. Entre os grupos funcionais, há C-S-C, C-SH, C-(SO)-S, C-(SO₂)-C, e C-SO₃H [48].

Estudos computacionais sobre a presença de enxofre no grafeno tem sido conduzidos para elucidar suas características únicas [45,46]. Por exemplo, Zhang investigou o efeito sinérgico da co-dopagem do grafeno com enxofre e nitrogênio e o efeito na reação de redução de CO₂ a CO. Foi determinado que os dois elementos possuem uma certa afinidade na dopagem, tendendo a serem encontrados próximos. A presença do nitrogênio faz com que o enxofre se hidrogênio. No caso do enxofre sem nitrogênio, o hidrogênio faz com que ocorra um envenenamento prejudicial ao andamento da reação. A inserção de enxofre é mais difícil no grafeno que em nanotubos de carbono, já que a curvatura no plano do carbono favorece a ligação [45].

A presença de enxofre reduzido, principalmente na forma de tiol C-SH, tem sido aplicada devido à capacidade do grupo citado de formar ligação com carbono mediante diversas reações de adição, como cloretos de alquila. O tiol também pode formar ligação covalente com diversos metais macios, como prata, ouro, mercúrio e chumbo. Estas características levam ao uso como adsorvente e para ancoragem de outras nanopartículas, proteínas e grupos funcionais [35,44].

O ácido sulfônico produz uma carga negativa em uma ampla faixa de pH, fazendo com que o grafeno interaja mais com solventes e íons como H⁺, fazendo com que tenha sido usado em diversas aplicações [32].

2.2 Química do plasma frio

O plasma frio é uma tecnologia que envolve o uso de um estado da matéria conhecido como plasma. Neste, uma fonte de energia produz um campo elétrico forte, que

acelera elétrons livres naturalmente presentes e os faz impactar moléculas gasosas. Isto faz com que a energia da fonte seja transferida para a eletrosfera da molécula até que a influência do núcleo sobre o elétron seja muito pequena, formando um íon e elétron livre. Este elétron livre também é acelerado pelo campo elétrico da fonte e impacta outras moléculas, estabelecendo uma reação em cadeia que ioniza o gás. Para ser considerado plasma, este gás ionizado deve ter um equilíbrio de cargas elétricas, sendo neutro no todo, estando assim em condição de *quasineutralidade* [49,50].

No caso do plasma frio, o mesmo está num estado fora do equilíbrio termodinâmico, já que a energia recebida da fonte não é distribuída uniformemente nos graus de liberdade. Isto ocorre porque a fonte de energia produz um campo elétrico que acelera os elétrons livres, aquecendo os mesmos para temperaturas maiores que 10^4 K. Devido à sua massa pequena, há dificuldade de transferir energia dos elétrons para as moléculas, que são milhares de vezes mais pesadas, fazendo com que cada colisão transfira pouca energia. Para fazer com que as moléculas atinjam a temperatura dos elétrons, devem ocorrer muitas colisões, o que ocorre apenas em correntes maiores que aproximadamente 1 A. Caso a corrente seja insuficiente ou seja aplicada em pulsos curtos, é formado o plasma frio [49,50].

No plasma frio, os elétrons livres estão muito quentes, porém a temperatura das moléculas e outras espécies massivas é menor, sendo então impossível definir o sistema com uma única temperatura. Neste caso, são definidas diversas temperaturas relacionadas aos diferentes graus de liberdade [49].

São importantes para a interpretação a temperatura dos elétrons, T_e , que está relacionada à distribuição de energia dos elétrons livres presentes no plasma. A temperatura vibracional, T_v , está relacionada com os níveis vibracionais das moléculas e outras espécies. Cada espécie química pode ter uma T_v diferente. É comum usar a T_v a partir de emissão de N_2 excitado no UV para obter informações sobre plasmas, já que é comum a presença de traços do mesmo em vários gases. Em sistemas contendo água, a presença o radical OH permite a obtenção de T_v do mesmo pelo mesmo método. A temperatura rotacional, T_r , está relacionada aos níveis rotacionais das moléculas, que estão na mesma escala de energia da temperatura translacional. É comum obter T_r a partir de espectros de emissão óptica (OES) para estimar a temperatura translacional, já que pode haver termalização entre os dois devido à escala de energia baixa e semelhante. A temperatura translacional é a mais comumente associada com a temperatura de sistemas em equilíbrio, sendo o nível de energia das moléculas gasosas neutras não energizadas do plasma [49].

Apesar da transferência de energia entre os elétrons livres e as moléculas para aquecimento ser insuficiente, algumas colisões com elétrons mais energéticos, acelerados pelo campo elétrico, podem levar a várias reações químicas interessantes, como quebras homolíticas de ligação e expulsão de elétron de molécula para formação de cátion e elétron livre. Esta última reação é responsável pela manutenção do estado de plasma. No caso dos elétrons mais lentos, os mesmos podem ser capturados por espécies químicas no processo chamado de recombinação. Esta reação tende a extinguir o plasma. Algumas espécies químicas como o oxigênio O_2 tem a capacidade de capturar um elétron para formar um ânion radical superóxido, O_2^- , sendo um processo que extingue o plasma [49].

A química do plasma frio é muito rica e complexa, contendo radicais, cátions, ânions, elétrons livres, e espécies em excitação eletrônica e vibracional. Como o plasma pode ser feito tanto com gases puros quanto misturas, cada espécie gasosa inicial pode ser transformada nas formas citadas anteriormente e reagir entre si e com materiais sólidos e líquidos presentes, gerando um grande número de espécies primárias e secundárias. A energia injetada nos elétrons livres do sistema pode ser controlada, o que altera o perfil das espécies químicas no plasma. Outra maneira de alterar o perfil de espécies químicas é ajustar a pressão do sistema, com plasma em baixas pressões sendo mais estudado que na pressão atmosférica. Devido a isso, a química do plasma frio tem uma grande capacidade de ser desenvolvida para criar novos processos químicos que seriam difíceis de serem feitos de outra maneira [49,51].

2.2.1 Elétrons livres e temperatura eletrônica

O plasma tem na sua composição um gás de elétrons livres, definido por sua densidade numérica n_e e temperatura eletrônica, T_e . Em condições de temperaturas baixas, os elétrons são altamente instáveis, se combinando com espécies químicas que entrem em contato. Para ser mantido, deve haver uma injeção constante de energia pelo campo elétrico para acelerar os elétrons livres, para que impactem moléculas e ejetem elétrons e mantenham o ciclo. Caso o campo elétrico seja retirado, os elétrons se recombinam com os cátions e o plasma é extinto [49–51].

Conforme discutido anteriormente, os elétrons livres são acelerados pelo campo elétrico. Isto faz com que os elétrons livres impactem uns aos outros, distribuindo a energia entre eles e estabelecendo uma distribuição de velocidades. Em condições de estado estacionário, a distribuição será de Boltzmann, sendo então definida a temperatura eletrônica T_e [49].

Durante o tratamento de plasma, ocorrem impactos de elétrons, levando a diversos efeitos, como a formação de radicais por quebra homolítica de ligações, ou captura de elétron para formar ânions radicais ou elétrons solvatados. Também pode ocorrer excitação eletrônica e vibracional de diversas moléculas, o que faz com que fiquem mais reativas, abrindo novos caminhos reacionais [49–51].

2.2.2 Espécies primárias e secundárias e efeitos de *feedback* e evolução química

Conforme foi tratado na seção anterior, os elétrons do plasma possuem uma distribuição de energia determinada por, T_e . Cada espécie química no ambiente possui um comportamento diferente quando exposto a elétrons de uma determinada energia, possuindo seções de choque diferentes para cada energia e tipo de interação. Geralmente, elétrons de baixa energia são capturados por espécies eletronegativas, elétrons de energia um pouco maior provocam excitação vibracional, aumentando mais a energia ocorre excitação eletrônica e vibracional, depois ruptura da ligação química e ionização [49].

As energias dos produtos formados determinam a energia necessária do elétron, com produtos mais estáveis necessitando de energias menores. Mesmo com a energia correta, a seção de choque pode ser pequena demais como para que a reação seja majoritária. Para energias ainda maiores, a seção de choque diminui cada vez mais e as reações continuam as mesmas. A radiação beta é um exemplo altamente energético de elétron livre emitido por

radioatividade, sendo moderadamente penetrantes. Os elétrons do plasma geralmente atingem temperaturas entre 10^3 e 10^4 K. Uma maneira de controlar a energia dos elétrons em um plasma é mudar a diferença de potencial entre os eletrodos mantendo a corrente constante [49].

As espécies primárias são consideradas as que são produzidas diretamente por interação com os elétrons do plasma. Estas possuem o diferencial de serem as mais reativas e de menor tempo de vida, rapidamente reagindo entre si para formar as espécies secundárias, que são produzidas nas reações subsequentes. Vários estudos cinéticos de alta velocidade de pulsos de plasma demonstram a evolução química de espécies primárias mais reativas para espécies secundárias menos reativas, que podem posteriormente reagir e inclusive reformar algumas espécies encontradas na zona primária. Algumas espécies são consequentemente primárias e secundárias ao mesmo tempo [49,51].

O radical OH é um dos radicais mais importantes do plasma, sendo usado para degradar diversos compostos orgânicos de difícil tratamento. Neste trabalho, o radical OH possui um papel fundamental na produção de outros radicais oxidados, transferindo energia diretamente dos elétrons do plasma para outras espécies mediante ruptura de H_2O e transformando energia elétrica em energia química de alto potencial. O espectro advindo da excitação de OH estado fundamental para OH excitado emite bandas em 301 nm e 289 nm, na região UVA. Na presença de N_2^* , a banda de 301 nm se sobrepõe com a do N_2^* , sendo melhor usar a de 289 nm para estudar a quantidade do mesmo e comparar com valores das bandas de N_2^* para deduzir possíveis interferências [50–52].

No plasma, ocorre a ruptura de diversas moléculas, produzindo átomos de elementos. Na presença de água, o plasma rompe as moléculas, produzindo O e H que são observáveis no espectro visível em 712 e 656 nm respectivamente. O átomo de hidrogênio possui um papel fundamental na produção de outros radicais reduzidos [52].

O N_2^* é observado na presença de gás nitrogênio, mesmo em níveis traço. Há o segundo sistema positivo (SPS), advindo da excitação de $N_2^*(C)$ para $N_2^*(B)$, presente na região UVA ao violeta, sendo responsável pela cor roxa do plasma de nitrogênio e composto de diversas bandas com uma estrutura que indica os níveis vibracionais da molécula. A notação espectroscópica usada indica níveis crescentes de excitação eletrônica, sendo C maior que B que é maior que A. Neste caso, a transição ocorre do 3º pro 2º nível excitado do N_2^* . A análise da razão de intensidades das bandas em 371,1 e 380,5 nm, correspondentes a transições $\Delta v = 2$, são usadas para estimar a temperatura vibracional relativa do N_2^* , permitindo estudar possíveis mudanças por alterações nas condições ambientais [53].

O $\cdot NO$ é uma espécie radical relativamente estável, sendo encontrado inclusive no corpo humano, agindo como sinalização. No plasma, é produzido quando há presença de N_2 e uma fonte de oxigênio como O_2 ou H_2O . Também pode ser formado na presença de NO_x no ambiente, como NO_2 , nitrito e nitrato. Pode ser observado na região entre 200 e 280 nm em uma série de bandas [54].

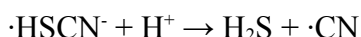
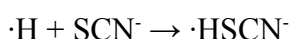
O radical $\cdot\text{CN}$ é uma espécie encontrada em 382 nm, sendo associada com cianeto e degradação de compostos orgânicos contendo nitrogênio. Ele se sobrepõe às bandas do $\cdot\text{NO}$, porém é possível subtrair um background para obter o espectro do mesmo.

2.2.3 Efeitos do plasma sobre o tiocianato de potássio

O plasma frio tem sido usado para tratar soluções contendo KSCN para diversos fins. Porém, devido à novidade do tema, a sua química não é muito bem estudada. Há alguns trabalhos que usam reações do tipo fenton para degradar o tiocianato, reportando que entre os produtos formados com reação com radical OH, estão CN^- e SO_4^{2-} . O plasma foi usado como fonte de radical OH na presença de água, para degradar resíduo metalúrgico contendo SCN^- e outros poluentes como CN^- e Fe. O radical OH produzido no plasma pode provocar a oxidação do SCN^- , gerando diversos produtos intermediários de oxidação do enxofre e CN^- [55].

Para criar uma base teórica, serão usados diversos estudos envolvendo a reação do KSCN com algumas espécies radicais comuns presentes no plasma, como $\cdot\text{OH}$ e $\cdot\text{H}$, formados a partir de H_2O . O KSCN é usado como um dosímetro para radiação, sendo então muito bem estudado em relação à reação com o radical $\cdot\text{OH}$. Na dosimetria, é feita uma solução saturada com N_2O contendo KSCN. Ao receber o impacto de um elétron, que é dosado usando um disparador de elétrons, o N_2O leva à produção de um radical OH que reage com o KSCN. O mesmo produz o radical $\cdot\text{SCN}$, que dimeriza com SCN^- para produzir $\cdot(\text{SCN})_2^-$, que leva à formação final de sulfato [56]. Há diversos trabalhos do tipo na literatura que estudam o uso de KSCN como dosímetro de diversos tipos de energia, como flash-fotólise [57] e radiólise [56–61].

O H é outra importante espécie presente no plasma [62], e também há estudos sobre a reação do mesmo com o KSCN. Neste caso, o caminho reacional é redutivo e leva à formação de H_2S , além de radical $\cdot\text{CN}$ [63].



O H_2S formado pode então reagir com $\cdot\text{CN}$, $\cdot\text{H}$ ou $\cdot\text{OH}$ para formar radical $\cdot\text{SH}$, adicionalmente formando HCN, H_2 ou H_2O [64,65].

Embora as rotas reacionais discutidas forneçam uma base mecanicista consistente para racionalizar a funcionalização do grafeno, é imperativo considerar a complexidade intrínseca do ambiente de plasma frio em pressão atmosférica. A interação na interface plasma-líquido caracteriza-se por uma cinética de não-equilíbrio, onde coexistem cascatas de reações radiculares, processos de transferência de carga e formação de espécies transientes de meia-vida extremamente curta.

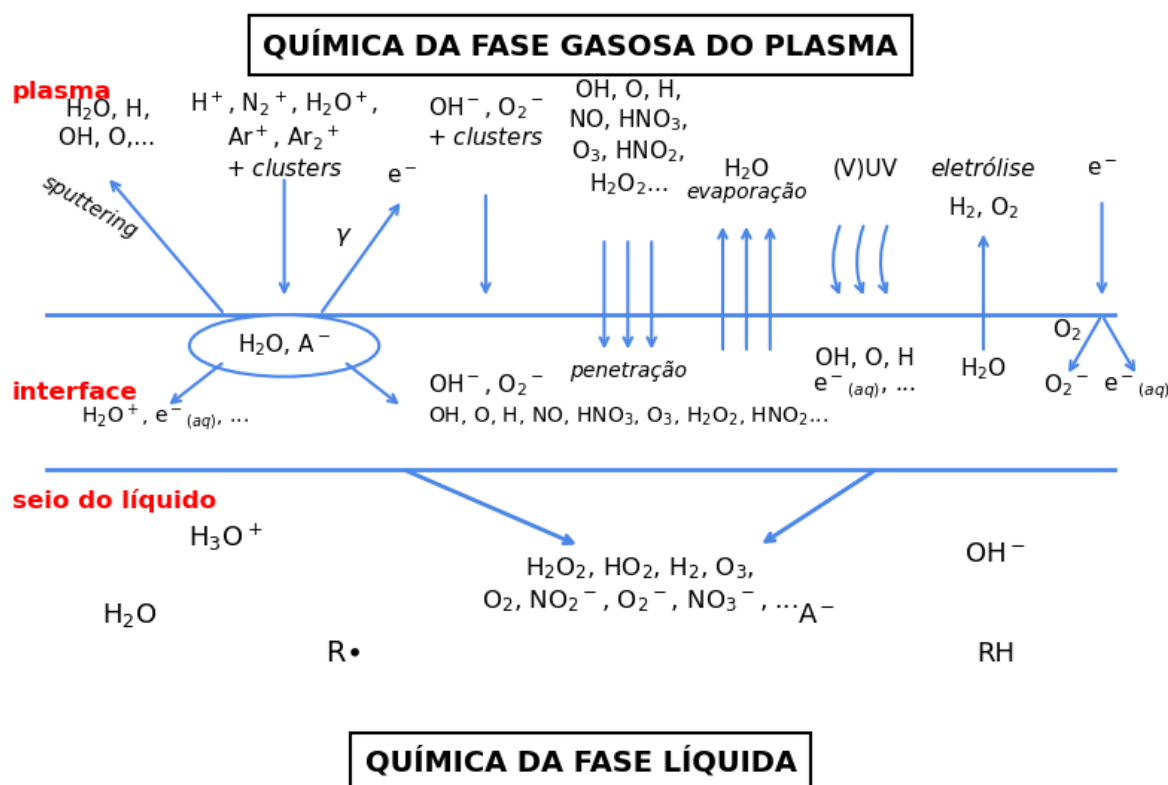
Consequentemente, além das vias primárias descritas, é provável a ocorrência de reações competitivas e paralelas que contribuem para a química final do sistema, mas cuja elucidação completa excede as capacidades analíticas *in situ* atuais. Portanto, o modelo proposto neste trabalho foca nas espécies majoritárias termodinamicamente favorecidas,

reconhecendo que a modelagem exaustiva da reatividade plasma-solução permanece um desafio ativo na fronteira da física de plasmas e engenharia de materiais.

2.2.4 Plasma frio em contato com líquidos

O plasma pode ser gerado sobre uma fase líquida ao adicionar um dos eletrodos dentro do líquido, fazendo com que a superfície do mesmo aja como um dos eletrodos. Enquanto o plasma frio em fase gasosa tem sido extensivamente estudado, o plasma sobre líquidos tem recebido comparativamente menos atenção devido ao seu estudo ser mais complexo [50]. No plasma frio em contato com o líquido, ocorrem diversos efeitos esquematizados na Figura 9 [50,66].

Figura 9: Esquema dos processos que ocorrem na interface entre o plasma e o líquido.



Fonte: Adaptado de [50]. Reimpresso com autorização.

Há regimes químicos diferentes nas fases líquida e gasosa, e também na interface, levando a uma química rica e complexa. Ocorre uma troca constante de espécies entre as fases líquida e gasosa através da interface, onde também podem ocorrer reações em condições diversas das duas fases. Resumidamente, a interface pode acumular espécies hidrofóbicas como H e O_2 da fase gasosa, enquanto que espécies hidrofílicas tendem a se estabilizar dentro da fase líquida. Estas espécies hidrofóbicas acumuladas na superfície podem então sofrer reações com espécies advindas de qualquer uma das duas fases e em seguida migrar [50,66].

Na presença de uma fase gasosa, podem ocorrer novos tipos de efeitos, como impacto de elétrons e íons na superfície, solvatação de elétrons, evaporação e transporte de espécies entre a fase líquida e gasosa [50,51].

2.2.5 Funcionalização de superfícies por plasma frio

O plasma frio é amplamente utilizado para modificar superfícies. As espécies reativas presentes podem reagir com superfícies, e também pode ocorrer bombardeamento por espécies energéticas [67].

Os efeitos superficiais ocorrem em etapas conforme o tempo de exposição aumenta. Primeiro ocorre a limpeza, na qual o plasma remove contaminantes superficiais que sempre são gerados quando a superfície é exposta ao ar. Em seguida, ocorre o *etching*, no qual há remoção de material da superfície por intensos impactos de íons e elétrons. Também pode ocorrer reação química entre as espécies presentes no plasma e a superfície, gerando ligação química, sendo conhecido como *grafting*. Se este processo ocorre com oxigênio, é denominado oxidação [67].

Para tratamento de superfícies, o método mais estudado é o método a seco, no qual a superfície é diretamente exposta ao plasma. Neste caso há fase sólida, gasosa e plasma. Estes tratamentos podem ser feitos a pressões reduzidas ou pressão atmosférica. O tratamento em pressão atmosférica tem a vantagem de ser menos custoso devido à ausência de vácuo, porém é mais fácil manter um plasma uniforme a pressões reduzidas [50].

Ao adicionar uma fase líquida ao sistema, estamos adicionando mais uma camada de complexidade. Agora além de ter a fase sólida, gasosa e plasma, há uma fase líquida. Como líquidos não costumam ocorrer em pressão de vácuo, estes sistemas sempre são com plasma em pressão atmosférica, que já é menos estudado [50].

O uso de uma fase líquida para tratar sólidos traz uma série de vantagens. Caso a superfície a ser tratada seja de um material em pó, é possível misturar o pó com o líquido e tratar a suspensão com o plasma. O uso desta técnica garante com que todo o material seja exposto de maneira homogênea ao plasma caso seja usada a agitação para expor o material de maneira homogênea ao plasma [50].

Outra vantagem de usar uma fase líquida é a possibilidade de ajustar mais parâmetros. A solução pode conter um ou mais solutos, e estes solutos junto com o sólido vão estar sujeitos à química do plasma frio. É possível adicionar fontes de vários tipos de elementos em diversos estados de oxidação, estabilizantes de dispersão, inclusive emulsões [50,66].

2.3 Plasma frio como método de modificação de grafeno

O plasma frio tem sido utilizado para inserir diversos tipos de heteroátomos em grafeno. A revisão da literatura de Dey et al. [68] indica que o plasma frio tem sido utilizado para modificar as características do grafeno de diversas maneiras. Em especial, está a dopagem com N e a redução com plasma de H.

Em um trabalho da Energy Materials, Zhou produziu grafeno tridimensional contendo enxofre por método CVD. Após a produção, o material foi tratado por plasma frio de argônio. Foi aplicado como um eletrocatalisador para reação de evolução de hidrogênio [69].

Em um artigo no *Journal of Plasma Processes and Polymers*, Di Pietro funcionalizou o óxido de grafeno com enxofre utilizando plasma frio de Ar-H₂S em baixa pressão. Este artigo focou na medida de grupos tiol e ignorou o S oxidado [70].

Em um artigo da Nature Scientific Reports, foi usado plasma para sintetizar grafeno dopado com N em larga escala. Foram usados etanol e amônia e plasma de micro-ondas para a síntese, que resulta em grafeno contendo 0,4% de nível de dopagem. A aplicação de radiação UV e IR na zona de pós-plasma permite o controle das características finais [71].

No trabalho de Wong no periódico RSC *Applied Materials and Interfaces*, o óxido de grafite foi exfoliado com plasma de micro-ondas na presença de H₂S para sintetizar grafeno dopado com S e aplicar como catalisador de redução de oxigênio [64].

No artigo de Miao e colaboradores, o GO foi exposto a um plasma ICP de H₂:Ar 2:1 na presença de tiourea. Foi constatado que ocorrem simultaneamente a redução do material (meio reacional de plasma de H₂) e inserção de S e N (devido à tiourea adicionada como fonte dos elementos). O material foi aplicado em supercapacitores [72].

No artigo de Tiam, o plasma primeiro foi funcionalizado com S por método hidrotermal e em seguida foi feito o pós tratamento (etching) com plasma para introduzir defeitos e aplicar para reação de evolução de hidrogênio [73].

2.3.1 Plasma frio para inserção de enxofre em grafeno

O plasma frio tem sido utilizado na literatura para modificar grafeno, inclusive inserindo espécies de enxofre. Todos estes métodos têm em comum o fato de ocorrer em fase gasosa sem a presença de líquidos. Há trabalhos que usaram como fonte gasosa o dióxido de enxofre, sulfeto de hidrogênio e dissulfeto de carbono. Nestes trabalhos, o plasma frio é usado para ativar tanto o grafeno quanto a fonte de enxofre, fazendo com que ocorram diversas modificações físicas e químicas no grafeno incluindo a ligação com átomos de enxofre [64,70,72,73].

As aplicações destes materiais são diversas e envolvem as propriedades físico-químicas diferenciadas do grafeno modificado com enxofre.

2.4 Análise de redes hexagonais

A caracterização avançada de nanomateriais baseados em carbono transcende a análise puramente qualitativa, exigindo frequentemente abordagens computacionais para interpretar a topologia da rede cristalina. Diversas ferramentas analíticas e físico-químicas permitem não apenas a contagem atômica na rede hexagonal do grafeno, mas também a quantificação de defeitos e a caracterização da quiralidade das bordas a partir de parâmetros como tamanho de partícula e distorções no comprimento de ligação C-C.

Nesse contexto, Gura et al. [74] desenvolveram uma metodologia robusta para a análise estrutural de redes do tipo *honeycomb* que abrange desde a escala macroscópica até a atômica. O estudo propõe algoritmos de processamento de imagem capazes de mapear a posição central de cada polígono na rede, permitindo a identificação precisa de desvios locais e distorções na simetria hexagonal perfeita. Essa abordagem é fundamental para compreender como o grafeno real — sujeito a tensões e imperfeições de síntese — difere dos modelos cristalográficos ideais.

Complementarmente, a caracterização das bordas do grafeno é crítica para definir suas propriedades eletrônicas e reatividade química. Singh, Penev e Yakobson [75] apresentaram uma ferramenta computacional dedicada à distinção automatizada entre terminações do tipo *zigzag* e *armchair*. O algoritmo baseia-se na contagem de vizinhos mais próximos (*nearest neighbor counting*) para classificar cada átomo periférico, sendo eficaz mesmo em fragmentos de grafeno com morfologias irregulares e nanofitas. A aplicação dessa matemática de redes hexagonais permite extrair dados estatísticos sobre a proporção de átomos de borda e a densidade de defeitos topológicos em amostras fragmentadas.

A sequência deste texto apresenta um breve resumo sobre as técnicas analíticas e experimentais efetivamente utilizadas neste trabalho para a caracterização do grafeno antes e após o tratamento de plasma, correlacionando as alterações físico-químicas observadas com as modificações estruturais discutidas na literatura.

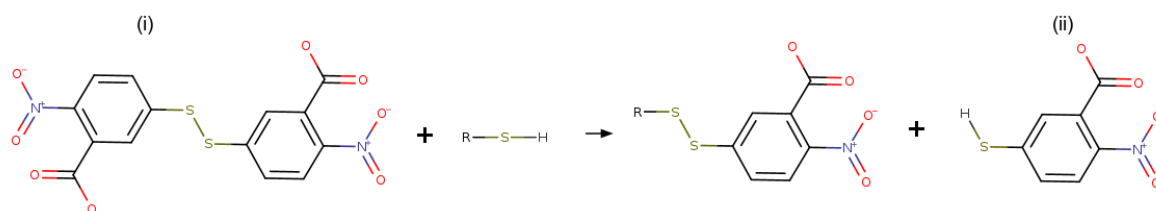
2.5 Técnicas analíticas e experimentais

2.5.1 Quantificação de grupos tiol (SH) por método de Ellman

Este método, desenvolvido em por Ellman, utiliza um reagente chamado de DTNB (5,5'-ditiobis-(ácido 2-nitrobenzóico)) (i), um dissulfeto com cor amarela fraca. Este reagente sofre reações de troca de sulfeto com um grupo funcional tiol C-SH, liberando a molécula (ii), que possui cor amarela mais forte que o DTNB. Ao fazer uma curva de calibração com um tiol como a cisteína, é possível quantificar a quantidade de grupos funcionais SH em uma determinada amostra, já que a reação é específica para SH, não reagindo com anéis contendo C-S-C, nem dissulfetos C-S-S-C, ou grupos contendo enxofre oxidado [76].

Esta reação, esquematizada na figura 10, é muito popular para estudos biológicos com glutatona para estudar reações enzimáticas. Também é usada para quantificar funcionalizações com tiol em diversos tipos de materiais modificados. O método de Ellman foi usado em alguns trabalhos de modificação de grafeno com enxofre, inclusive com plasma. Nestes casos, era esperado o aparecimento de grupos tiol. É possível que diversos tratamentos estudados produzam SH de maneira desconhecida devido à ausência deste ensaio simples.

Figura 10: Mecanismo de formação do composto que absorve em 616 nm pela reação do DTNB com um grupo tiol.



Fonte: Autor.

A reação química aproveitada para este tipo de estudo é a troca de dissulfeto. Quando um tiol R-SH reage com um dissulfeto, como o DTNB, ocorre uma troca de grupo R, liberando o fragmento que estava ligado por ponte dissulfeto como tiol e o tiol original sendo ligado no seu lugar. Esta reação ocorre continuamente, formando uma mistura em equilíbrio. Ao fazer a curva de calibração com um tiol fácil de medir de maneira acurada, como a cisteína, é possível relacionar a cor com a quantidade de tiol. É mais vantajoso trabalhar com quantidade de tiol por massa do que concentração, já que muitas vezes é usado com proteínas e materiais tratados que podem não ter massa molar definida.

2.5.2 Espectrometria de emissão óptica (OES) do plasma

Esta técnica consiste na análise da radiação emitida por espécies excitadas produzidas por diversos processos, incluindo o plasma. No contexto do estudo do plasma, é usado para obter diversas informações, como identidade e concentração relativa de diversas espécies excitadas como $\cdot\text{OH}$, N_2^* , N_2^+ , $\cdot\text{O}$, $\cdot\text{H}$, Ar^* , Ar^+ , $\cdot\text{NO}$ e $\cdot\text{CN}$, entre outras [52,77].

No plasma, é usado para obter informações diagnósticas sobre temperatura vibracional e presença de radicais detectáveis por esta técnica, que não é sensível a todas as espécies de interesse. Para obter um sinal, a espécie deve primeiro ser eletronicamente excitada, depois quando o elétron retorna ao estado fundamental, emite um fóton que é

captado pelo detector. A quantidade de N_2^+ representa grau de ionização, e as razões entre picos no N_2^+ revelam temperatura vibracional.

2.5.3 Espectrometria de infravermelho (FTIR) aplicada ao grafeno

A espectroscopia na região do infravermelho é amplamente utilizada para estudar transições vibracionais em compostos químicos. Os instrumentos modernos utilizam uma técnica chamada de interferometria para obter os espectros, na qual um raio de radiação infravermelha é dividido num *beam splitter*, e um dos raios é refletido em um espelho fixo e o outro em um espelho móvel. Em seguida, os raios se recombinaem e a amostra é colocada no caminho do raio reconstituído e coletada no detector. Ao mover o espelho, é possível obter um padrão de interferência que sofre uma transformada de Fourier para fornecer o espectro infravermelho.

A técnica de FTIR-ATR é uma variante do FTIR na qual a amostra é prensada contra uma lente de diamante e o espectro de refletância difusa é medido com a técnica interferométrica, que produz um padrão que sofre a transformada de Fourier e resulta em um espectro infravermelho.

O uso de ATR é vantajoso devido à praticidade e sensibilidade maior a comprimentos de onda longos. O ATR intensifica as bandas na região citada, sendo útil para obter a região *fingerprint*, que pode distinguir diferenças pequenas de grupos funcionais e moléculas semelhantes com grupos funcionais diferentes.

O FTIR permite estudar a presença de grupos funcionais no grafeno, principalmente os oxigenados, sendo útil para distinguir grafeno de óxido de grafeno e para testar a pureza dos materiais após tratamentos químicos. Também é possível observar qualitativamente a inserção de grupos funcionais novos pela aparição de bandas novas e comparação com outros trabalhos e bases de dados de grupos funcionais.

A seguir, na Tabela 2, foram adicionados os sinais de diversos grupos funcionais presentes no grafeno e GO no infravermelho [32,34,44,48,78–82].

Tabela 2: Sinais dos principais grupos funcionais presentes no grafeno GO.

Banda /cm ⁻¹	Grupo funcional	Obs	Fonte
3423	O-H alongamento	Mais prevalente no GO	[79]
3080	C-H aromático	Hidrogenação no grafeno	[83]
2578	Tiol	Funcionalização com S-H	[44,82]
1730	C=O	Mais prevalente no GO	[44]
1626	C=C	Ligação dupla do grafeno	[44]
1399	O-H alongamento	Mais prevalente no GO	[81]
1358	C-OH	Mais prevalente no GO	[44]
1201	C-N	Funcionalização com N	[34]
1128	C-SO ₃ H	Funcionalização com S	[79]
1100	C-S (SH)	Funcionalização com S	[44]
1063	C-O-C	Mais prevalente no GO	[80]
1000	C-S=O (SO ₃ ⁻)	Funcionalização com S	[79]
840	C-S (tiofeno)	Funcionalização com S	[80]
781	C-S (SO ₃ H)	Funcionalização com S	[79]

689	C-S (tiofeno)	Funcionalização com S	[80]
675	C-S (aryl), C-S SO ₃ ⁻	Funcionalização com S	[79]
577	C-S-C tiofeno	Funcionalização com S	[80]
574	C-S SO ₃ ⁻	Funcionalização com S	[79]

2.5.4 Espectrometria de fotoelétrons de raios X (XPS) aplicada ao grafeno

A espectrometria de fotoelétrons de raios X (XPS) é uma técnica baseada na exposição de uma amostra a uma fonte de raios X, o que excita elétrons presentes nos níveis internos dos átomos e provoca a ejeção dos mesmos, sendo denominados fotoelétrons devido ao fato que a energia é originária de um fóton.

Esta técnica é considerada sensível à composição química da superfície, já que para que os fotoelétrons sejam captados pelo detector, os mesmos não devem colidir com átomos da amostra. A profundidade medida é em torno de 10 nm.

O espectro XPS mede a energia dos fotoelétrons em eV, e cada elemento possui sua própria assinatura no espectro, dependente das transições eletrônicas, e geralmente há pouca interferência entre elementos. Cada elemento possui uma série de sinais para as transições eletrônicas, que dependem do estado de oxidação e ambiente químico no qual o átomo está presente, permitindo com que o espectro seja decomposto em contribuições que são atribuídas aos estados químicos.

2.5.4.1 Carbono

O espectro de carbono permite obter diversas informações sobre a qualidade do grafeno e sobre os grupos funcionais. O espectro de carbono deve ser ajustado usando modelos sintéticos com picos representando os diversos tipos químicos de carbono. Esta etapa do estudo é crítica e susceptível a erros sistemáticos. As análises mais modernas de espectro de carbono foram propostas no trabalho de Kovtun [84].

O espectro de carbono é composto por 6 componentes, C sp², C sp³, C-O éter, C-OH, C=O, COOH e π - π^* . A última banda não conta para o somatório de % de carbono, já que é relacionado à nuvem π e não ao número de átomos. O XPS pode ser usado para estudar a presença de oxigênio de maneira semi quantitativa pelo Carbono [84].

Porém, a maioria das deconvoluções realizadas na literatura usa curvas Voigt simétricas. No caso do pico de C sp², o uso desta curva é errôneo, já que este sinal é conhecidamente assimétrico. A interação entre os buracos criados pelo raio X e a nuvem π fazem com que a curva possua uma cauda no lado de alta energia. Caso seja usada uma curva simétrica, o sinal da cauda é somado ao dos carbonos oxigenados, levando a uma sobreestimação do conteúdo de oxigênio e discrepâncias com o espectro de oxigênio. Kovtun desenvolveu uma nova curva Voigt assimétrica para o sinal sp² e o aplicou a diversos espectros publicados, levando a uma deconvolução mais acurada e consistente com o XPS de oxigênio [84].

2.5.4.2 Oxigênio

No grafeno, o oxigênio apresenta até 4 sinais diferentes, correspondendo a grupos C-O-C (éter), C-OH (éster), C=O (carbonil) e COO (carboxil). Os sinais de O geralmente são largos e mal resolvidos, então é necessário ter cuidado durante o processo de deconvolução deste elemento. Alternativamente, é possível trabalhar com os sinais obtidos do espectro de Carbono, correspondendo ao elemento em diversos grupos funcionais.

2.5.4.3 Enxofre

O espectro de S do grafeno pode fornecer informações sobre a distribuição de S reduzido e oxidado, e complexação de S com metais. As bandas possuem duas componentes gaussianas, S 2p_{3/2} - S 2p_{1/2}, então para a interpretação do espectro, deve ser usado um par de curvas gaussianas com mesma largura, separação de 1.18 eV e razão de alturas de 2 para 1.

Neste caso, nos espectros típicos do grafeno, são encontrados os grupos funcionais:

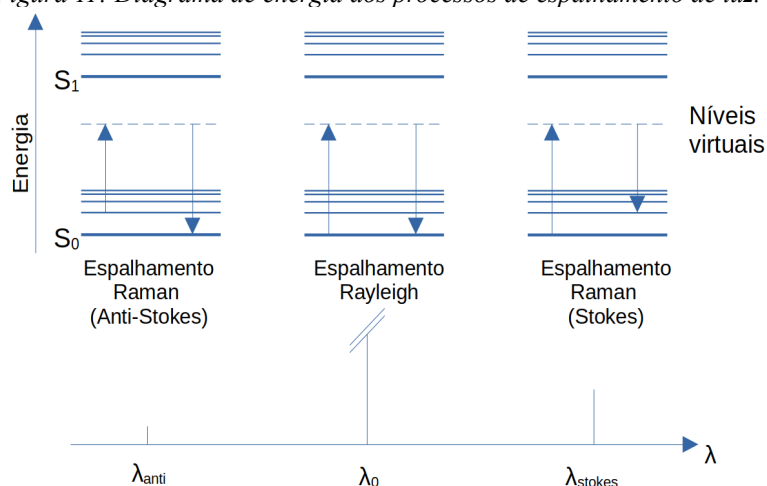
- C-SO₃H, C-SO₃Na 167.8 eV [32]
- C-SH, C-S-C, C-S-S-C, S0 164 eV [44,81]
- S-Au 162.8 eV. [39,85]

Os picos de ligação entre S e metal geralmente ocorrem em energias menores que entre S e C, fornecendo uma boa resolução. A presença de banda C-S no material e ambas as bandas de C-S e S-Metal em uma fina camada do material depositado sobre o metal, são indicativos de complexação dos grupos de enxofre do grafeno com a superfície do metal.

2.5.5 Espectrometria Raman aplicada ao grafeno

A espectroscopia Raman se baseia no espalhamento de luz. O espalhamento de luz ocorre quando um fóton interage com a nuvem eletrônica de um material, gerando um estado excitado denominado estado virtual, que é instável e quase que imediatamente volta ao estado fundamental, reemitindo o fóton em uma direção aleatória, espalhando a luz. O estado virtual envolve a formação de um par elétron-buraco, que possui um determinado tempo de vida, após o qual ocorre a recombinação e reemissão do fóton em uma direção aleatória. A grande maioria das vezes, o fóton mantém sua energia inicial. Porém, em raros casos, aproximadamente 1 em 10⁷ fótons irão perder ou ganhar energia, num processo denominado de espalhamento Raman. A energia ganha ou perdida pelo elétron depende dos níveis vibracionais do elétron, conforme demonstrado no esquema da figura 11.

Figura 11: Diagrama de energia dos processos de espalhamento de luz.



Fonte: Autor.

O espalhamento Raman Stokes é quando o fóton perde energia, e o anti-Stokes é quando o fóton ganha energia. As bandas do espalhamento Stokes sempre serão mais intensas, já que há mais elétrons no estado fundamental que em estados excitados. Para que o modo vibracional do material seja ativo no Raman, o mesmo deve mudar a polarizabilidade da molécula, em contraste ao FTIR, no qual a vibração ativa deve mudar o momento de dipolo.

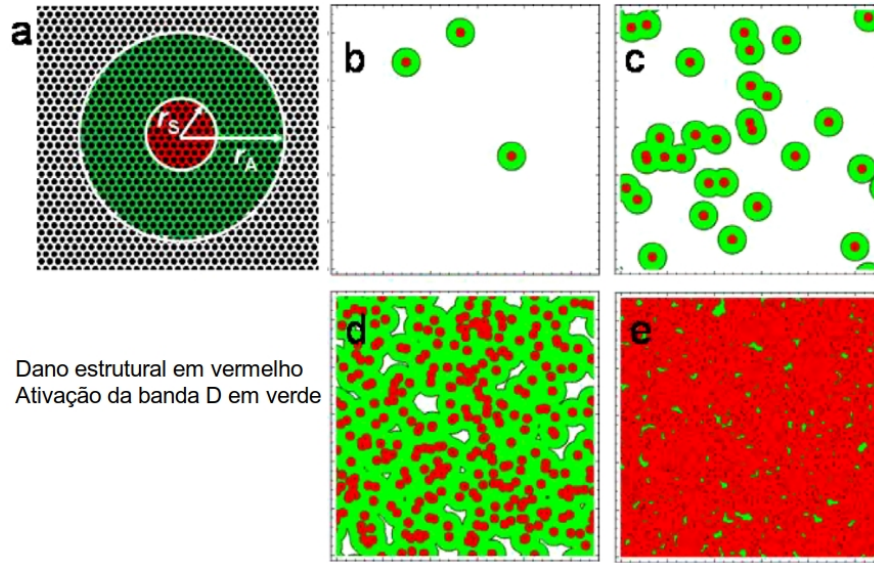
Sobre a espectroscopia Raman do grafeno, há uma série de bandas de interesse no espectro, usadas para estudar os defeitos, e em alguns casos grupos funcionais e número de camadas. A banda G é relacionada à vibração da estrutura prístina do grafeno, aparecendo em torno de 1585 cm^{-1} . Outra banda de interesse é a banda D, correspondente à desordem presente na estrutura do grafeno, presente em 1345 cm^{-1} . A relação entre as mesmas pode ser medida, por exemplo, com razão de intensidades, I_D/I_G , sendo usada em vários trabalhos de grafeno para estudar a densidade de defeitos na estrutura do grafeno [20,86].

Usando como fonte de defeitos o bombardeio de íons em várias densidades de impacto por área, foi feito um estudo sobre a desordem do grafeno e a razão I_D/I_G . O trabalho de Luccese levou ao desenvolvimento de um modelo que relaciona a distância média entre os defeitos e I_D/I_G [86].

Ao introduzir um defeito, por exemplo, com bombardeamento de íons, o impacto produz um defeito que age em duas escalas de distância, o raio de desordem estrutural, r_s , e o raio de ativação r_a [86]. A região de desordem estrutural é a mais próxima do impacto, e nela a estrutura do grafeno não é preservada, formando uma zona desordenada, o que faz com que não contribua muito com a transição correspondente à banda D [20].

Já a região ativada preserva a estrutura do grafeno, mas a proximidade à zona desordenada faz com que ocorra uma mistura de estados de Bloch na zona de Brillouin do grafeno, levando a uma relaxação de regras de seleção. Como a banda D normalmente é proibida, ela aparece somente se o par elétron buraco for criado próximo ao defeito e dure tempo suficiente como para que o carreador de carga seja espalhado pelo defeito. Para que a conservação de momento cristalino seja respeitada, o elétron ou buraco formado deve ser espalhado pelo defeito, conforme o diagrama na figura 12. O comprimento de coerência dos carreadores de carga ilustra este efeito e está relacionado a r_a .

Figura 12: Modelo de impacto com área de dano estrutural em vermelho e ativação de banda D em verde.

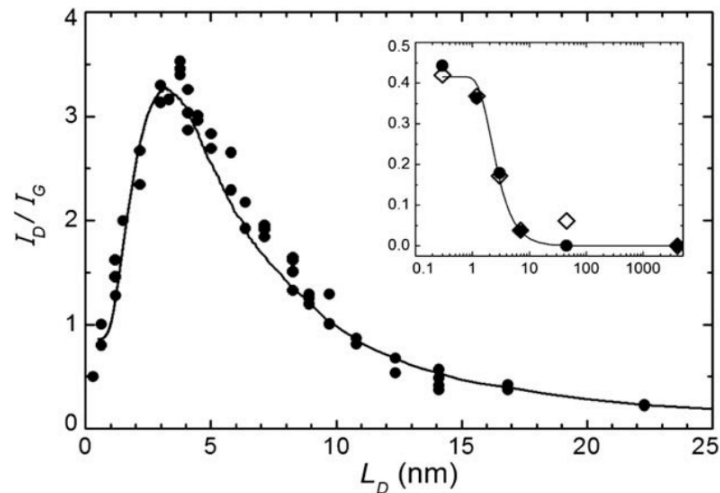


Fonte: Adaptado de [86]. Reimpresso com autorização.

Ao aumentar gradualmente a densidade de impactos de íons por área usando um aparato experimental, é observado um aumento do valor de I_D/I_G até determinado ponto (Fig. 12 b-d), e depois o valor cai (Fig. 12 e) [86]. Isto é explicado pelo modelo não monotônico desenvolvido por Luccese (Fig. 12), demonstrado a seguir na Figura 13 reproduzindo o comportamento observado experimentalmente [20,86].

A região em vermelho é a de desordem estrutural, e a verde, a ativada que contribui para a banda D. Da figura 12 b até a e, a densidade de defeitos aumenta gradualmente, com a área em verde sendo cada vez mais predominante. Porém, eventualmente, a área em verde é saturada e começa a ser coberta pela área vermelha, o que leva à diminuição da banda D [20,86].

Figura 13: Relação da razão I_D/I_G e distância média entre defeitos L_D , demonstrando comportamento não monotônico. Na inserção, a relação para HOPG.



Fonte: [86]. Reimpresso com autorização.

O uso da seguinte equação permite calcular a distância entre defeitos pontuais L_D usando I_D/I_G e comprimento de onda do laser [20].

$$L_d/nm = \sqrt{[(1.8 \pm 0.5) * 10^{-9} nm^{-2}] * \lambda^4 nm^4 * (\frac{I_D}{I_G})^{-1}}$$

Outra fonte do sinal da banda D no grafeno é a presença de defeitos lineares 1D, como fronteiras entre grãos e as bordas. Um grafeno policristalino foi produzido, com planos orientados de maneira aleatória separados por fronteiras lineares. Foi derivada uma equação que se aplica para os defeitos 1D. Um fator interessante é que neste caso, a região defeituosa contribui também com o sinal D, com a região ativada se estendendo alguns nm nas duas direções perpendiculares. Estes dois trabalhos construíram a fundação sobre a qual estudos posteriores tem analisado os defeitos usando raman combinado com outras técnicas.

O trabalho de Cançado e colaboradores [20] relacionou a largura da banda G, Γ_G , com a densidade de defeitos da amostra. Foi obtida uma expressão que relaciona a largura da banda G com a distância entre defeitos ou cristalitos, fornecendo uma segunda fonte de informação sobre desordem estrutural.

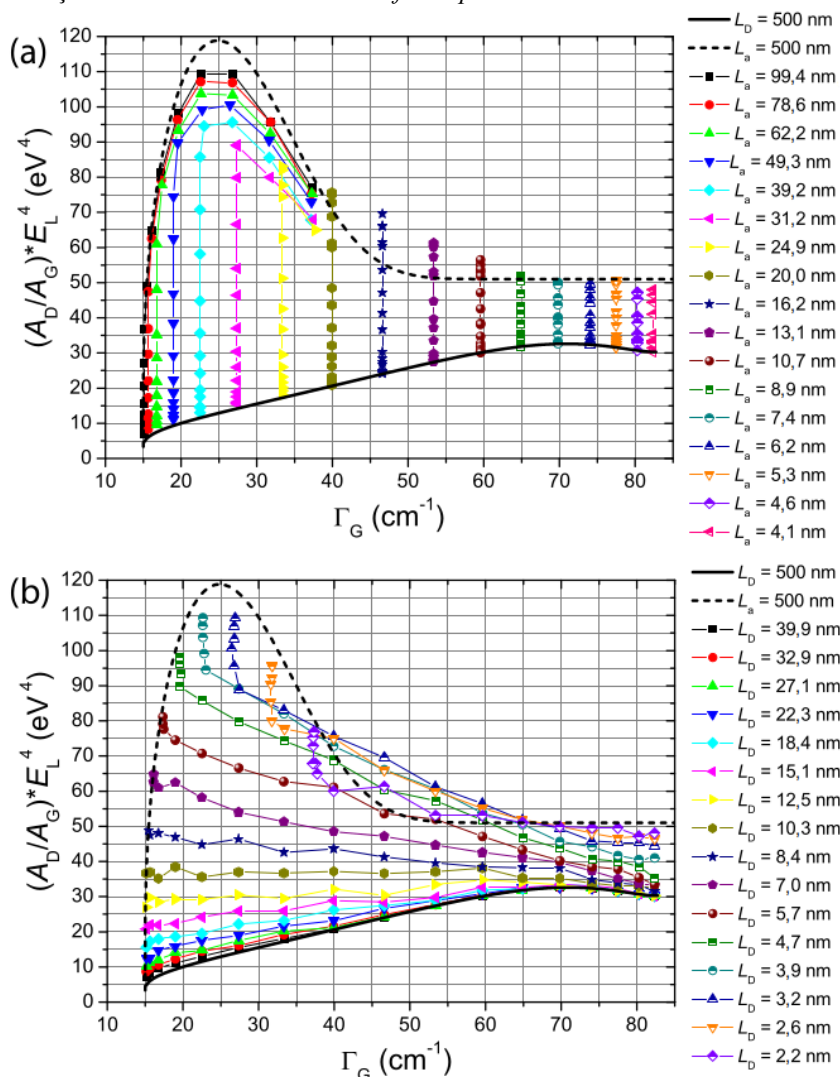
$$\Gamma_G = \Gamma_{G\infty} + C_\Gamma e^{-L/\gamma}$$

Onde Γ_G é a largura da banda G, $\Gamma_{G\infty}$ é a largura da banda G do grafeno prístino, com valor de 15 cm^{-1} . Os valores de γ são $1,6 \text{ nm}$ para defeitos pontuais e 16 nm para defeitos lineares. O valor de C_Γ é 87 cm^{-1} [20,87].

Para poder separar os efeitos dos defeitos pontuais e das bordas, que costumam ocorrer juntos em amostras reais e contribuem para a banda D, é possível usar o denominado gráfico de baleia. A informação de densidade de defeitos pode ser extraída tanto da largura da banda G quanto a razão A_G/A_D . Isso possibilita que sejam distinguidas as contribuições de defeitos pontuais e lineares [20,87].

Para obter as coordenadas x e y da amostra no gráfico de baleia, são usadas as áreas dos picos D e G no lugar das alturas, a largura da banda G, e o comprimento de onda do laser. A quantia $(A_D/A_G) * \lambda^4$ é plotada no eixo y e a largura da banda G, Γ_G , no eixo X. Cada par $(A_D/A_G) * \lambda^4$ e Γ_G é único neste gráfico, sendo possível então distinguir os efeitos de defeitos pontuais e lineares pela localização no gráfico, apelidado de baleia devido ao formato das curvas. Este modelo foi feito de maneira numérica por [20,87] e reproduzido na Figura 14.

Figura 14: Ilustração dos gráficos de baleia com curvas para (a) variação de distância média entre centros de domínios em grafeno policristalino e (b) variação de distância média entre defeitos pontuais.



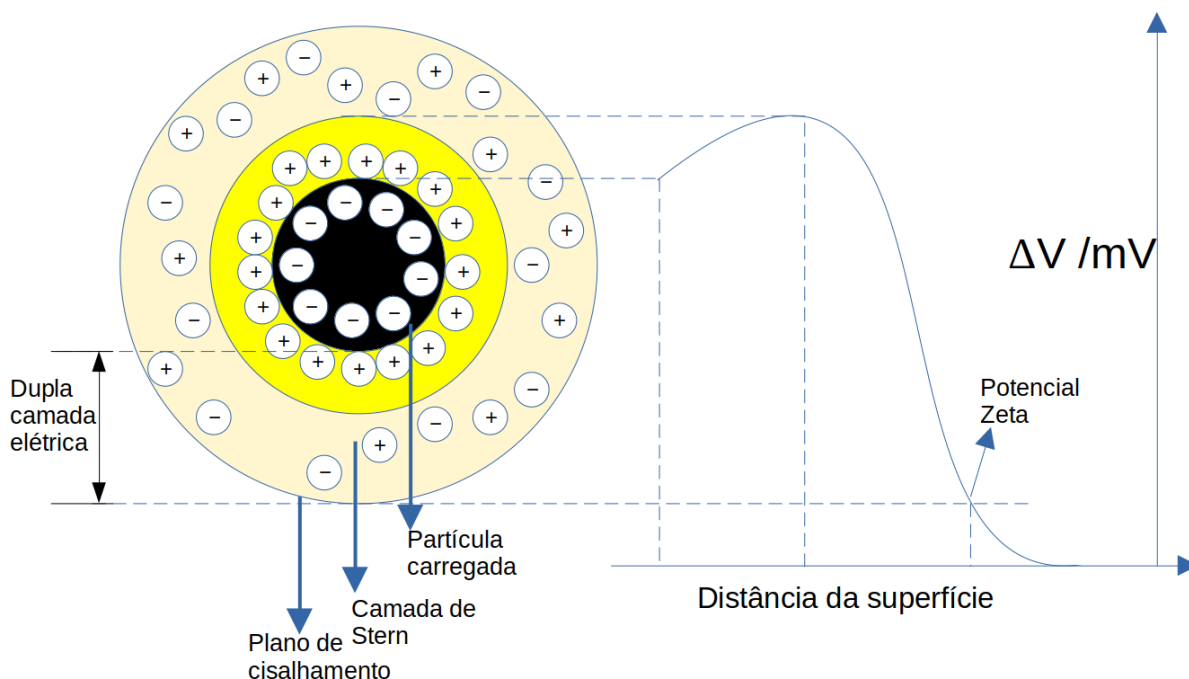
Fonte: [20]. Reimpresso com autorização.

Estes dois gráficos são usados para descobrir a distância entre defeitos pontuais L_D e a distância média entre os centros dos cristalitos, L_a . No estudo foram usadas simulações numéricas para produzir várias curvas de L_D mantendo L_a fixo (cima) e vice-versa (baixo). O gráfico tem uma curva de baixo representando o grafeno prístino, e a curva superior representando o carbono amorfo, com o espaço entre estas duas curvas sendo as possíveis combinações entre Γ_G e $(A_D/A_G)*\lambda^4$.

2.5.6 Medidas de potencial Zeta

O potencial Zeta é o potencial eletrocinético de uma partícula carregada em uma suspensão coloidal. A partícula apresenta uma carga superficial, que atrai uma camada de contraíons firmemente aderida, que atrai uma camada difusa de íons, a camada de Stern. Esta dupla camada elétrica sobre a partícula é firmemente aderida e formada de solução estagnante, com uma fronteira com a solução fluída denominada de plano de cisalhamento. O potencial elétrico neste plano de cisalhamento é denominado de potencial Zeta, conforme esquematizado na Figura 15.

Figura 15: Esquema da dupla camada elétrica de uma partícula em suspensão coloidal.



Fonte: Autor, baseado em [88].

A análise de potencial Zeta mede o potencial elétrico no plano de cisalhamento de partículas suspensas em um líquido. A medida é baseada em fenômenos eletrocinéticos, como a velocidade de arrasto eletroforética. Durante a análise, um material particulado é disperso em uma solução contendo uma certa concentração de eletrólito, em um valor fixo de pH, e é aplicada uma diferença de potencial para medir o potencial Zeta da partícula por medidas de tamanho de partícula. O potencial Zeta representa o potencial elétrico na camada de cisalhamento da partícula carregada, medindo indiretamente o quão carregada positiva ou negativamente é a partícula em um determinado pH [88]. Partículas com potencial Zeta superior a 20 mV em módulo são consideradas eletrostaticamente estabilizadas, contribuindo para a dispersão em água e solventes. Há uma escala de estabilização de potencial Zeta, sendo: De 31 a 40 mV estabilização moderada, de 41 a 50 mV, estabilização boa, mais de 51 mV, excelente [88].

No caso do grafeno, o potencial Zeta é usado para estudar a dispersão do mesmo em fase aquosa para diversos fins. Entre os métodos, estão a adição de surfactantes não iônicos, que adsorvem ao grafeno e estabilizam a suspensão por interação estérica, que não altera o potencial Zeta necessariamente. Também está a adição de surfactantes iônicos, que formam uma micela carregada em torno do grafeno e aumentam o módulo do potencial Zeta [88]. Outra possibilidade é mediante a funcionalização com grupos ionizáveis, levando à interação mais favorável do material com água após funcionalização com grupos como ácido carboxílico e sulfônico. O grupo carboxílico é um ácido fraco, não se ionizando completamente a não ser que esteja em um ambiente alcalino. Já o grupo ácido sulfônico, por ser um ácido forte, se ioniza em uma ampla faixa de pH [32].

2.5.7 Termogravimetria aplicada ao grafeno

A termogravimetria é uma técnica na qual uma amostra é adicionada em uma câmara na qual é circulado um gás com determinado fluxo, e a temperatura é gradualmente aumentada. A amostra é colocada sobre uma balança muito sensível, que mede pequenas mudanças de massa ao longo do aumento da temperatura. O gráfico de DTG mede a taxa de perda de massa em função da temperatura, no qual é possível acompanhar reações químicas que ocorrem em determinadas temperaturas, levando a mudanças na massa.

No caso do grafeno, esta técnica pode ser usada para observar o aparecimento de picos novos associados com a inserção de elementos novos e para avaliar mudanças de estabilidade térmica.

2.5.8 Ressonância magnética eletrônica de spin (EPR)

A Espectroscopia de Ressonância Paramagnética Eletrônica (EPR), também conhecida como Ressonância de Spin Eletrônico (ESR), é uma técnica não destrutiva de alta sensibilidade, fundamental para a detecção direta de espécies paramagnéticas, ou seja, aquelas que possuem elétrons desemparelhados. O princípio físico baseia-se na interação entre o momento magnético de spin do elétron e um campo magnético externo aplicado (efeito Zeeman), onde a absorção de radiação na região de micro-ondas ocorre quando a condição de ressonância é satisfeita.

No contexto de plasmas frios em meio aquoso, o desafio analítico reside na natureza transiente das espécies geradas (radicais livres como OH, H, e O_2^-), que possuem tempos de meia-vida extremamente curtos (nanossegundos a microssegundos), impossibilitando sua detecção direta. Para contornar essa limitação, emprega-se a técnica de *spin trapping*.

Neste método, utiliza-se um agente diamagnético de captura, denominado *spin trap*, que reage rapidamente com o radical instável para formar um radical mais estável e persistente, chamado de *aduto de spin*. O agente mais amplamente utilizado é o 5,5-dimetil-1-pirolina-N-óxido (DMPO), devido à sua capacidade de capturar tanto radicais centrados em oxigênio quanto em carbono [89].

O espectro de EPR resultante é registrado tipicamente como a primeira derivada da curva de absorção da radiação em função do campo magnético. A identificação das espécies originais é realizada através da análise da estrutura fina e hiperfina do espectro. Cada aduto de spin (ex: DMPO-OH, DMPO-H) apresenta um padrão de desdobramento característico, definido pelas suas constantes de acoplamento hiperfino (a_N , a_H , etc.). Dada a complexidade do meio reacional do plasma, onde múltiplos radicais são gerados simultaneamente, os espectros experimentais frequentemente apresentam sobreposição de sinais. Portanto, o uso de softwares de simulação espectral é mandatório para deconvoluir os sinais, permitindo a identificação e a quantificação relativa das espécies reativas presentes na interface plasma-líquido.

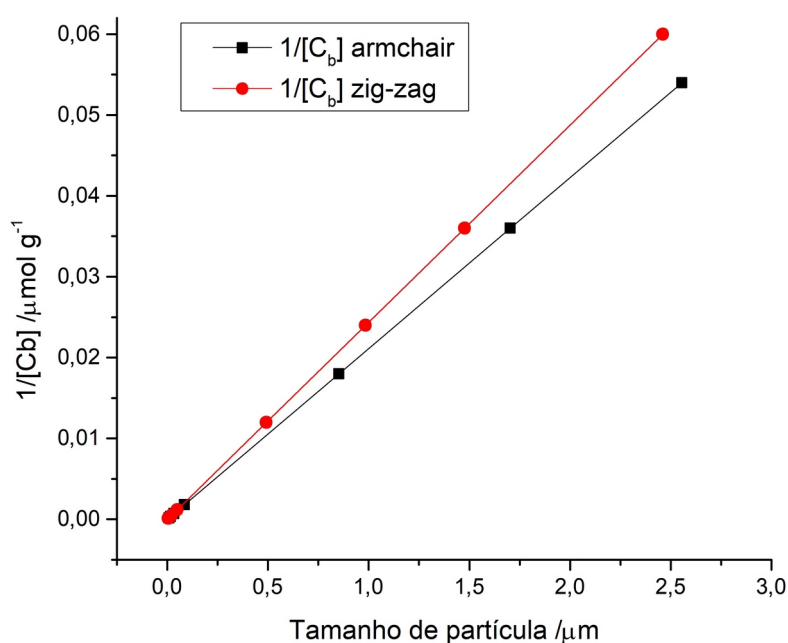
2.5.9 Número de carbonos a partir do tamanho de partícula

Usando matemática de redes hexagonais, é possível relacionar o tamanho de partícula de um fragmento de grafeno idealizado de formato hexagonal. A dedução está na

seção de resultados e discussão, e aqui será apresentado apenas a idéia geral, que relaciona concentração de carbonos na borda, $[C_b]$, com tamanho de partícula em microns.

Usando a matemática de retículos hexagonais, a contagem de vértices fornece o número de átomos de Carbono, e ao combinar este número com o comprimento de ligação C-C derivada da cristalografia de raios X, é possível estabelecer número de átomos por área do fragmento de grafeno de tamanho determinado. Ao considerar um fragmento hexagonal, é possível conhecer facilmente o número de átomos da borda com argumentos matemáticos. Dividindo o número de carbonos da borda, pelo total do fragmento de tamanho de partícula determinado, é possível traçar um gráfico igual ao da Figura 16. Este gráfico fica na forma linear ao usar o inverso da concentração de carbonos da borda. Este gráfico é semelhante à relação entre área superficial e volume e as conclusões são as mesmas. Para fragmentos menores de grafeno, a proporção de átomos da borda aumenta de maneira cada vez mais dramática.

Figura 16: Gráfico relacionando o inverso da concentração de átomos na borda para tamanho de partícula do grafeno.



Fonte: Autor.

3 Objetivos

3.1 Objetivo geral

Desenvolver e validar uma metodologia de funcionalização química de grafeno via plasma frio em pressão atmosférica na presença de solução aquosa de tiocianato de potássio (KSCN), visando a incorporação controlada de grupos sulfurados para a aplicação no desenvolvimento de sensores eletroquímicos.

3.2 Objetivos específicos

- Estabelecer os parâmetros operacionais do reator de plasma em pressão atmosférica que permitam a interação estável com a interface líquida, superando a hidrofobicidade inicial do grafeno.
- Promover a funcionalização da superfície do grafeno através da geração de espécies reativas de enxofre provenientes da dissociação do KSCN pelo plasma.
- Caracterizar as modificações estruturais e químicas do material obtido, utilizando técnicas espectroscópicas (XPS, FTIR, Raman) para confirmar a inserção de grupos tiol, tiofeno e sulfônicos e estudar a densidade de defeitos.
- Avaliar a estabilidade coloidal do grafeno funcionalizado em meio aquoso e o seu comportamento eletroquímico.
- Aplicar o nanomaterial desenvolvido na modificação de eletrodos de ouro para a detecção voltimétrica de compostos orgânicos (como Bisfenol-A e TBHQ), comparando o desempenho com o grafeno não tratado.

4 Desenvolvimento

4.1 Materiais

4.1.1 Reagentes utilizados

Grafeno comercial marca 2DM® XP, cedido para o departamento pela 2DM®.

Gás Argônio 99.9%. Marca: Air liquide.

Água deionizada 18 MΩ. Marca do deionizador: Quimis.

Tiocianato de potássio (KSCN) P.A. Marca: Nuclear.

Etanol absoluto P.A. Marca: Nuclear.

5,5-Dimetil-1-pirrolina N-óxido (DMPO) P. A. Marca: Cayman chemical.

Ácido (5,5'-ditiobis(2-nitrobenzoico)) (DTNB, reagente de Ellmann) P.A. Marca: Sigma Aldrich.

Tris (hidroximetil) aminometano hidrocloreto (Tris.HCl) P.A.: Nuclear.

Dodecil Sulfato de Sódio (SDS) P.A. Marca: Nuclear.

Etilenodimetiltetraamina (EDTA) P.A. Marca: Nuclear.

Cisteína P.A. Marca: Nuclear.

Obs: Todos os reagentes grau P.A., indicando acima de 99% de pureza.

4.1.2 Equipamentos utilizados

Variador de tensão 0 – 240 V Marca: Sociedade Técnica Paulista S.A.

Transformador de alta tensão 17 kV marca Neonena.

Banho termostatzado com refrigeração Marca: Micro Química.

Espectrômetro UV-Vis-IR marca Ocean Optics OES HR+C3302, equipado com fibra óptica para amostragem e lente colimadora.

Reator encamisado de vidro com tampa de teflon.

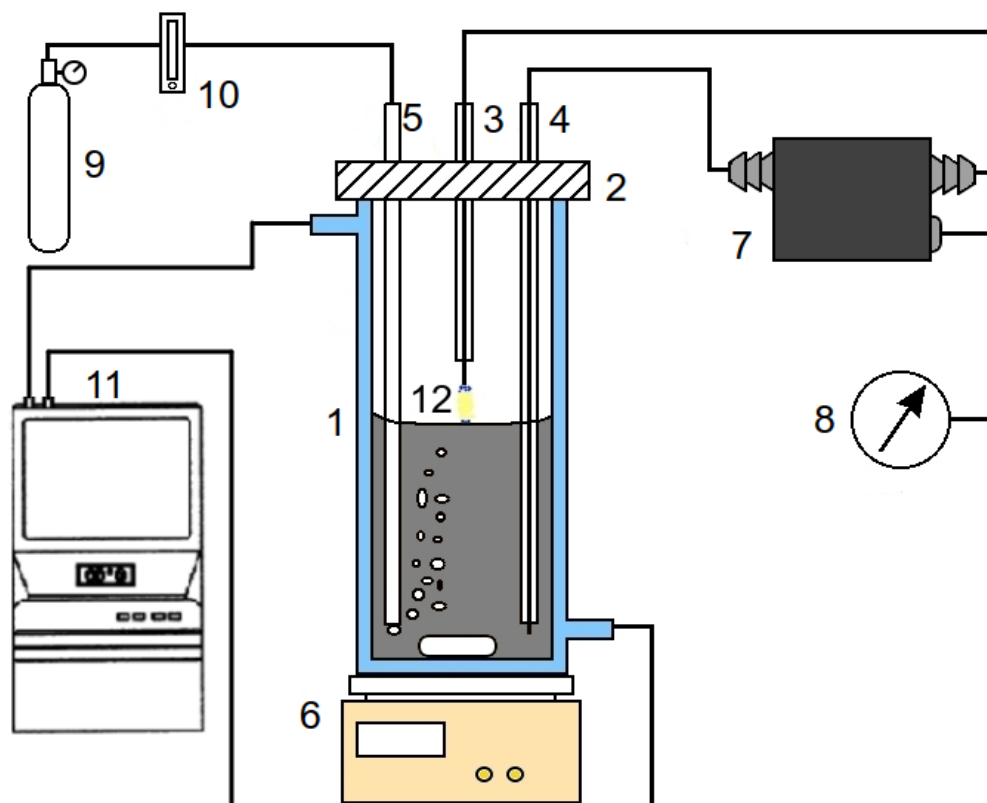
Medidor de potencial zeta Zetasizer Nano (Malvern Instruments, UK).

Aparelho Raman Anton Paar Cora 5200 Raman.

4.1.3 Reator de plasma frio e tratamento

O reator utilizado neste trabalho está esquematizado na figura 17. Outros trabalhos do grupo usando reatores semelhantes incluem [53,90–92].

Figura 17: Diagrama do reator de plasma frio utilizado para modificação de grafeno.



Fonte: Autor.

O reator é composto por: (1) um frasco cilíndrico de 200 mL com camisa d'água, sob o qual é colocada (2) uma tampa de teflon bem ajustada, na qual havia aberturas para (3) o eletrodo de alta tensão, que fica acima da solução, (4) o eletrodo neutro, que fica em contato com a solução e completa o circuito elétrico, (5) a entrada de injeção de gás, e finalmente, uma pequena abertura para equalizar a pressão. O frasco é colocado sobre (6) um agitador magnético digital para agitação. A fonte elétrica (7) é um transformador de neon de 220 V para 17 kV, cujos terminais são conectados aos dois eletrodos. O mesmo é ligado em um variac para controle da energia aplicada (8). O gás argônio parte de um cilindro (9), conectado em um regulador de fluxo (10) ajustado para 0,1 L/min. O gás é injetado na solução através de um tubo de vidro (5). Finalmente, um banho termostático circulante (11) é usado para regular a temperatura do reator. A descarga de plasma (12) gera espécies químicas ativas que reagem para funcionalizar o grafeno.

4.2 Metodologia de tratamento por plasma frio

A modificação foi aplicada da seguinte maneira. Foram adicionados dentro do frasco 100 ml de solução de KSCN 5 g L⁻¹ e 1 g de grafeno, com a agitação em 300 rpm. Após, a tampa foi fechada e o gás argônio circulou por 5 minutos para purgar a atmosfera de ar. Após, a fonte elétrica foi acionada e ajustada para 170 V. O sistema foi exposto ao plasma por 60 minutos. Após o tratamento, a suspensão foi adicionada em tubos Falcon e aplicado 3 vezes um ciclo de centrifugação, drenagem de sobrenadante, lavagem com água deionizada e agitação. Após 3 ciclos, o material foi agitado com etanol absoluto e deixado secar a 50°C por 20h.

As condições padrão para o tratamento são apresentadas a seguir na tabela 3.

Tabela 3: Valores padrão para as variáveis do reator de plasma

Variável	Valor
Tempo de tratamento	60 min
Voltagem aplicada	13,1 kV
Gap de descarga	5 mm
Fluxo de argônio	0,1 L min ⁻¹
Massa inicial grafeno	1 g
Concentração inicial KSCN	5 g L ⁻¹
Volume de solução	100 mL
Temperatura da solução	25 °C

Fonte: Autor.

Para estudar os radicais, o sistema de plasma frio foi montado próximo ao aparelho de EPR e foram feitos dois experimentos cinéticos, usando o plasma nas mesmas condições que no tratamento do grafeno, um com DMPO em água deionizada e outro com DMPO na solução de KSCN 5 g L⁻¹.

As amostras foram codificadas seguindo o esquema a seguir:

- Prístina: Grafeno retirado diretamente do frasco, aparecendo como tempo -1 h.
- Controle experimental: Foram aplicados todos os procedimentos durante uma hora, mas com o plasma desligado sendo o tempo 0 h.
- Graf-SCN-*t*h: Exposição ao plasma durante $t = 1$ h, 1,5 h, 2 h e 3 h, com solução 5 g L⁻¹ de KSCN.

4.3 Técnicas instrumentais e analíticas

4.3.1 Técnica de Ellmann para quantificação de grupos funcionais tiol

Esta técnica envolve o uso do DTNB (5,5'-ditiobis-(ácido 2-nitrobenzóico)), um dissulfeto que reage seletivamente com grupos tiol (R-SH) pela reação de troca de dissulfeto, formando um produto que absorve em 412 nm, o ácido 5-tio-2-nitrobenzóico [76].

O tampão TES foi preparado dissolvendo 3% SDS, 25 mmol L⁻¹ de Tris.Cl, e 1 mmol L⁻¹ de EDTA em água deionizada. Em seguida o pH foi ajustado para 7,5, e a solução foi desgaseificada a vácuo.

A solução de reagente de Ellmann foi preparada com tampão TES, contendo 50 mM de Tris.Cl em pH 8 e 2 mM de DTNB. A curva de calibração foi feita usando soluções de cisteína em tampão TES, de 0 a 100 uM.

Para medir a quantidade de grupos tiol em grafeno, foi pesado aproximadamente 150 mg do material em um tubo de centrífuga, e adicionados 150 uL de reagente de Ellmann e 2850 uL de tampão TES. O material foi agitado manualmente durante 20 minutos, centrifugado, e o sobrenadante analisado no UV-Vis em 412 nm. A absorvância foi comparada com a curva de calibração feita com cisteína [76].

A concentração obtida foi transformada em quantidade de mols e em seguida dividida pela massa da amostra, fornecendo mols de tiol por g de material. Também foi calculada a % atômica do enxofre tiol para comparação com os dados de XPS.

4.3.2 Ensaio de EPR com DMPO

Para a realização dos experimentos, foi montado o reator em proximidade do instrumento e foram feitos dois ensaios. No primeiro, foram adicionados 100 mL de água deionizada e 100 microlitros de solução de DMPO, e no segundo, 100 mL de solução de KSCN 5 g L⁻¹ e 100 microlitros de solução de DMPO, ambos na ausência de grafeno.

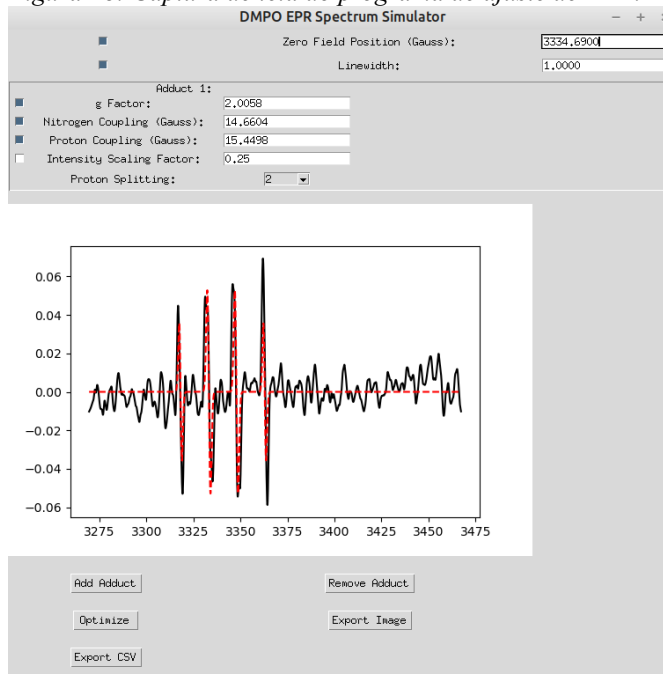
Foi seguido o procedimento padrão com todas as constantes fixas nos valores da Tabela 3 para manter consistência experimental. Foram coletadas amostras em determinados períodos de tempo, que foram adicionadas em tubos de quartzo finos. Os mesmos foram inseridos dentro do equipamento, onde são girados por um jato de ar e o espectro EPR coletado variando o campo magnético e mantendo a frequência RF constante.

Estes experimentos foram realizados com o objetivo de capturar os radicais produzidos pelo plasma usando o agente fixador de radicais DMPO. O mesmo reage com um radical, formando um aduto radical estável que pode ser analisado por EPR. O sinal do elétron desemparelhado interage com o Nitrogênio e Hidrogênio alfa do aduto formado, sofrendo dois desdobramentos [89].

Cada aduto com DMPO possui sua própria identidade, sendo identificáveis pelos valores de desdobramento, a_H e a_N , sendo possível identificar os radicais presentes no sistema reacional [89]. Os espectros são modelados usando as constantes de desdobramento do sinal do elétron desemparelhado no aduto DMPO-Radical. Devido à estrutura eletrônica, o radical é desdobrado pelo nitrogênio e próton do DMPO, fornecendo valores distintos de a_H e a_N ,

fornecendo um meio de identificar radicais. Neste trabalho, foi usado um programa python que gera as formas de onda correspondentes ao padrão de desdobramento e constantes a_H e a_N , centro e baseline (Fig. 18).

Figura 18: Captura de tela do programa de ajuste de EPR.



Fonte: Autor.

4.3.3 ATR-FTIR

Para a realização desta técnica, uma pequena quantidade do material foi adicionada no acessório de ATR, dentro do furo do disco metálico. Em seguida, o parafuso foi usado para pressionar o material contra a lente de diamante, e o espectro foi coletado. Foi usada uma resolução de 1 cm^{-1} e 50 coletas para obter uma boa resolução dos picos.

Foi feita uma comparação entre os espectros do material prístino e do tratado para encontrar bandas que aparecem com o tratamento de plasma, sendo comparados com exemplos da literatura para a correta atribuição dos sinais ao respectivo grupo funcional.

4.3.4 XPS

Para a análise de XPS, as amostras foram encaminhadas para o LRAC na Unicamp e foram coletados os seguintes espectros pelo operador: Varredura, carbono, oxigênio, enxofre, nitrogênio (caso ocorra sinal na varredura).

Para a interpretação dos espectros, foi realizado um ajuste matemático dos sinais, modelando picos individuais usando o modelo Voigt simétrico, no software Origin® 9.0.

No caso do enxofre, cada grupo funcional é composto de dois picos para modelar o acoplamento spin órbita. O pico mais intenso é o $S2p_{3/2}$, e o menos intenso é o $S2p_{1/2}$, com razão de áreas 2:1 e separação de 1.18 eV entre ambos, com o $S2p_{1/2}$ sendo o sinal de maior energia. Neste caso, os grupos funcionais foram modelados pela combinação de duas gaussianas com separação e razão de áreas fixas, usando o método mais moderno disponível [93].

Para a análise de Carbono, o sinal de Carbono sp^2 foi modelado usando um pico Voigt assimétrico e os outros componentes, picos Voigt simétricos, seguindo um novo método de quantificação de carbono em grafeno por XPS [84]. Para calcular a porcentagem de Carbono, é subtraída a área do pico de interações π - π e a soma das outras áreas normaliza o cálculo, obtendo a % atômica de cada estado químico [94].

Os experimentos de XPS foram feitos em duas bateladas. Na primeira, foram enviadas para análise amostras do grafeno prístino e tratado durante uma hora, além de um pedaço de Ouro com o material tratado depositado na sua superfície a partir de uma dispersão em etanol [10,39].

Na segunda batelada, foram enviadas para análise amostras de grafeno tratado com plasma durante os seguintes tempos de exposição: 0 h, 1 h, 1,5 h, 2 h e 3 h. O objetivo deste estudo foi estabelecer a evolução da composição do material ao longo do tratamento de plasma.

4.3.5 Raman

O espectro Raman foi coletado usando um microscópio equipado com o módulo Raman. O operador mediu uma certa quantidade do material e o esmagou usando uma placa de vidro. Em seguida, o laser foi focado em três pontos distintos do material. O comprimento de onda do laser utilizado foi de 514,5 nm.

Em seguida, foi aplicada uma filtragem Savitsky-Golay para reduzir o ruído e foi aplicada uma deconvolução de 3 picos na região de 1000 a 1500 cm^{-1} para modelar os picos D, G e D'.

As razões de intensidade destes picos indicam o grau de desordem do grafeno. Esta análise é útil para acompanhar mudanças na estrutura do grafeno provocadas por impactos de partículas energéticas do plasma, que degradam a estrutura do grafeno e formam um material amorfo próximo ao impacto.

4.3.6 Potencial Zeta

Para esta análise, foram preparadas soluções padronizadas de HCl e NaOH. O material foi adicionado em água e sonificado para dispersão em uma solução contendo uma certa concentração de eletrólito. Em seguida, o aparelho variou o pH da solução contendo o material de aproximadamente 7 até, pH 2 e depois até pH 10, medindo o potencial Zeta do material em vários pontos.

Foram feitas as medidas do potencial Zeta em função do pH para os materiais prístino e tratado durante 1 hora para estudar suas características de dispersão em água.

A estabilidade coloidal e as características de carga superficial dos materiais foram avaliadas por meio de medidas de Potencial Zeta. As análises foram conduzidas em um equipamento Zetasizer Nano (Malvern Instruments, UK), operando a 25 °C. Para o preparo das amostras, uma alíquota da suspensão do nanomaterial foi diluída na proporção de 1:30 (v/v) em água deionizada, visando obter uma dispersão adequada para a leitura ótica. A força iônica do meio foi ajustada pela adição de eletrólito de suporte (NaCl 1,0 mmol L^{-1}), garantindo a condutividade necessária para a mobilidade eletroforética.

O perfil de carga superficial em função do pH foi obtido através de uma titulação automática assistida pelo titulador acoplado ao equipamento (MPT-2 Autotitrator). O pH inicial da dispersão (aproximadamente neutro) foi ajustado dinamicamente para a faixa ácida (até pH 2,0) e básica (até pH 10,0) utilizando soluções padronizadas de HCl (0,1 e 1,0 mol L⁻¹) e NaOH (0,1 e 1,0 mol L⁻¹), respectivamente.

Os valores de potencial zeta foram calculados a partir da mobilidade eletroforética medida, aplicando-se a aproximação de Helmholtz-Smoluchowski, adequada para partículas dispersas em meio aquoso com dupla camada elétrica fina ($k_a \gg 1$). Todas as medidas foram realizadas em triplicata para assegurar a reprodutibilidade dos dados, comparando-se o grafeno prístino e o material funcionalizado via plasma (1 hora de tratamento) para evidenciar as alterações nas propriedades interfaciais.

4.3.7 Termogravimetria

O material foi adicionado na câmara e foi usado um fluxo de N₂ de 50 mL min⁻¹. A massa do material foi acompanhada enquanto o material foi aquecido de 21 graus até 1000 graus ao longo de 1:40 h.

Em seguida, a curva de gravimetria diferencial foi plotada, fornecendo dados de porcentagem de perda por grau de aquecimento em função da temperatura. Este gráfico pode ser modelado com curvas gaussianas, fornecendo informações sobre picos de perda de massa que indicam certas reações termoquímicas ocorrendo, como perda de água, CO₂ e de enxofre da estrutura.

4.3.8 Espectroscopia de emissão óptica (OES)

Para as medidas de OES, o reator de vidro foi substituído por um tubo de quartzo, transparente à radiação ultravioleta. A coleta da emissão luminosa foi realizada através de uma fibra óptica acoplada a uma lente colimadora, fixada perpendicularmente à parede externa do reator e alinhada com a interface gás-líquido.

O procedimento de aquisição consistiu na coleta de três espectros independentes para cada condição experimental. O tratamento dos dados foi realizado calculando-se o espectro médio das triplicatas, seguido pela normalização da intensidade, onde a amplitude do sinal foi dividida pelo respectivo tempo de integração. Este procedimento permitiu a obtenção de valores em contagens por segundo (cps), possibilitando a comparação direta entre amostras.

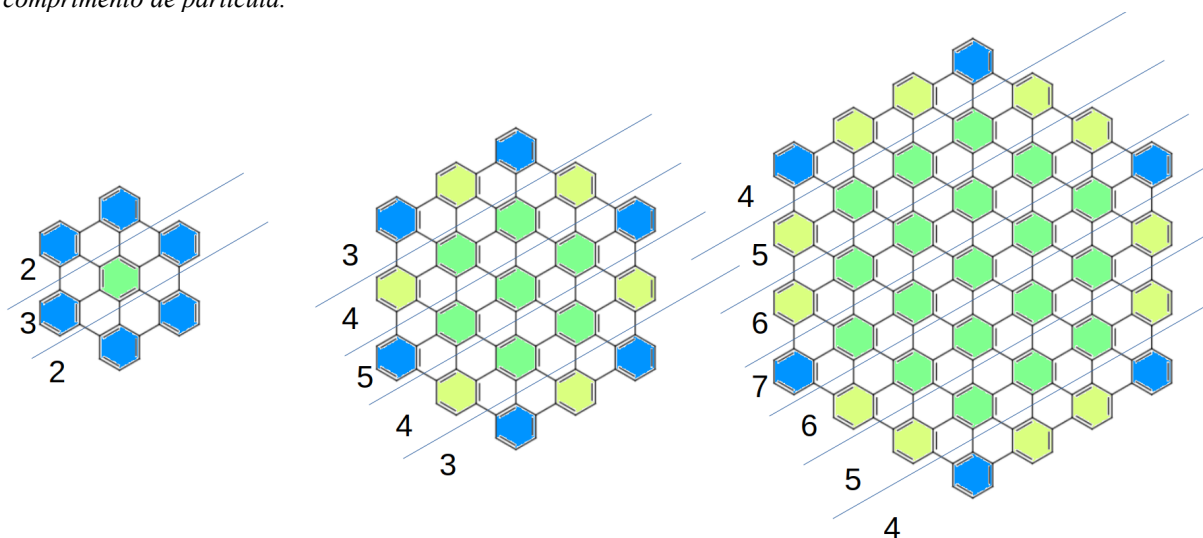
4.4 Resultados e discussão

4.4.1 Modelo de cristal de grafeno ideal

Esta seção é dedicada a um desenvolvimento teórico de um cristal de grafeno hexagonal, com borda *armchair* ou *zig-zag* e tamanho de partícula L_p .

No caso da borda *armchair*, é apresentada a série, da esquerda para a direita, de cristais de grafeno *armchair* com $n = 2, 3$ e 4 , sendo n o número de hexágonos de uma das seis arestas do cristal. Na figura 19, cada cristal de grafeno foi separado em linhas em um determinado eixo cristalográfico para facilitar a contagem de anéis benzenoides e átomos de carbono.

Figura 19: Fragmentos de grafeno hexagonais com bordas *armchair* e $n = 2, 3$ e 4 da esquerda para a direita. Os hexágonos pintados são anéis benzenóides. Os anéis azuis contribuem com 3 átomos para a borda, enquanto que os amarelos contribuem com 2. Os verdes são internos. As linhas representam o esquema usado para somar o número total de anéis benzenóides, usado para deduzir o total de átomos de carbono, átomos da borda e comprimento de partícula.



Fonte: Autor.

O grafeno *armchair* é formado por anéis benzenoides (coloridos na fig. 19) ligados entre si por ligações simples. Neste caso, para calcular o número total de átomos de carbono, basta contar o número total de anéis benzenoides e multiplicar por 6, já que o esquema de linhas passa apenas por ligações e não deixa nenhum átomo de carbono de fora.

Considerando a diagonal principal do cristal como d , sendo o eixo de maior comprimento, e tomando o mesmo como origem, as linhas adjacentes terão 1 anel a menos cada, as próximas 1 a menos, e assim sucessivamente até a última linha ter n anéis, que foi definido como o comprimento da aresta, formando um cristal de grafeno hexagonal com bordas *armchair*. O número de anéis benzenoides para cada os 5 primeiros n é:

- $n = 1$: 1 (benzeno)
- $n = 2$: $2 + 3 + 2 = 2*(2) + 3 = 7$
- $n = 3$: $3 + 4 + 5 + 4 + 3 = 2*(3+4) + 5 = 19$
- $n = 4$: $4 + 5 + 6 + 7 + 6 + 5 + 4 = 2*(4+5+6) + 7 = 37$
- $n = 5$: $5 + 6 + 7 + 8 + 9 + 8 + 7 + 6 + 5 = 2*(5+6+7+8) + 9 = 61$

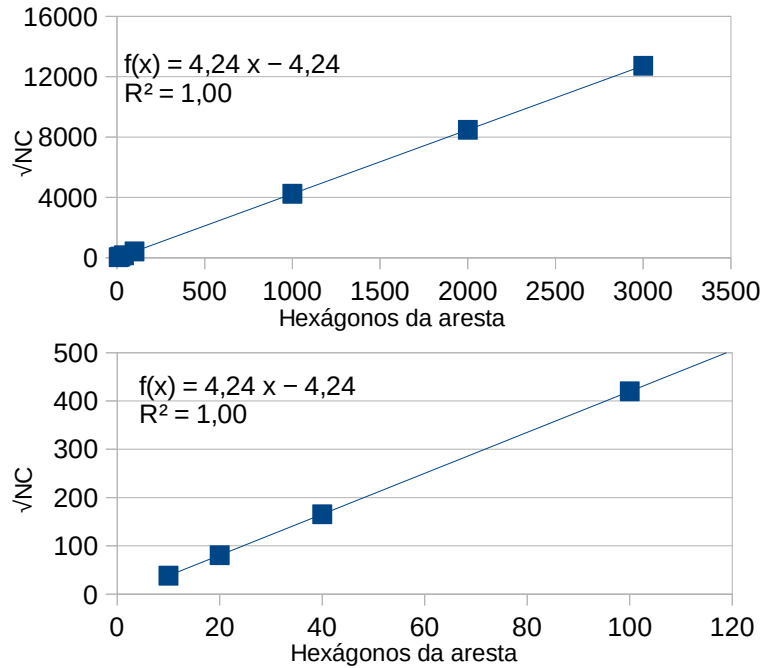
A lógica somatória começa a se revelar, sendo baseada em n . O número de anéis benzenoides, N_{bz} , de um grafeno *armchair* com n anéis de aresta é:

$$N_{bz} = \left(\sum_n^{2n-2} 2n \right) + 2n - 1$$

Logo, o número de carbonos no fragmento será $6 N_{bz}$.

Ao aplicar os somatórios manualmente para diversos n , é possível traçar uma equação que fornece o número exato de carbonos, N_c . Como o material é 2D, é usada a raiz quadrada de N_c em função de n , obtendo uma reta. A figura 20 contém o resultado, demonstrando a relação linear entre a raiz quadrada de N_c e o n , o que indica que número de carbonos aumenta com o quadrado da dimensão do cristal, sendo característico de um material 2D.

Figura 20: Relação entre raiz quadrada de N_c e L_p para o cristal de grafeno *armchair*, demonstrando dependência linear típica de um material 2D.



Fonte: Autor.

Elevando a equação de reta obtida ao quadrado, é obtida a expressão exata para o número de carbonos:

$$N_c = 18n^2 - 36n + 18$$

A diagonal principal d de um cristal de aresta n contém $2n-1$ anéis benzenoides, e para fins de tamanho de partículas L_p , é o maior comprimento do fragmento.

Para relacionar a diagonal principal ao comprimento de ligação C-C do grafeno, d_{C-C} , é usada a trigonometria para demonstrar que o comprimento do anel benzênico no eixo da diagonal principal é $2d_{C-C}$. Os anéis que compõem a diagonal principal são ligados por ligações simples, sendo que o número de ligações fica em $2n-2$.

Ao somar :

- $n = 1: d = 2c_{c-c} = (1 * 2 + 0) * d_{c-c}$
- $n = 2: d = 8c_{c-c} = (3 * 2 + 2) * d_{c-c}$
- $n = 3: d = 14c_{c-c} = (5 * 2 + 4) * d_{c-c}$
- $n = 4: d = 20c_{c-c} = (7 * 2 + 6) * d_{c-c}$
- $n = 5: d = 26c_{c-c} = (9 * 2 + 8) * d_{c-c}$

Logo, a lógica somatória leva à fórmula:

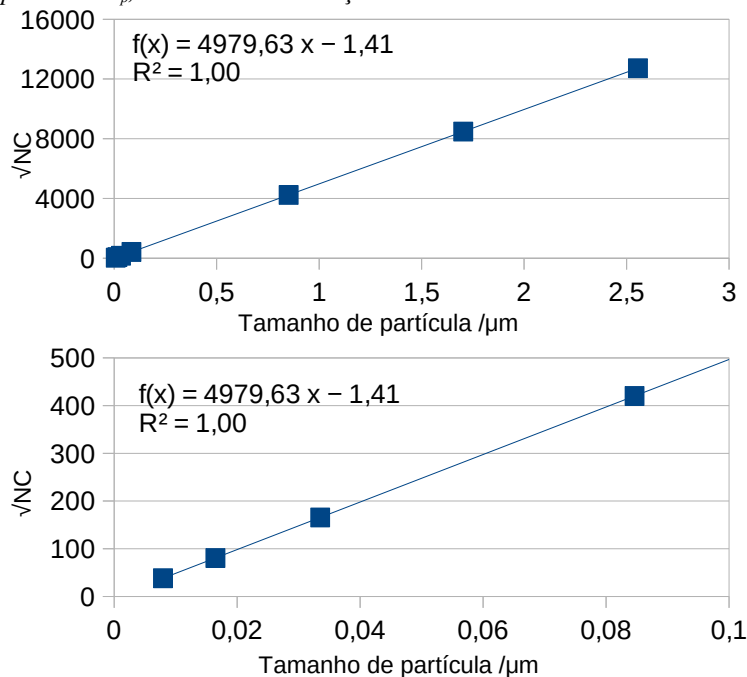
$$d(n) = [(2n-1)*2 + (2n-2)] * d_{c-c}$$

$$d(n) = [4n-2+2n-2] * d_{c-c}$$

$$d_{part} = (6n-4) * d_{c-c}$$

Agora, temos como relacionar o número de carbonos total ao tamanho de partícula, que combinado com o resultado anterior, fornece o gráfico linear de $(N_C)^{1/2}$ e tamanho de partícula L_p (Fig. 21).

Figura 21: Gráfico relacionando a raiz de N_C com o tamanho de partícula L_p , demonstrando relação linear.



Fonte: Autor.

Ao avaliar a equação obtida com o tamanho de partícula e elevando o resultado ao quadrado, é obtida uma quantidade relativamente exata de carbonos.

O ingrediente final para o número de carbonos na borda é subtrair o número de carbonos internos do fragmento para obter somente os externos. No caso do grafeno *armchair*, a sua geometria facilita a contagem dos átomos da borda sem uso de aproximações. Na figura 19, os hexágonos dos vértices são azuis e contam 3 átomos da borda. Já os hexágonos amarelos contam 2 átomos para a borda. Agora vamos extrapolar a lógica:

- $n = 1: 6 = 6 * 3 - 12 = 6 * 3 + 12 * -1 = 6 * (\frac{1}{2} + 2 * -1)$
- $n = 2: 18 = 6 * 3 + 0 = 6 * 3 + 12 * 0 = 6 * (\frac{1}{2} + 2 * 0),$
- $n = 3: 30 = 18 + 12 = 6 * 3 + 12 * 1 = 6 * (\frac{1}{2} + 2 * 1),$

- $n = 4$: $42 = 18 + 12 + 12 = 6 * 3 + 12 * 2 = 6 * (\frac{1}{2} + 2*2)$,
- $n = 5$: $54 = 18 + 12 + 12 + 12 = 6 * 3 + 12 * 3 = 6 * (\frac{1}{2} + 2*3)$

A lógica somatória leva à seguinte fórmula para o número de carbonos da borda:

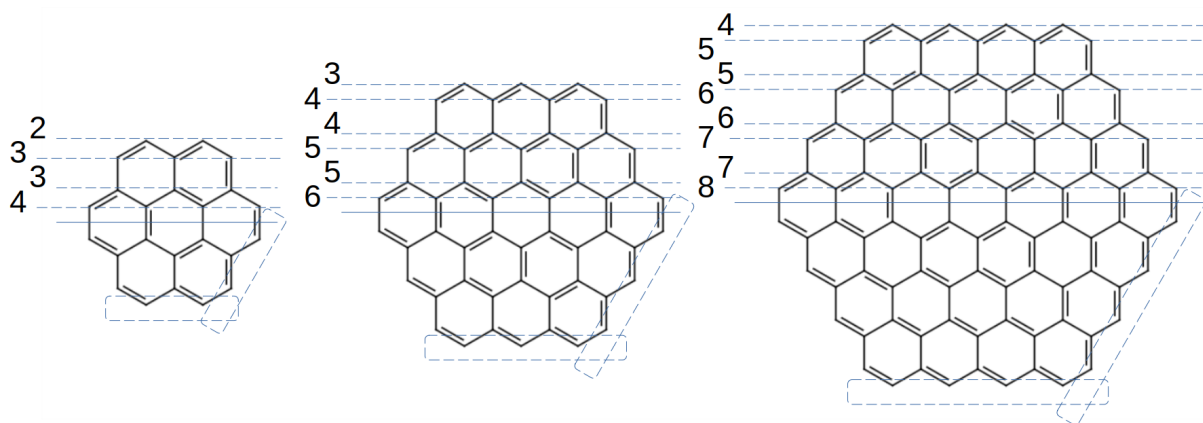
$$n_{\text{Cbrd}} = 6 * (\frac{1}{2} + 2*(n-2))$$

$$n_{\text{Cbrd}} = 3 + 12n - 24$$

$$n_{\text{Cbrd}} = 12n - 21$$

Agora deduzindo o grafeno zig-zag, neste caso não é possível usar a contagem de anéis benzenoides. O ideal é traçar um eixo de simetria ao longo de dois vértices opostos (Fig. 22).

Figura 22: Fragmentos de grafeno hexagonais com bordas zigzag. As linhas horizontais pontilhadas representam o número de carbonos, a linha horizontal sólida, o eixo de simetria. Cada aresta contém n átomos na borda, destacados em um retângulo pontilhado.



Fonte: Autor.

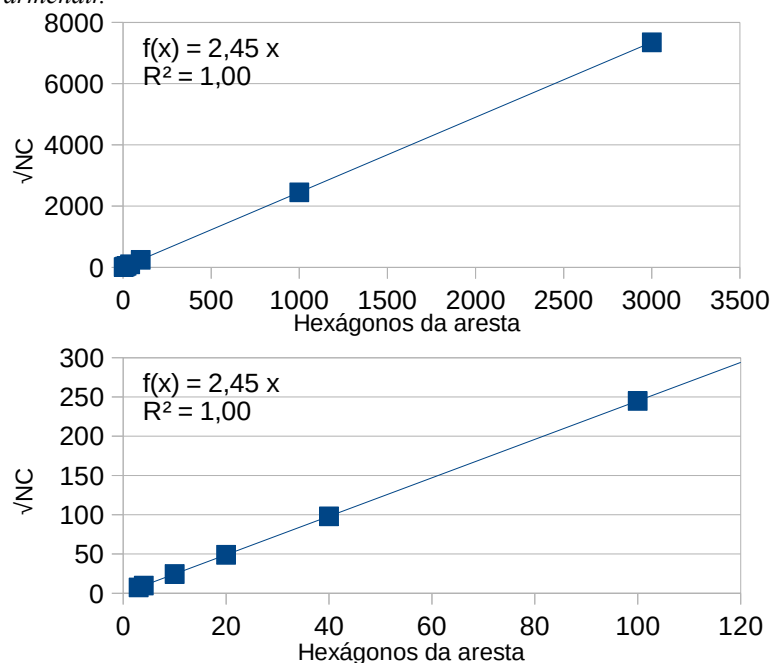
Ao se observar atentamente a estrutura, é possível notar que os átomos de carbono se organizam em linhas. Primeiro, é traçado um eixo de simetria no meio do cristal, no eixo maior que se encontra entre vértices opostos, tendo comprimento de $2n$, sendo também d . As duas próximas linhas terão $2n - 1$ átomos, e as duas próximas terão $2n - 2$, até chegar na última, com n . Devido ao eixo de simetria, esta contagem é multiplicada por 2.

O somatório obtido é o seguinte:

$$N_C = 2 * \left[\left(\sum_{n+1}^{2n-1} 2n \right) + 2n + n \right]$$

Usando o mesmo procedimento da seção anterior, é obtido o número exato de carbonos para cada n (Fig. 23).

Figura 23: Relação entre a raiz quadrada de N_c e n para o grafeno armchair.



Fonte: Autor.

Ao elevar a equação obtida ao quadrado, é obtido exatamente o número 6. A equação final fica, então:

$$N_C = 6n^2$$

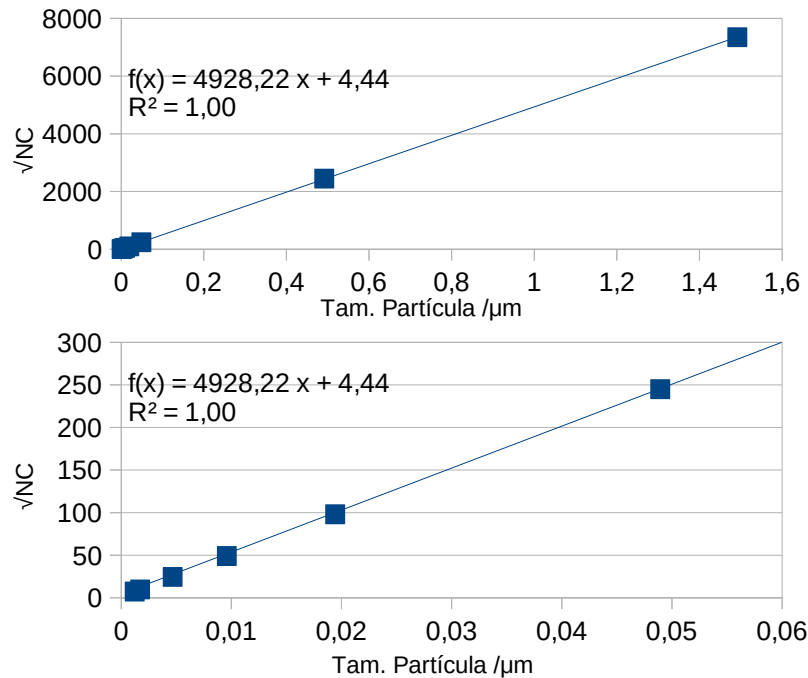
Para o comprimento de partícula, ao longo do eixo de simetria há $2n - 1$ hexágonos. O comprimento lateral dos hexágonos é $\sqrt{3} \cdot d_{C-C}$.

Logo, o tamanho de partícula é:

$$d_{part} = \sqrt{3} \cdot d_{C-C} \cdot n$$

Assim, é possível relacionar o tamanho de partícula com o número de carbonos.

Figura 24: Relação entre raiz quadrada de N_c e L_p para o cristal de grafeno zigzag, demonstrando dependência linear típica de um material 2D.



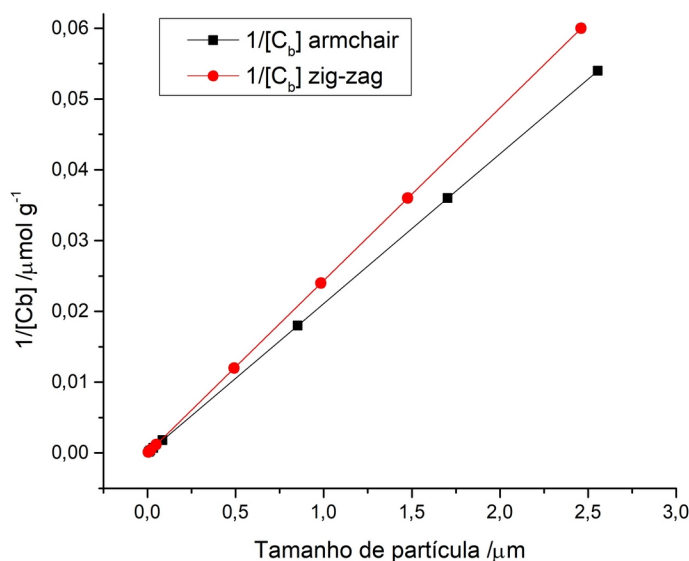
Fonte: Autor.

A equação obtida é próxima da obtida para grafeno *armchair* mas não igual, indicando que tipos diferentes de bordas possuem diferentes concentrações de átomos.

O número de átomos da borda é facilmente deduzido como $6n$ por argumento geométrico, já que cada hexágono da aresta expõe um átomo na borda, há $6n$ átomos de C nas seis arestas. Na figura 22, os átomos das bordas são destacados num retângulo pontilhado.

Usando as deduções para ambos tipos de bordas para relacionar a concentração de átomos de borda por massa de grafeno, $[C_b]$, é observado que o valor $1/[C_b]$ cresce linearmente com o tamanho de partícula, sendo possível obter expressões para $1/[C_b]$ em função de L_p (Fig. 25).

Figura 25: Relação entre concentração de átomos na borda e tamanho de partícula. A relação linear entre $1/[C_b]$ e L_p indica que quanto menor o tamanho de partícula, maior a concentração.



Fonte: Autor.

É esperado que o formato das partículas afete o valor de $[C_b]$. Pode ser usado o conceito de fator de aspecto para estender o cálculo de partículas hexagonais para outros formatos. Este valor denota o quão distante a forma é de um círculo. Por exemplo, uma partícula hexagonal terá um fator de aspecto menor que o de uma partícula irregular, ou seja, para o mesmo tamanho de partícula, a irregular apresentará maior quantidade de átomos na borda. O menor fator de aspecto possível para partículas 2D é o círculo, sendo um pouco menor que o do hexágono, que já se aproxima de um círculo.

É de se notar o efeito pronunciado do tamanho de partícula nas bordas, sendo uma versão 2D do mesmo fenômeno de área superficial específica aumentando abruptamente para pequenos volumes de partícula. Grafeno com tamanho de partícula inferior a 100 nm apresenta um aumento brusco na quantidade de átomos de borda por grama, chegando na escala de milimols por grama.

O modelo desenvolvido para relacionar tamanho de partícula L_p com a concentração de átomos da borda $[C_b]$ pode ser usado também para obter o número de defeitos pontuais por cristal e consequentemente, a concentração de defeitos por grama.

Para isto, devemos considerar um cristal de grafeno hexagonal com comprimento de partícula L_p . A distância média entre defeitos foi definida previamente em função da razão I_D/I_G e comprimento de onda do laser λ , sendo L_d .

Para isto, será considerada a área total do cristal do grafeno, que é L_p^2 . Em seguida, são considerados dois defeitos pontuais separados por uma distância L_d . Em torno de cada um, é estabelecida uma área de controle hexagonal. Assim, cada defeito está separado de outros 6 defeitos por uma distância L_d . A área de controle é L_d^2 . Ao dividir a área do cristal pela área de controle do defeito, é obtido o número de defeitos em um cristal.

$$N_d = L_p^2 / L_d^2$$

O número de defeitos tem relação linear com o número de carbonos, então não é afetado pelo tamanho do cristal. Isto é em contraste com a concentração de átomos de borda, que tem um efeito pronunciado com tamanho de partícula, principalmente abaixo de 100 nm.

Para obter a concentração de defeitos $[D]$, é necessário usar o número de cristais de tamanho L_p por grama, que é obtido das equações desenvolvidas anteriormente.

A seguir, uma tabela relacionando tamanho de partícula, I_D/I_G e concentração de carbonos da borda, para um laser de 514,5 nm, mesmo comprimento usado nas medidas realizadas.

Tabela 4: Demonstração do cálculo de concentração de defeitos a partir da razão I_D/I_G do Raman.

L_p /nm	L_d /nm	N_d	N cristais /g ⁻¹	$[D]$ / μ mol g ⁻¹	$[C_b]$ / μ mol g ⁻¹	I_D/I_G
1500	35,5	1784	8,99E+14	2,7	29,0	0,1
1500	25,1	3568	8,99E+14	5,3	29,0	0,2
1500	20,5	5352	8,99E+14	8,0	29,0	0,3
1500	17,8	7136	8,99E+14	10,7	29,0	0,4
1500	15,9	8919	8,99E+14	13,3	29,0	0,5
1500	14,5	10703	8,99E+14	16,0	29,0	0,6
1500	13,4	12487	8,99E+14	18,6	29,0	0,7
1500	12,6	14271	8,99E+14	21,3	29,0	0,8
1500	11,8	16055	8,99E+14	24,0	29,0	0,9
1500	11,2	17839	8,99E+14	26,6	29,0	1
1500	10,7	19623	8,99E+14	29,3	29,0	1,1
1500	10,3	21407	8,99E+14	32,0	29,0	1,2

Nestes modelos simplificados, os defeitos são considerados pontuais, o que é uma boa aproximação para a maioria de tamanhos de partícula de grafeno. Conforme discutido anteriormente, defeitos e bordas são mais reativos, então ao ser funcionalizado, o grafeno será atacado preferencialmente nestes sítios. No caso de átomos da borda, é suposto que os mesmos tendem a reagir com exatamente 1 ligante para manter a nuvem π . Caso o átomo de C seja transformado em sp^3 , o custo energético é maior já que a nuvem π é rompida naquele ponto.

Já para os defeitos pontuais dentro do plano basal, vai depender do tipo de defeito. Conforme discutido na introdução, há vários tipos de defeitos com reatividades diferenciadas. Por serem pontuais, cada defeito será considerado como um átomo reativo.

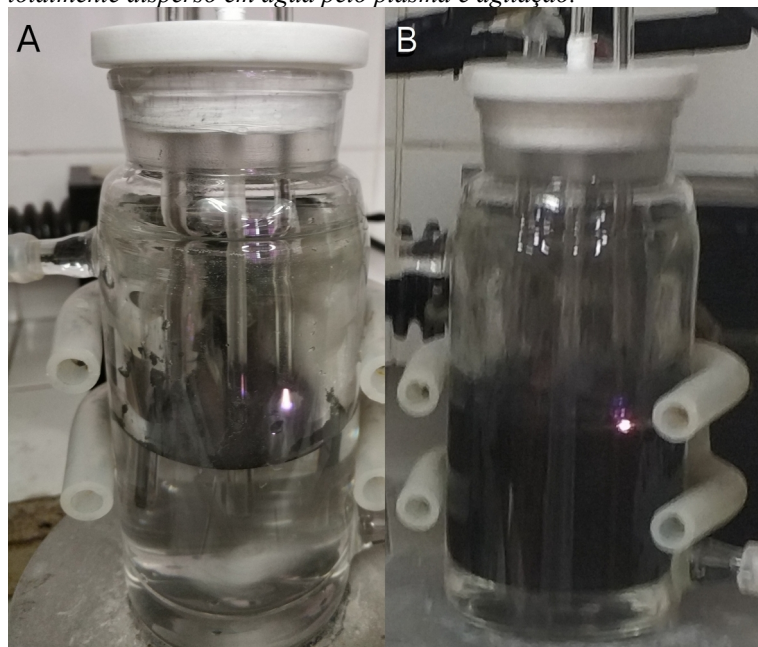
Ao alterar a razão I_D/I_G de 0,1 até 1,2, pode se observar que grafenos altamente ordenados terão a grande maioria da reatividade nas bordas, e mesmo para grafenos relativamente desordenados, aproximadamente metade dos pontos de reação estão na borda.

4.4.2 Caracterização do tratamento de plasma

Durante o tratamento, o grafeno flutuante vai gradualmente sendo dispersado na solução reacional, demorando aproximadamente 15 minutos para dispersar totalmente. O

plasma de argônio formado durante o tratamento mantém uma cor amarela devido à presença de carbono no sistema. A seguir, fotos de antes e depois do tratamento (Fig 26).

Figura 26: Reator no início (A) e final (B) do tratamento. O grafeno é totalmente disperso em água pelo plasma e agitação.

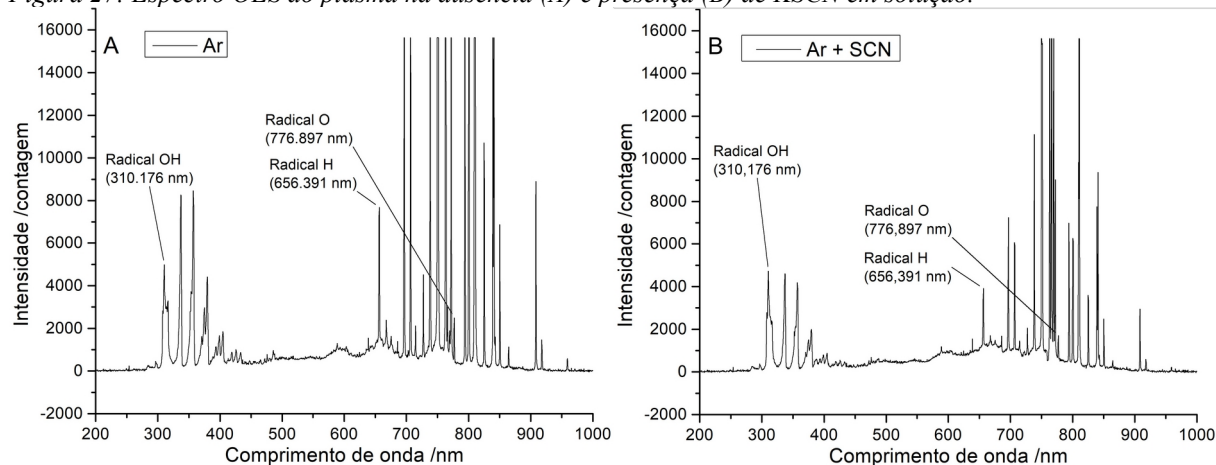


Fonte: Autor.

Após os procedimentos de lavagem e centrifugação, o sobrenadante foi testado com solução de FeCl_3 para presença de tiocianato. A ausência de cor vermelha indica que todo o resíduo de KSCN foi lavado, já que concentrações minúsculas do mesmo fazem a solução ficar vermelho vivo.

A espectroscopia de emissão óptica (OES) permitiu monitorar as espécies excitadas geradas na fase gasosa e na interface com o líquido. A Figura 27 apresenta os espectros obtidos para o plasma de argônio na presença de água deionizada (A) e solução de KSCN (B).

Figura 27: Espectro OES do plasma na ausência (A) e presença (B) de KSCN em solução.



Fonte: Autor.

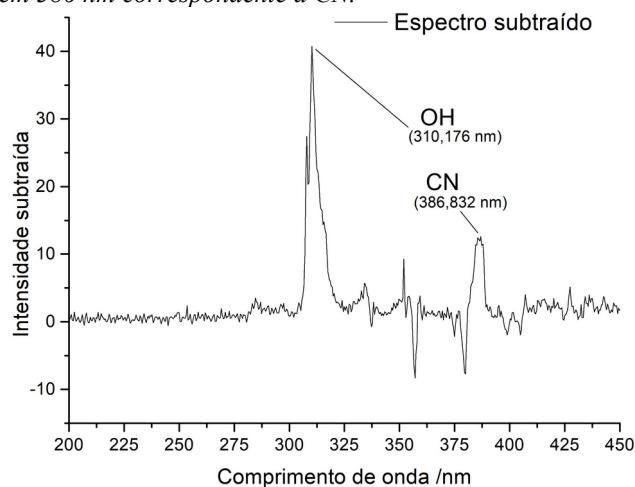
Em ambos os espectros, observa-se a predominância de linhas de emissão atômica do argônio (Ar I) na região do infravermelho próximo (700 – 900 nm), características do gás de arraste utilizado [52]. Adicionalmente, a interação da descarga com a fase líquida é

evidenciada pela presença intensa de bandas do $\cdot$ idroxila na região ultravioleta, com pico principal em 309 nm, além das linhas de emissão atômica de hidrogênio em 656 nm e oxigênio em 777 nm [50]. A presença simultânea dessas espécies confirma a dissociação eficiente das moléculas de água (e vapor d'água na interface) por impacto eletrônico, conforme descrito pela reação: $\text{H}_2\text{O} + \text{e}^- \rightarrow \cdot\text{H} + \cdot\text{OH} + \text{e}^-$, sendo este o mecanismo primário de geração de espécies oxidantes em plasmas em contato com líquidos [50,52,77].

Também são observadas bandas do segundo sistema positivo do nitrogênio na região de 300-400 nm [77]. Embora o reator opere com fluxo de argônio, a detecção de espécies de nitrogênio indica a difusão de ar atmosférico para a zona de descarga ou a presença de microbolhas na solução, um fenômeno comum em reatores abertos à atmosfera.

Ao comparar os espectros na presença e ausência de KSCN, a subtração dos sinais (Figura 28) revelou o surgimento de uma banda em 386 nm, atribuída ao sistema violeta do radical ciano ($\cdot\text{CN}$). A formação desta espécie em fase gasosa sugere a decomposição do íon tiocianato SCN^- na interface, corroborando estudos de radiólise que indicam a formação de $\cdot\text{CN}$ como subproduto da reação entre radicais $\cdot\text{H}$ e o ânion SCN^- em meio ácido ou neutro [63,95].

Figura 28: Subtração dos espectros OES, revelando o sinal em 386 nm correspondente a CN.

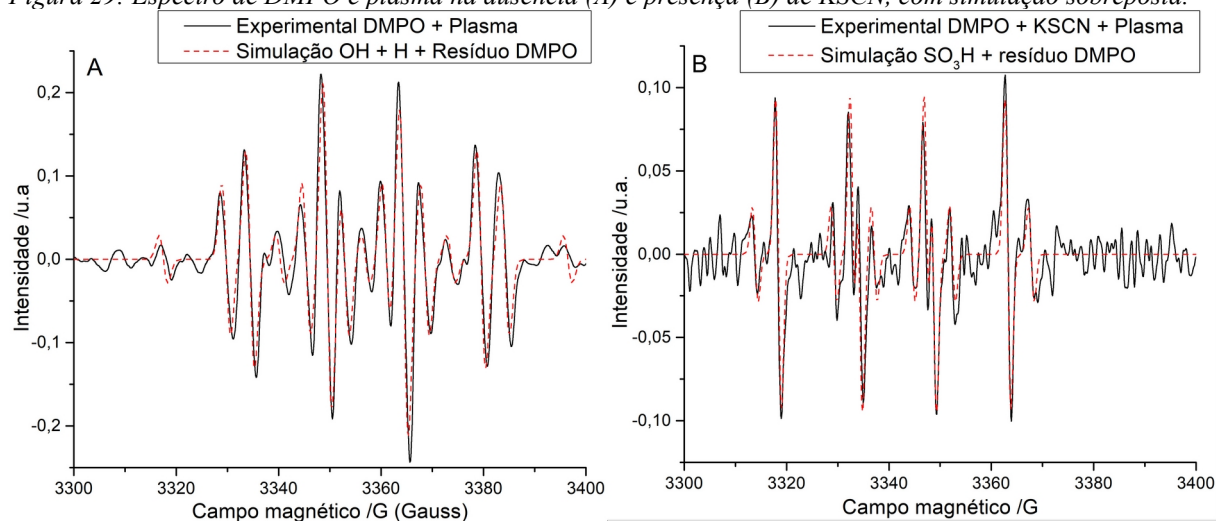


Fonte: Autor.

Os ensaios de EPR foram realizados para identificar os radicais responsáveis pela funcionalização do grafeno. Este tipo de ensaio detecta os radicais presentes em solução, que é a fase na qual o DMPO está presente.

Foram feitos dois experimentos em condições iguais, 100 μL de solução de DMPO em 100 mL de água deionizada pura e solução de KSCN 5 g L^{-1} . Os espectros com simulação sobreposta são apresentados a seguir nas figuras 29 A e B. As constantes de desdobramento obtidas são apresentadas na tabela 5 [89].

Figura 29: Espectro de DMPO e plasma na ausência (A) e presença (B) de KSCN, com simulação sobreposta.



Fonte: Autor.

Tabela 5: Constantes de desdobramento usadas nas simulações dos espectros de EPR.

Experimento	Componente	A_H	A_N
DMPO + Plasma	$\cdot\text{OH}$	15	15
	$\cdot\text{H}$	16,44	22,8
	Degr. DMPO	15,6	23,2
DMPO + KSCN + Plasma	$\cdot\text{SO}_3\text{H}$	14,47	15,99
	Degr. DMPO	15,6	23,2

Fonte: Autor.

Em ambos os espectros aparece uma componente relacionada à degradação de DMPO, com A_H 15,6 e A_N 23,2, provavelmente advinda de dano por bombardeio de elétrons a uma molécula de DMPO, que forma radical e reage com outro DMPO, gerando este sinal. No espectro sem KSCN, foram detectados os radicais $\cdot\text{OH}$ e $\cdot\text{H}$, que são formados pela quebra da água pelo plasma. Isto demonstra que ambos os radicais estão presentes em solução [89].

Na presença de KSCN, os sinais de $\cdot\text{OH}$ e $\cdot\text{H}$ são suprimidos, dando lugar ao espectro característico do radical $\cdot\text{SO}_3\text{H}$. Isto indica que o ânion SCN^- atua como um eficiente sequestrador (*scavenger*) de espécies oxidantes, competindo com o *spin trap* DMPO. A cinética desta competição é governada pela altíssima constante de velocidade da reação entre o radical $\cdot\text{OH}$ e SCN^- é ($k \approx 1,1 \cdot 10^{10} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$) [56], que supera a taxa de reação de captura de $\cdot\text{OH}$ pelo DMPO ($k \approx 3,4 \cdot 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$) [96], favorecendo a oxidação do tiocianato, que é também mais concentrado no meio, levando à produção predominante do produto da oxidação do SCN^- , $\cdot\text{SO}_3\text{H}$ [58,97].

A predominância do sinal de $\cdot\text{SO}_3\text{H}$ sugere que esta espécie é gerada rapidamente via intermediários instáveis (como $\cdot\text{SCN}$ e $\cdot(\text{SCN})_2$) e possui estabilidade suficiente para acumular-se e reagir com o DMPO, formando um aduto de vida longa [59]. A identificação inequívoca desta espécie em solução fornece a base mecanística para os resultados espectroscópicos de superfície, sugerindo que os grupos ácido sulfônico ($\text{R-SO}_3\text{H}$),

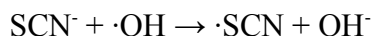
identificados por FTIR no grafeno funcionalizado, provêm do ataque direto desses radicais à rede carbônica [89,98].

Outro componente importante do sistema de plasma é o radical $\cdot\text{H}$, que aparece no espectro na ausência de água. Isso corrobora a presença de $\cdot\text{H}$ na fase aquosa, indicando que o $\cdot\text{H}$ observado na fase gasosa pode ser solubilizado e reagir em ambas as fases. Conforme discutido anteriormente, o $\cdot\text{H}$ reage com SCN^- para gerar $\cdot\text{HSCN}$, que em meio ácido forma H_2S e $\cdot\text{CN}$. O H_2S reage com plasma para formar radical $\cdot\text{SH}$, levando à funcionalização do grafeno com enxofre reduzido [63].

Apesar do sinal no EPR ter sido assignado ao radical $\cdot\text{SO}_3\text{H}$, é possível que ocorra a presença de outros radicais de enxofre minoritários ou efêmeros, como $\cdot\text{SH}$ e $\cdot\text{SCN}$, já que os mesmos possuem constantes de desdobramento próximas com o DMPO como capturador e aparecem nos mecanismos teóricos, dificultando a diferenciação das espécies [89].

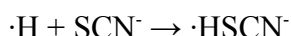
Há possibilidade de sinais fracos de radical $\cdot\text{SCN}$ e $\cdot\text{SH}$ estejam misturados ao do $\cdot\text{SO}_3\text{H}$ devido à proximidade das constantes de acoplamento e ao sinal fraco [99]. Outros agentes capturadores de radicais ou regiões diferentes do espectro EPR não acessíveis no equipamento usado podem diferenciar os sinais [99–101].

Conforme discutido na revisão, este sistema químico com plasma nunca foi reportado, então serão usadas reações com radicais $\cdot\text{OH}$ e $\cdot\text{H}$ que foram estudadas com métodos de radiólise e fotólise. A reação de SCN^- com radical $\cdot\text{OH}$ leva à formação de radical $\cdot\text{SCN}$ através da seguinte reação [56].



Estudos de fenton para degradar SCN^- indicam que o produto final da degradação por radicais OH é o sulfato SO_4^{2-} . Para gerar este íon, é necessário passar pelo radical $\cdot\text{SO}_3\text{H}$, suportando a hipótese que o plasma oxida o SCN^- para formar radicais de enxofre e oxigênio [59].

Já os radicais $\cdot\text{H}$ reagem com SCN^- para formar H_2S , em uma série de reações [63]:



O H_2S é formado junto com radical $\cdot\text{CN}$, que posteriormente é excitado pelo plasma e aparece no OES. Também é possível sentir cheiro de enxofre na atmosfera do reator, demonstrando a formação deste gás. Posteriormente, o H_2S reage com o plasma, formando radical $\cdot\text{SH}$, que pode reagir com o grafeno e levar à formação de grupos tiol C-SH. O uso de plasma com H_2S já foi usado para inserir estes grupos funcionais em grafeno [64,65].

Mediante estas reações, pode se deduzir que as principais espécies de enxofre produzidas no reator e responsáveis por reagir com o grafeno e funcionalizar são $\cdot\text{SH}$, $\cdot\text{SO}_3\text{H}$ e $\cdot\text{SCN}$.

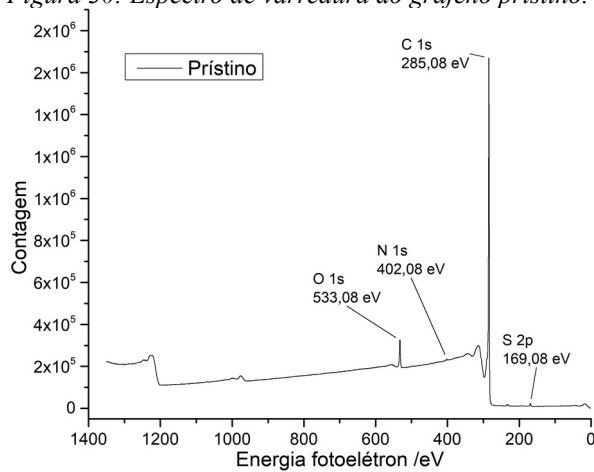
4.4.3 Caracterização do material comercial e controle experimental

O material utilizado é o grafeno comercial, de marca 2DM® XP, que é produzido usando um método *top down* proprietário prometendo alta pureza e grau de ordem, com as seguintes informações na ficha técnica (Anexo A):

- Conteúdo de C > 95%.
- Tamanho de partícula entre 1 e 2 μm .

O espectro de varredura do XPS (Fig. 30) fornece a composição elementar média do material sem modificação, denominado em diante de pristino (Tabela 6).

Figura 30: Espectro de varredura do grafeno pristino. Tabela 6: Composição elementar média do grafeno pristino ($n = 3$ pontos).



($n = 3$ pontos).

Amostra: Grafeno pristino		
% Elemento	Média	Desv. Padrão
Enxofre	0,48	0,03
Carbono	95,13	0,22
Oxigênio	4,14	0,18
Nitrogênio	0,26	0,02

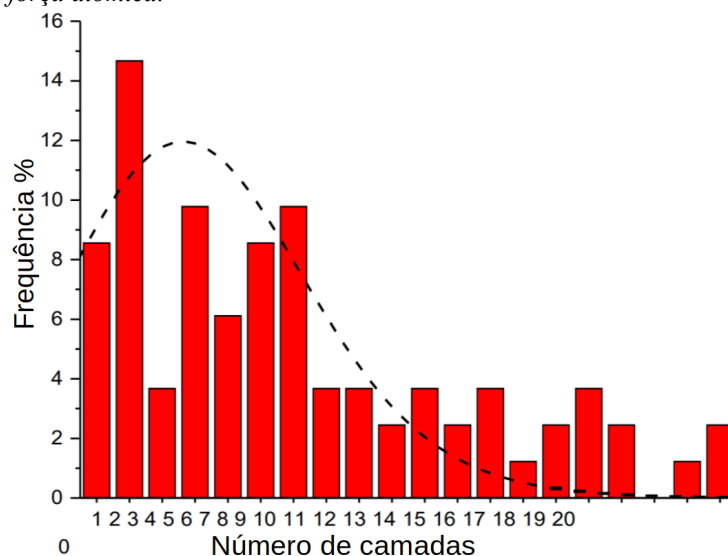
Fonte: Autor.

Fonte: Autor.

O teor de carbono de 95% indica que é uma amostra de alta pureza e grau de oxidação baixo, com traços de enxofre e nitrogênio. O pico de enxofre S2p, ocorre em 169,08 eV, que corresponde à forma oxidada do elemento. O pico de nitrogênio N1s ocorre em 402,08 eV, indicativo da forma oxidada do mesmo xps. Devido ao processo de fabricação, é comum a presença destes tipos de impurezas, que podem ser removidas com lavagem com água deionizada [14].

A distribuição de tamanhos fornecida como um histograma (Fig. 31) indica que, assim como toda amostra real de grafeno, possui uma distribuição de número de camadas [21].

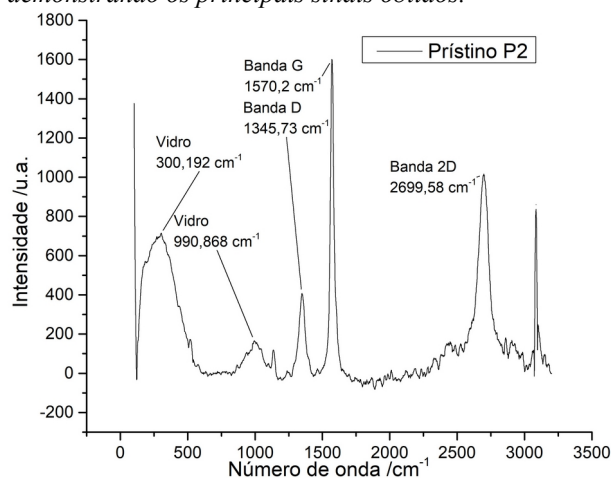
Figura 31: Distribuição de tamanhos obtida com microscopia de força atômica.



Fonte: Ficha técnica do grafeno, em anexo.

Os espectros Raman (Fig. 32) indicam um grau de ordem alto, com razão I_D/I_G média de $0,34 \pm 0,08$, característico de grafeno de baixa densidade de defeitos [20].

Figura 32: Espectro raman do grafeno prístino demonstrando os principais sinais obtidos.



Fonte: Autor.

Para diferenciar as mudanças químicas induzidas no material pelo plasma frio das que ocorrem pela interação com a solução aquosa usada no tratamento, o grafeno denominado controle experimental foi produzido e análises foram feitas para separar o efeito do plasma da solução. Efetivamente, é como se o grafeno sofresse sucessivas lavagens, já que nas condições ambientes do reator, na ausência de catalisadores e fontes de energia, o KSCN não reage. Na Tabela 7, podemos observar o comparativo antes e depois do procedimento de controle.

Tabela 7: Comparativo entre as composições do grafeno prístino e o controle experimental.

Amostra	Grafeno prístino	Controle exp.
Elemento	Média	Média
Enxofre	$0,48 \pm 0,03$	$0,08 \pm 0,01$
Carbono	$95,13 \pm 0,22$	$96,86 \pm 0,07$
Oxigênio	$4,14 \pm 0,18$	$3,06 \pm 0,07$
Nitrogênio	$0,26 \pm 0,02$	

Fonte: Autor.

O efeito da lavagem foi de remover impurezas solúveis que restam após o processo de fabricação comercial do material, como o ácido nítrico e ácido sulfúrico [14]. O teor de Carbono sobe 1,76% (teste t, $n = 3$), enquanto a % de Oxigênio cai 1,08%, o que condiz com a presença de N e S oxidados detectados pelo XPS. O sinal de Nitrogênio desaparece e mais de 80% do enxofre é removido, permanecendo uma pequena quantidade que supostamente está ligada covalentemente ao retículo do grafeno, persistindo após vários ciclos de lavagem e centrifugação com água deionizada. A pureza do material e % de Carbono aumentam no geral. A perda de oxigênio é explicada pela remoção de resíduos de ácido nítrico e sulfúrico usados no processo de fabricação, que possuem Oxigênio na composição. O restante do Oxigênio faz parte da estrutura do grafeno.

O espectro XPS de enxofre indica que o mesmo está presente apenas na forma oxidada, sem resquícios de S reduzido tanto no material prístino quanto no controle. No geral, o processo de controle experimental purifica a amostra ao remover resíduos solúveis em água e também algumas lamelas de grafeno que são menos hidrofílicas e não afundam na solução mesmo com centrifugação.

4.4.4 Caracterização comparativa entre amostras antes e após tratamento

As análises de XPS foram realizadas comparando o material prístino com uma série de materiais tratados em diferentes tempos de exposição para estudar os efeitos químicos do plasma. Os espectros de varredura demonstram as seguintes composições para as amostras com diferentes tempos de exposição ao plasma (Tabela 8).

Tabela 8: Composição das amostras, obtidas usando XPS.

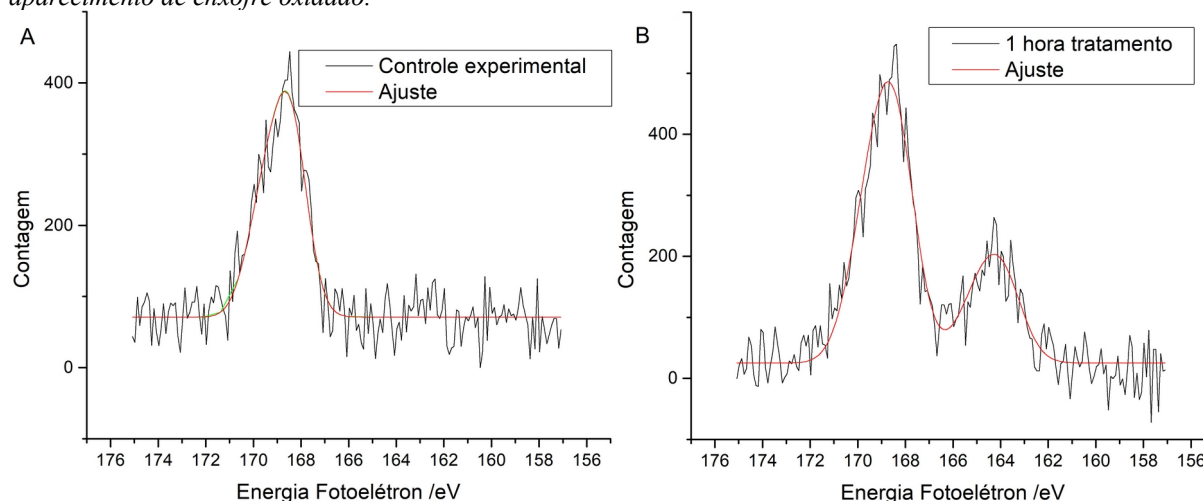
Amostra	Grafeno prístino	Controle experimental	Graf-SCN-1 h	Graf-SCN-1,5 h	Graf-SCN-2 h	Graf-SCN-3 h
Elemento	Média	Média	Média	Média	Média	Média
Enxofre	$0,48 \pm 0,03$	$0,08 \pm 0,01$	$0,17 \pm 0,01$	$0,19 \pm 0,03$	$0,20 \pm 0,01$	$0,22 \pm 0,05$
Carbono	$95,13 \pm 0,22$	$96,86 \pm 0,07$	$96,43 \pm 0,04$	$96,60 \pm 0,08$	$96,78 \pm 0,10$	$96,75 \pm 0,31$
Oxigênio	$4,14 \pm 0,18$	$3,06 \pm 0,07$	$3,41 \pm 0,03$	$3,21 \pm 0,05$	$3,02 \pm 0,09$	$3,03 \pm 0,27$
Nitrogênio	$0,26 \pm 0,02$	-	-	-	-	-

Fonte: Autor.

Como o objetivo do tratamento foi de inserir enxofre na estrutura do grafeno, começaremos falando deste elemento. Conforme mencionado anteriormente, a lavagem remove enxofre solúvel do grafeno, sendo então considerado o ponto zero na cinética de

exposição ao plasma com o efeito da solução removido. O controle experimental demonstra apenas o pico de enxofre oxidado em 169 eV (Fig. 33 A), e após uma hora de tratamento o enxofre reduzido aparece em 164 eV (Fig. 33 B). Este pode ser diversas espécies de enxofre, como tiol, tiofeno e tiocianato [102].

Figura 33: Espectro de XPS de S de (A) controle experimental, e (B) tratado por 1 hora, demonstrando o aparecimento de enxofre oxidado.

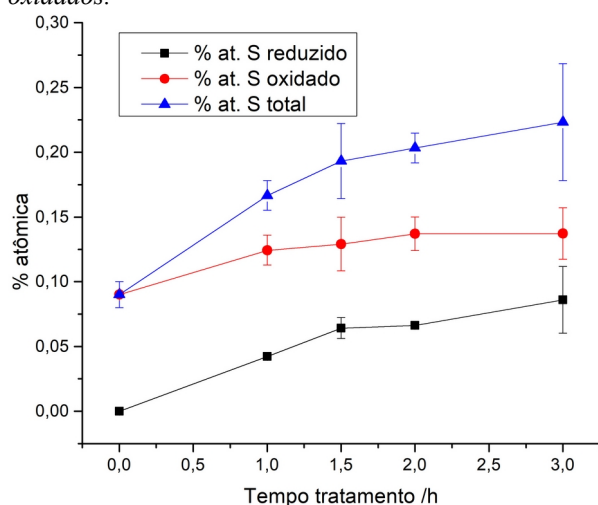


Fonte: Autor.

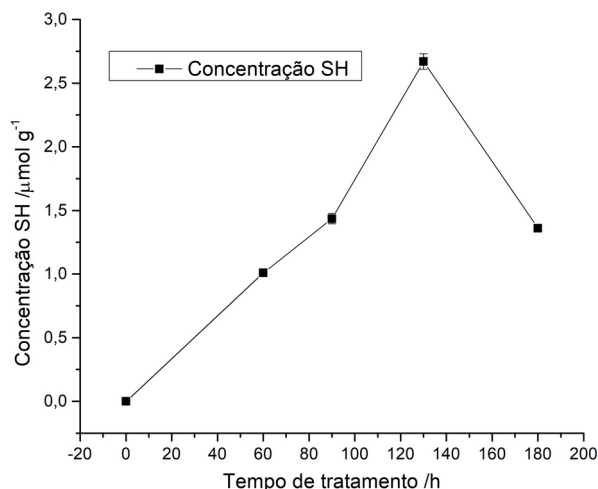
Como o XPS é mais sensível a estados de oxidação do enxofre do que ambientes químicos, em baixas concentrações como as deste trabalho, não é possível especiar o Enxofre reduzido nem distinguir a presença da forma elementar, com todos os sinais agrupados com máximo ao redor de 164 eV. Já o enxofre oxidado também sofre este efeito, sendo agrupado em torno de 168 eV. Devido à baixa sensibilidade da análise ao Nitrogênio, não é possível descartar a presença de inserção de grupo tiocianato pela ausência de sinal do elemento.

Usando uma média de 2 pontos, foi montado um gráfico cinético (Fig. 34). Ele demonstra que a maior inserção de enxofre reduzido ocorre na primeira hora e meia, enquanto que o Enxofre oxidado aumenta até o platô em aproximadamente 1 hora. A fração de enxofre tiol, medida pelo método de Ellmann, é pequena se comparada ao valor obtido com XPS (Fig. 35).

Figura 34: Cinética de espécies de enxofre inseridas pelo tratamento, $n = 2$. O tratamento de plasma insere (C-SH). O valor máximo é atingido em novos grupos reduzidos e também aumenta os aproximadamente 2 horas oxidados.



Fonte: Autor.

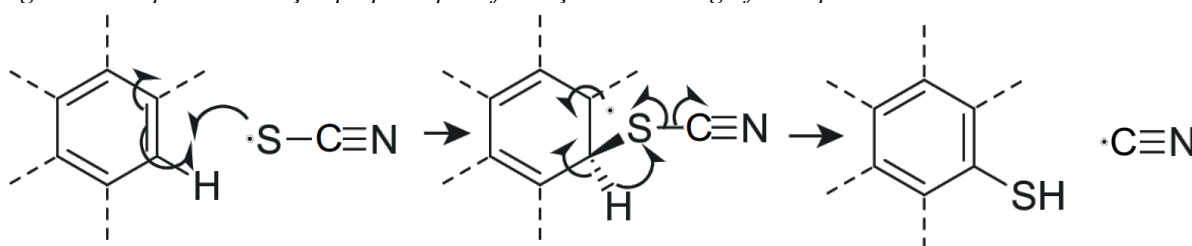


Fonte: Autor.

A fração de tiol inserida é duas ordens de grandeza menor que o total de inserção de enxofre reduzido. Com 1 hora de tratamento, cerca de 3% do enxofre reduzido está presente na forma tiol, e em 2 horas, é 5%, em seguida caindo. Isto pode indicar um caminho reacional de tiol para tiofeno e ácido sulfônico, com oxidação ocorrendo a cada passo devido às espécies reativas em maior abundância, como $\cdot\text{OH}$ e $\cdot\text{H}$.

Um possível caminho reacional para a inserção de enxofre reduzido é mediante o radical $\cdot\text{SCN}$, formado a partir da reação do SCN^- com radical $\cdot\text{OH}$, conforme demonstrado anteriormente [56]. O radical $\cdot\text{SCN}$ ataca a nuvem π do grafeno, se ligando a uma borda ou defeito, que posteriormente sofre reação para formar um grupo tiol, radical $\cdot\text{CN}$ e regenerando a nuvem π , conforme esquematizado na reação da Figura 36.

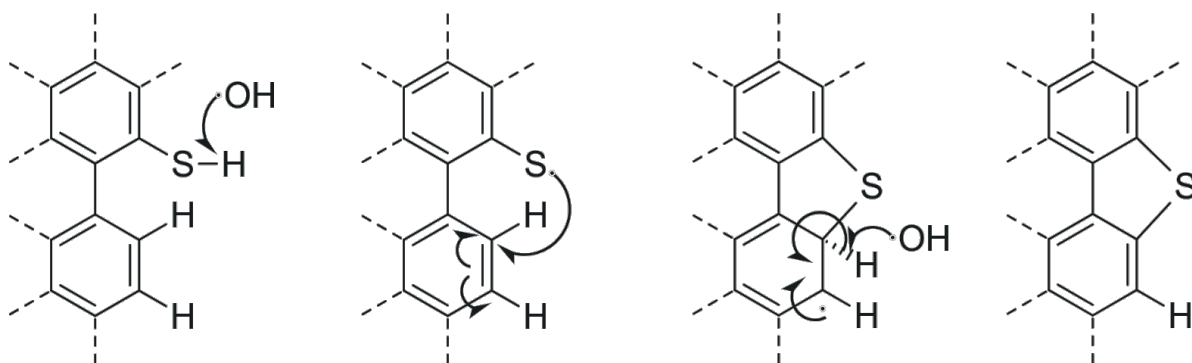
Figura 36: Esquema de reação proposto para formação de tiol no grafeno a partir de radical SCN.



Fonte: Autor; usando o programa Marvin® da Chemaxon®.

É possível que os grupos tiol inseridos sofram reação posterior com radicais para formar tiofeno, que aparece no XPS mas não é observado na reação de Ellmann, conforme proposto na Figura 37.

Figura 37: Esquema proposto para a reação radical que transforma o tiol a tiofeno, induzido por radical OH.



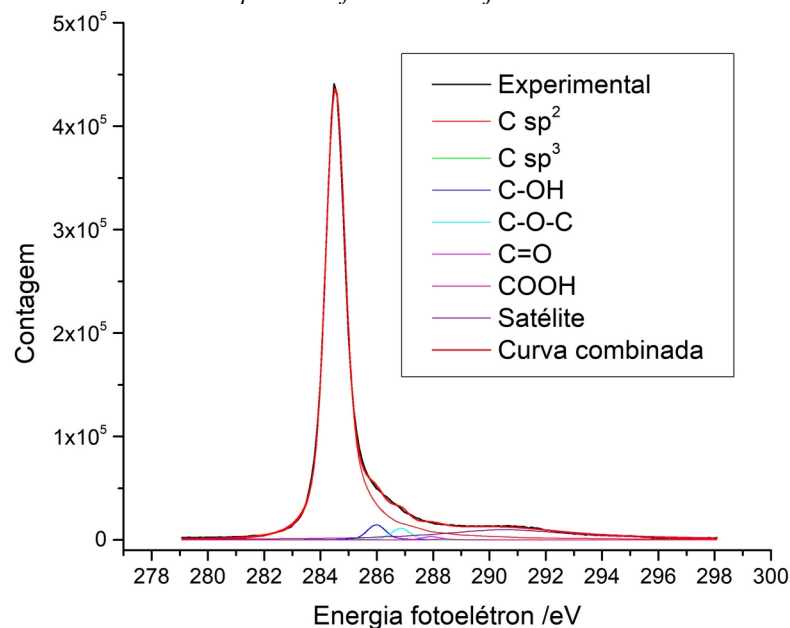
Fonte: Autor, usando o programa Marvin® da Chemaxon®.

Outra possível maneira de inserção do grupo tiol é mediante a produção de H_2S pela reação do SCN^- com radical $\cdot\text{H}$, conforme discutido anteriormente [63]. O cheiro da atmosfera do reator sugere a presença deste gás. O H_2S já foi usado em reatores de plasma em fase gasosa para funcionalização de grafeno [64,65]. O resultado final é o mesmo, a inserção do grupo tiol no grafeno.

Tanto o tiol quanto o tiofeno sofrem reação com $\cdot\text{OH}$ e $\cdot\text{O}$ presentes no meio de plasma, formando espécies progressivamente mais oxidadas, como sulfonas ($\text{C-SO}_2\text{-C}$) e ácido sulfônico ($\text{C-SO}_3\text{H}$). Esta última funcionalidade também pode ser formada diretamente a partir do radical $\cdot\text{SO}_3\text{H}$, detectado no EPR. A dinâmica do tratamento faz com que a fração de enxofre reduzido e tiol aumentem mais rápido do que a de enxofre oxidado (Fig 34).

Ao estudar o espectro XPS do Carbono, é possível observar que é composto de uma componente C sp^2 principal, seguido de pequenas contribuições de C sp^3 , C-OH , C-O-C , C=O e COOH . As componentes para carbono ligado a enxofre são pequenas demais, sendo confundidas nas de Oxigênio, já que este elemento é aproximadamente 10 vezes mais abundante nas amostras que o enxofre. Para estudar a influência do plasma, foram usados os valores de área de cada componente para estabelecer tendências (Fig. 38) [84,94].

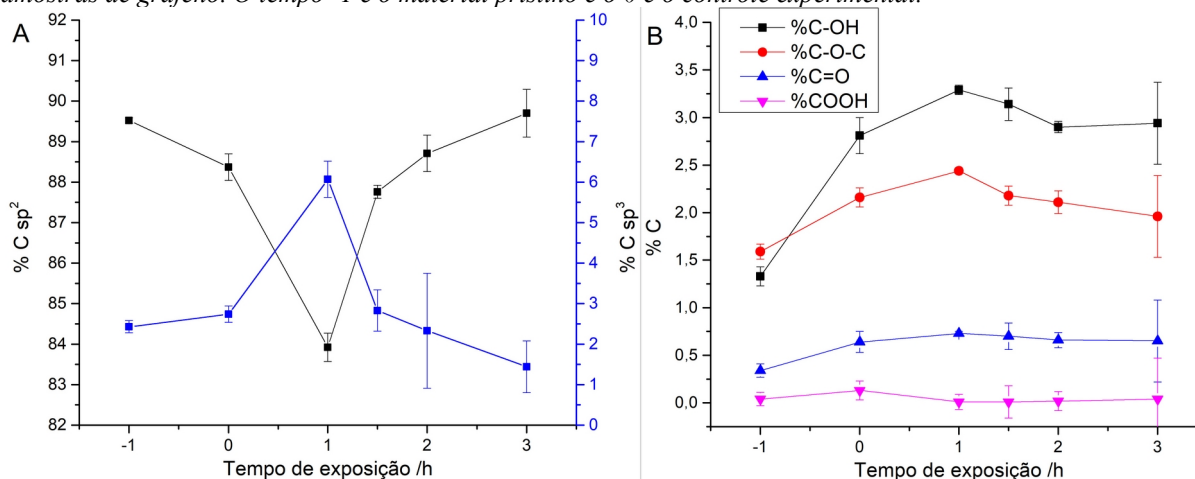
Figura 38: Deconvolução do pico de Carbono do controle experimental, demonstrando as componentes formando o ajuste.



Fonte: Autor.

Na Figura 39 A, é demonstrado um gráfico cinético da % de Carbono sp^2 e sp^3 no grafeno em função do tempo de exposição ao plasma, e na Figura 39 B, a evolução de espécies de Carbono oxidado. É importante lembrar que as % apresentadas nas figuras a seguir são em relação à composição total do material.

Figura 39: Evolução temporal de (A) % de Carbono sp^2 e sp^3 e (B) % de espécies de C oxidadas presente nas amostras de grafeno. O tempo -1 é o material prístino e 0 é o controle experimental.



Fonte: Autor.

O tempo -1 corresponde ao material prístino, enquanto o tempo zero é o controle experimental, que foi exposto a todas as condições do tratamento menos a exposição ao plasma, durante 1 h. Para confeccionar estas curvas, da triplicata de pontos no XPS, os dois melhores pontos foram selecionados para obter a tendência mais clara para a discussão a seguir. Em quase todos os casos, dois pontos dão valores próximos e o terceiro, relativamente mais afastado. Devido à heterogeneidade do material, vai ser considerado que o comportamento químico geral é a média dos dois pontos. O motivo de ocorrer este fenômeno é o fato do grafeno ser um material 2D que é preferencialmente modificado próximo das

bordas e à baixa penetração dos raios X. Dependendo da orientação das lamelas no pó da amostra, o valor obtido pode ser superestimado quando as lamelas estão perpendiculares aos raios X. No preparo da amostra é feito um esmagamento circular para orientar as partículas, porém é possível que o feixe atinja uma região em que as lamelas estão em pé, levando a *outliers* estatísticos longe de uma média. Devido a isso, em todas as amostras, foi obtida uma triplicata, e 2 pontos sempre forneciam valores muito próximos, com um ponto muito afastado. O terceiro ponto afastado não foi considerado na análise por motivos estatísticos e econômicos. Para mitigar este tipo de efeito, é recomendado o uso de mais pontos, como 4 ou 5.

Ao analisar as curvas, é observado que há simetria entre o Carbono sp^2 e sp^3 , com o aumento de uma componente levando à diminuição da outra de maneira quase proporcional (Fig. 39). O procedimento de controle experimental (de -1 a 0 no gráfico) leva a uma leve perda de caráter sp^2 e ganho de caráter sp^3 , além de aumentar as componentes oxidadas pronunciadamente (Fig 39 B). Porém, a % de Carbono total da amostra aumenta em 1,73% e a de Oxigênio diminui 1,08% (Tabela 8), indicando que o procedimento de lavagem remove uma fração de impurezas com menos carbono e mais Oxigênio, Nitrogênio e enxofre do que a que permanece.

A explicação deste fenômeno é que durante a lavagem e centrifugação do material, uma fração de grafeno flutua sob a superfície da água e acaba sendo descartada junto com o sobrenadante, mesmo após agitação no vortex e centrifugação. Esta fração indispersível será a menos hidrofílica, enquanto a que afunda, mais hidrofílica. Isto seleciona as lamelas de grafeno com mais oxigênio, fazendo com que o teor sp^3 e os Carbonos oxidados da amostra aumentem, com diminuição de caráter sp^2 .

Na primeira hora de tratamento, o Carbono sp^2 diminui e o sp^3 e oxigenados aumentam, indicando que ocorre oxidação do material, o que auxilia o mesmo a se dispersar na água. Após a primeira hora de tratamento, ocorre uma redução do material, diminuindo o caráter sp^3 e aumentando o caráter sp^2 , e também diminuindo carbono oxigenado, mas não afetando a dispersão do material.

A análise do perfil das curvas cinéticas sugere que a restauração estrutural segue um comportamento de pseudo-primeira ordem. Do ponto de vista mecanístico, isso indica que, uma vez que o fluxo de espécies reativas geradas pelo plasma é mantido constante (atuando como reagente em excesso), a velocidade de reação torna-se dependente exclusivamente da concentração de sítios de carbono sp^3 disponíveis para conversão.

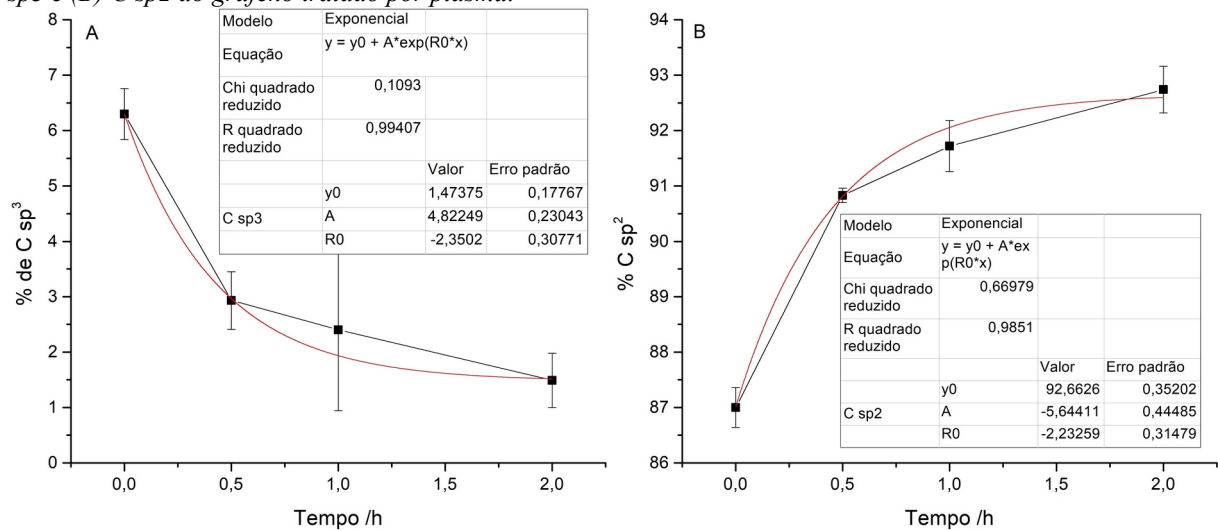
Para quantificar esse fenômeno, os dados experimentais foram ajustados utilizando uma função exponencial de decaimento/crescimento assintótico (Fig. 40), descrita pela equação:

$$y(t) = y_0 + A * e^{R_0 * t}$$

Onde os parâmetros possuem os seguintes significados físicos:

- y_0 (Valor de Equilíbrio): Representa o patamar final da porcentagem de carbono (sp^2 ou sp^3) atingido quando o tempo tende ao infinito.
- A (Amplitude): Representa a magnitude total da variação da concentração durante o tratamento.
- R_0 (Constante de Velocidade, k): Determina a rapidez com que o sistema atinge o equilíbrio.

Figura 40: Curvas cinéticas de 1ª ordem do regime redutivo do tratamento, demonstrando a evolução de (A) C_{sp^3} e (B) C_{sp^2} do grafeno tratado por plasma.



Fonte: Autor.

Os parâmetros cinéticos obtidos estão detalhados na Tabela 9. Observa-se que as constantes de velocidade R_0 para a formação de C_{sp^2} ($-2,35 \pm 0,30$) e para o consumo de C_{sp^3} ($-2,23 \pm 0,31$) são estatisticamente iguais, considerando as margens de erro. Essa coincidência cinética é uma forte evidência de que os processos estão acoplados, ou seja, a redução dos defeitos sp^3 resulta diretamente na recuperação da rede sp^2 conjugada. Após aproximadamente duas horas no regime redutivo (totalizando 3 horas de exposição), o sistema atinge a estabilidade, resultando em uma estrutura com 92,66% de caráter sp^2 e apenas 1,47% de defeitos sp^3 residuais.

Tabela 9: Fatores cinéticos obtidos da modelagem das curvas de Carbono sp^2 e sp^3 .

Parâmetro	% C sp^3	% C sp^2
R_0 (cte. de 1ª ordem)	$-2,35 \pm 0,30$	$-2,23 \pm 0,31$
A (fator pré exponencial)	$4,82 \pm 0,23$	$-5,56 \pm 0,44$
y_0 (valor final)	$1,47 \pm 0,17$	$92,66 \pm 0,35$

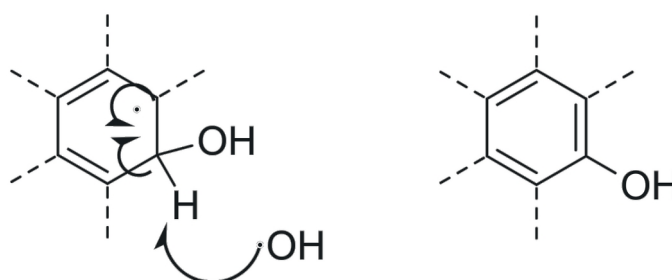
Fonte: Autor.

Ao comparar a % de Carbono sp^3 com a % de Oxigênio, pode se observar que há mais Oxigênio que Carbono sp^3 . Isto é devido ao fato que o carbono sp^3 representa regiões danificadas do grafeno onde a nuvem π é interrompida e o Carbono faz 4 ligações, que são

associadas à funcionalização com oxigênio e heteroátomos, e defeitos do retículo como Stone-Welles e fronteira de grão, além de ligação C-H [94,103].

Porém, no XPS, os carbonos ligados a oxigênio possuem seus próprios sinais, então o sinal sp^3 é associado mas não é a mesma coisa. Por exemplo, em um trabalho de funcionalização de grafeno com hidrogênio, houve desaparecimento de sinais de Carbono oxidado e aumento sinal sp^3 [83]. O carbono sp^3 faz 4 ligações, não participando da nuvem π do grafeno. Porém, caso algum processo restaurasse a ligação π do átomo de Carbono, o mesmo passa a ser sp^2 , sendo detectado no outro pico. A reação química proposta na figura 41 envolve um radical abstraindo um átomo de H da estrutura do grafeno para neutralizar outro radical, formando uma ligação π . O outro radical pode ser formado próximo ou viajar pela nuvem π por ressonância.

Figura 41: Reação de restauração de nuvem π e Carbono sp^2 .



Fonte: Autor.

Este processo pode transformar átomos de carbono sp^3 em sp^2 , mantendo um grupo funcional ligado ao mesmo e abstraindo um átomo de Hidrogênio. Dessa maneira a nuvem π do material é restaurada e o mesmo permanece funcionalizado e com maior qualidade. O grafeno e outras nanoestruturas de carbono já foram sintetizadas utilizando plasma [18], então é possível que processos semelhantes aos observados nestes trabalhos possam estar agindo. É importante lembrar que radicais, ao ser formados, somente são terminados ao encontrar outro radical, então este é um importante processo de estabilização de espécies reativas presentes na estrutura do material. A reação química apresentada anteriormente é um dos possíveis processos que ocorrem durante o regime redutivo que ocorre após a primeira hora de exposição ao plasma.

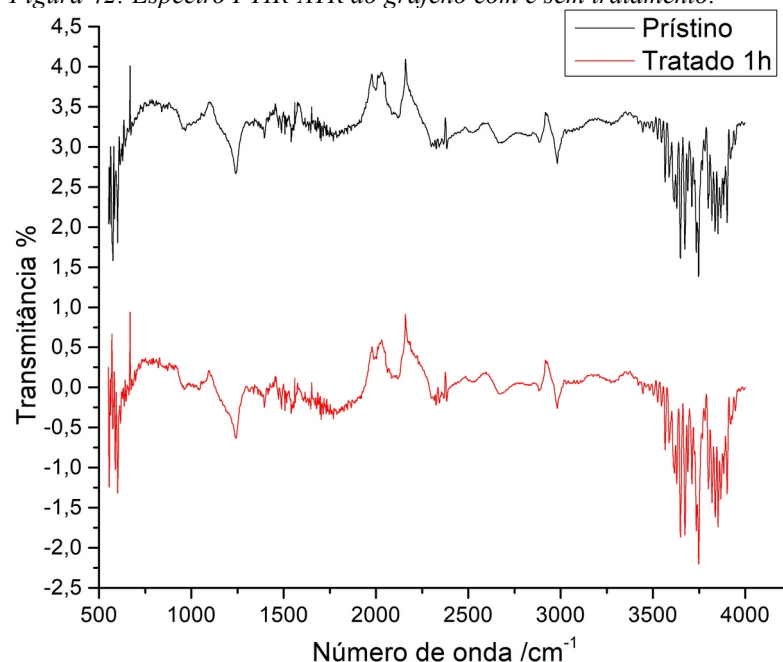
Sobre a oxidação ocorrendo na primeira hora de tratamento, uma hipótese é o fato que no começo do tratamento, o pó de grafeno flutua sob a superfície da água, sendo exposto às condições severas do canal de plasma, com altas concentrações de radical $\cdot OH$ excitado e elétrons acelerados, que danificam o material. Após a fase inicial, quando o grafeno já está disperso na fase aquosa, a agitação mecânica circula as partículas pela solução, fazendo com que ocorra um equilíbrio de lamelas adsorvendo e desorvendo na superfície. Neste caso, o material está em uma posição mais protegida da exposição direta ao plasma, reagindo com radicais solvatados e em estados de baixa energia, sendo menos reativos [50,66,104].

Pode se observar que o tratamento de controle seleciona as lamelas com mais teor de espécies oxigenadas, que são predominantemente C-OH e C-O-C. Há uma quantidade mínima de C=O e COOH e para efeitos práticos, não mudam com o tratamento. Aproximadamente 75% do efeito de oxidação é causado pela solução, e a primeira hora de tratamento com plasma aumenta ainda mais o C-OH e C-O-C. Maiores tempos de exposição levam à redução

de todas das espécies oxigenadas, revertendo o efeito oxidante do plasma mas não o da solução. Foi constatado que é impossível eliminar totalmente o oxigênio do grafeno por redução [26].

Para estudar as possíveis mudanças nos grupos funcionais e oxidação, que podem ser induzidas pelo tratamento de plasma, foram coletados espectros ATR-FTIR do material prístino e do material tratado por 1 hora. Na figura 42 são apresentados os espectros totais.

Figura 42: Espectro FTIR-ATR do grafeno com e sem tratamento.

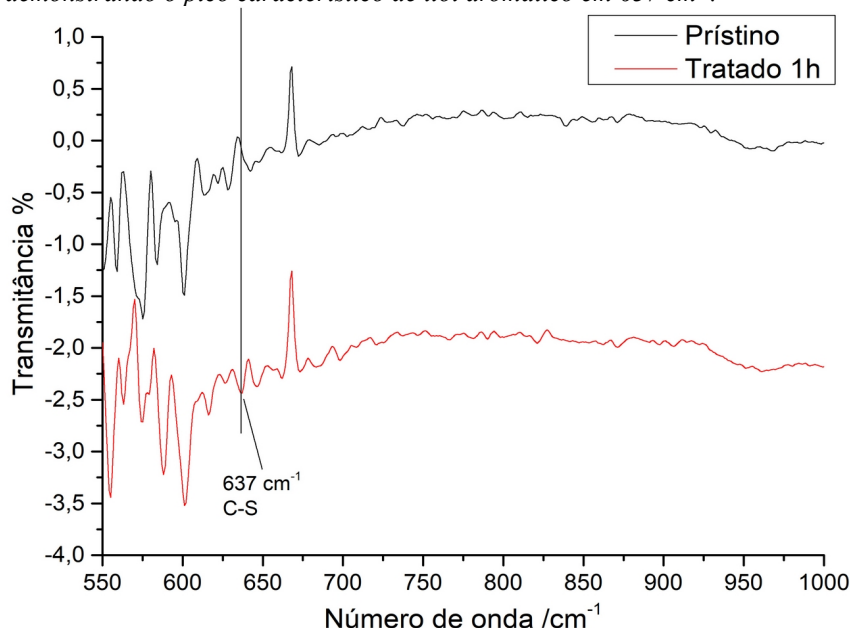


Fonte: Autor.

Conforme pode ser observado, os espectros são muito semelhantes, indicando que não houveram sinais de degradação da estrutura nem oxidação do material. Os picos característicos se mantiveram iguais, indicando que não houve mudança grande no grau de oxidação do material.

Aproximando o espectro na região de impressão digital, de 600 a 800 cm^{-1} (figura 43), é possível observar algumas pequenas mudanças, sendo que a de maior interesse é o pico novo em 637 cm^{-1} no espectro do material tratado.

Figura 43: Espectro ATR-FTIR aproximado na região de 600 a 800 cm^{-1} , demonstrando o pico característico de tiol aromático em 637 cm^{-1} .



Fonte: Autor.

Ao analisar as posições e números dos picos (Tabela 10), registrados na Tabela na ordem de menor para maior número de onda, é possível perceber que o tratamento faz com que vários picos se desloquem em 4 cm^{-1} para números de onda maiores (Os picos 1, 2, 3, 4, 5, 8 e 10 apresentam o deslocamento em 4 cm^{-1}). O pico 6, um dos mais intensos, é conservado no tratamento. O pico 7 parece ser um dubleto na amostra não tratada e se transforma em único com o tratamento.

Tabela 10: Posições das bandas de impressão digital das amostras de grafeno

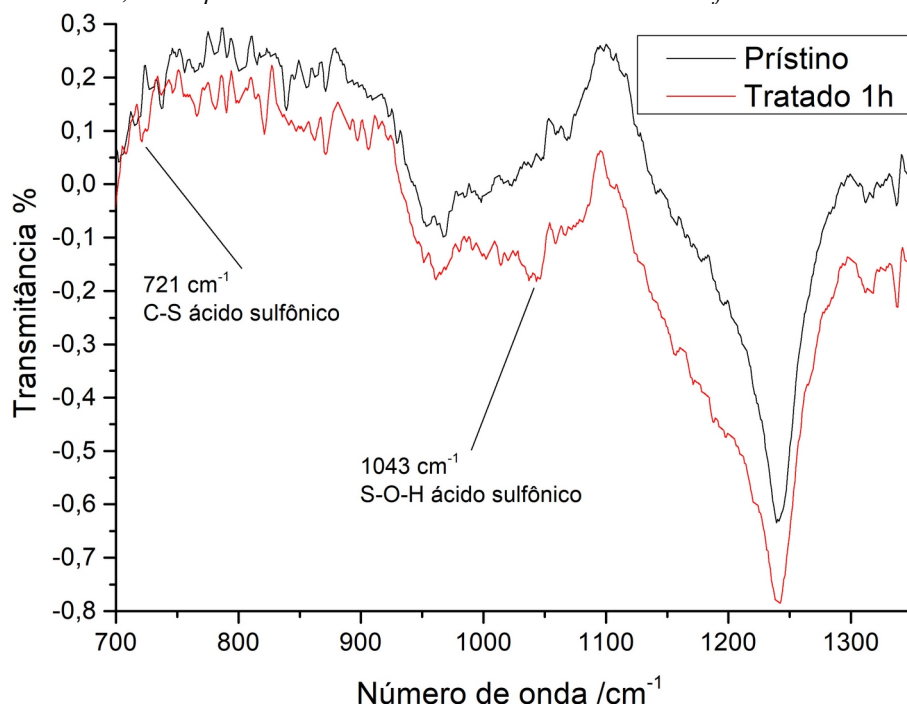
Banda	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
Prístino	550	559	570	575	584	601	614	622	628	642	662
Tratado 1 h	554	563	574	579	588	601	616	626	637	647	662
Mudança	+4	+4	+4	+4	+4	0	+2	+4		+5	0

Fonte: Autor

Em aproximadamente 637 cm^{-1} , há um sinal novo. Este pode ser relacionado com uma ligação C-S. Outros trabalhos com grafeno tratado com S identificaram bandas semelhantes, relacionando a tiol, tiofeno ou ácido sulfônico [32,44,81,105]. Como o XPS determinou a presença prévia de grupos de enxofre oxidados que são lavados, e outros que estão presentes após a lavagem, é possível que a contaminação lavável provoca o deslocamento no material prístino. A estrutura semelhante dos espectros é devido à presença prévia de enxofre oxidado funcionalizando o material.

Na região de 700 a 1300 cm^{-1} , é possível observar mais de perto para encontrar duas bandas indicativos de ácido sulfônico (Figura 44).

Figura 44: Região de 700 a 1300 cm^{-1} do grafeno, comparando o efeito do tratamento, sendo possível observar dois sinais novos de ácido sulfônico.



Fonte: Autor.

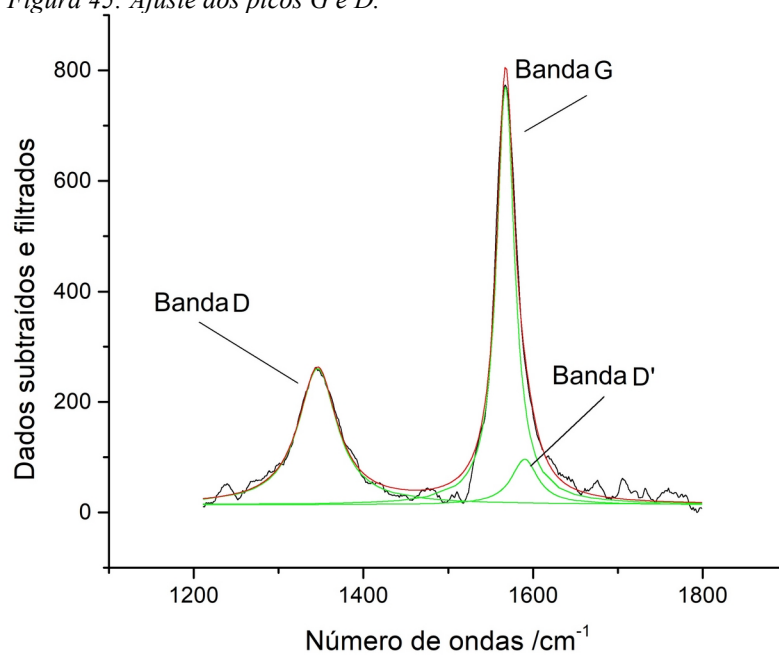
Estas duas bandas juntas foram identificadas em trabalhos que inserem grupamentos ácido sulfônico no grafeno, sendo então evidência que o tratamento de plasma promove este tipo de funcionalização [32]. A presença de radical $\cdot\text{SO}_3\text{H}$ no meio líquido exposto ao plasma na presença de KSCN pode sugerir um caminho reacional para ácido sulfônico, já que este radical reage com carbono para formar o grupo funcional citado.

A presença deste grupo funcional explica o fato do material tratado ter interação mais favorável com a água, já que este grupo funcional fornece carga negativa, mantendo as camadas de grafeno separadas, impedindo a reagregação e ajudando a dispersar na água. Também faz com que o potencial Zeta fique mais negativo em ampla faixa de pH [32].

4.4.5 Espectrometria Raman

Para analisar possíveis mudanças no grau de ordem do grafeno provocadas pelo tratamento, foram coletados espectros raman da amostra prístina e tratada por 1 hora. Os espectros foram filtrados usando filtro Savitzky-Golay e modelados com componentes lorentzianas para obter dados de intensidade, área e largura, que são usados para estudar as mudanças no grau de ordem, conforme exemplificado na Figura 45.

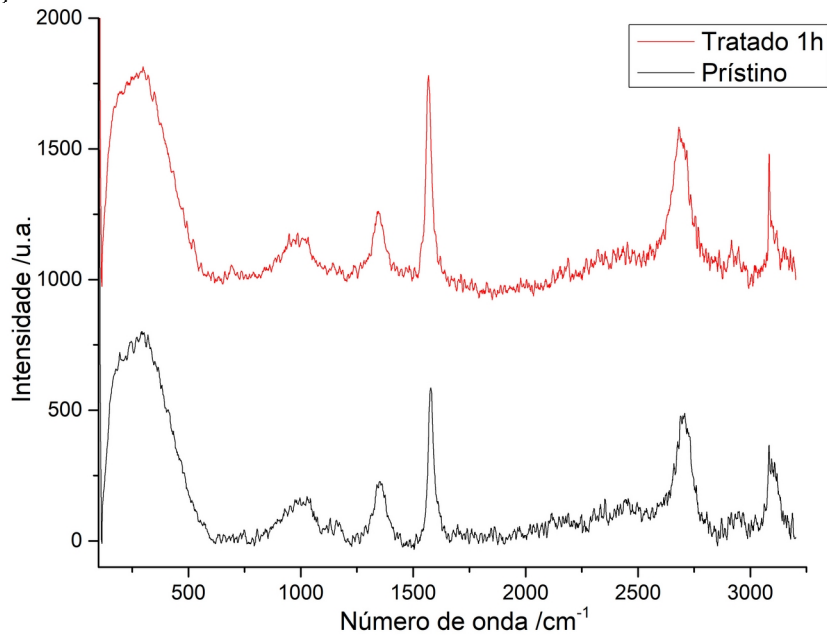
Figura 45: Ajuste dos picos G e D.



Fonte: Autor.

Na Figura 46 são apresentados os espectros dos materiais prístino e tratado por uma hora, demonstrando a semelhança dos espectros.

Figura 46: Espectro raman dos materiais antes e após o tratamento de plasma.



Fonte: Autor.

A seguir, na tabela 11, são apresentados os dados quocientes de altura e área das bandas.

Tabela 11: Parâmetros das bandas D e G no raman, medidos em triplicata.

Amostra	I_D/I_G	$\lambda^4 A_D/A_G$	Γ_G (largura) / cm^{-1}
Tratada por 1 h	$0,31 \pm 0,02^*$	$27,4 \pm 8,1^*$	$27,2 \pm 0,7^*$
Prístino	$0,34 \pm 0,08^*$	$21,6 \pm 0,7^*$	$27,1 \pm 0,7^*$

*Sem diferença significativa entre os valores médios (teste t, $p < 0.05$, 3 medidas).

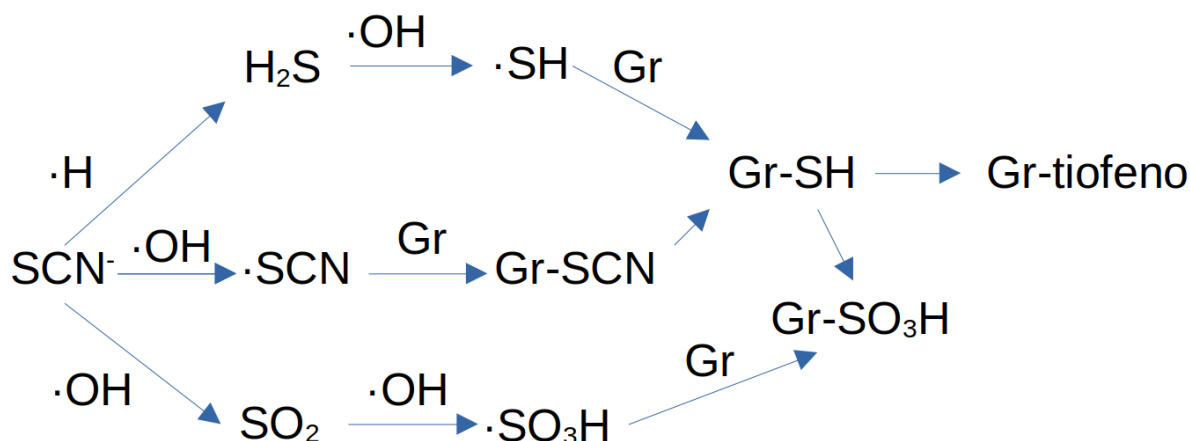
Os resultados indicam que o tratamento de plasma não teve um efeito significativo na densidade de defeitos, medido por três métricas diferentes. Isto é um indicativo de que o tratamento de plasma mantém as características do material sendo tratado, sem degradar sua estrutura prístina, sendo característico de um tratamento de funcionalização química. No caso dos quocientes das áreas, um dos espectros do material prístino teve um pico D alargado, o que fez com que um dos pontos ficasse longe dos outros, aumentando o desvio padrão. Porém, as outras duas métricas obtiveram desvios pequenos, então o ponto não foi descartado.

Ao cruzar os valores de $\lambda^4 A_D/A_G$ e Γ_G com o gráfico de baleia apresentado na Figura 14, são obtidos o valor de distância entre domínios cristalinos $L_a = 31$ nm e distância entre defeitos L_D entre 18 e 22 nm para o material tratado e entre 12 a 15 nm para o material prístino. Isto posiciona ambos materiais numa região de grafeno de alta qualidade, na extremidade inferior esquerda da área dentro da curva.

Os dados até agora apresentados sugerem que o tratamento de plasma age como uma fonte branda de funcionalização química, inserindo o enxofre presente no tiocianato na estrutura do grafeno, com baixa oxidação adicional e dano estrutural. Os principais grupos funcionais encontrados são tiofeno, tiol e ácido sulfônico, identificados por FTIR e XPS. Os dados de XPS não descartam inserção de nitrogênio, mas não há presença de sinais de nitrila no FTIR, que seria esperado da presença de tiocianato.

Uma hipótese é que o tiocianato primeiro é convertido em sulfeto de hidrogênio (H_2S) e dióxido de enxofre (SO_2), que posteriormente reagem e formam radicais $\cdot\text{SH}$ e $\cdot\text{SO}_3\text{H}$, que funcionalizam o grafeno, conforme discutido anteriormente. Outra possibilidade é que os radicais $\cdot\text{SCN}$ se ligam ao grafeno diretamente e posteriormente a nitrila é eliminada, restando enxofre reduzido na forma de tiofeno e tiol. Estes grupos funcionais podem posteriormente ser oxidados por radical $\cdot\text{OH}$ ou reduzidos por $\cdot\text{H}$, levando eventualmente a um estado estacionário. O esquema da figura 47 resume a série de reações que ocorrem.

Figura 47: Esquema reacional do tratamento do grafeno por plasma frio na presença de solução aquosa de KSCN.



Fonte: Autor.

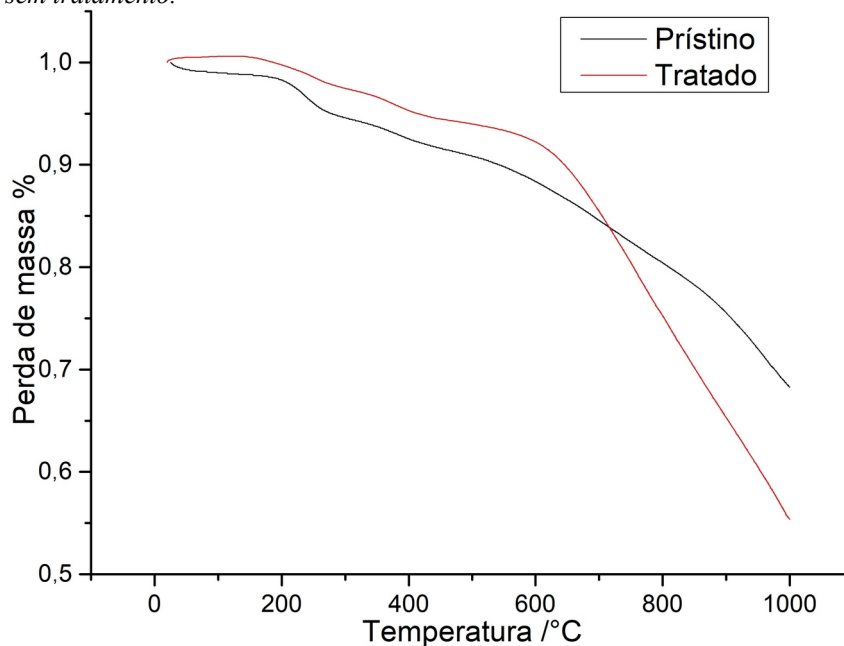
Para o objetivo do trabalho, que é a exploração da química de plasma frio para modificação do grafeno para aplicações tecnológicas, não foi possível estudar os mecanismos mais a fundo.

A seguir, algumas propriedades físico químicas do material serão discutidas como resultado da modificação química resultante do tratamento.

4.4.6 Termogravimetria diferencial (TGA/DTG)

Para estudar o efeito do tratamento sobre a estabilidade térmica e obter informações sobre os grupos funcionais inseridos, foi feito um ensaio TGA, comparando o material prístino ao tratado por 1 hora (Fig. 48).

Figura 48: Perda de massa em função de temperatura para o grafeno com e sem tratamento.

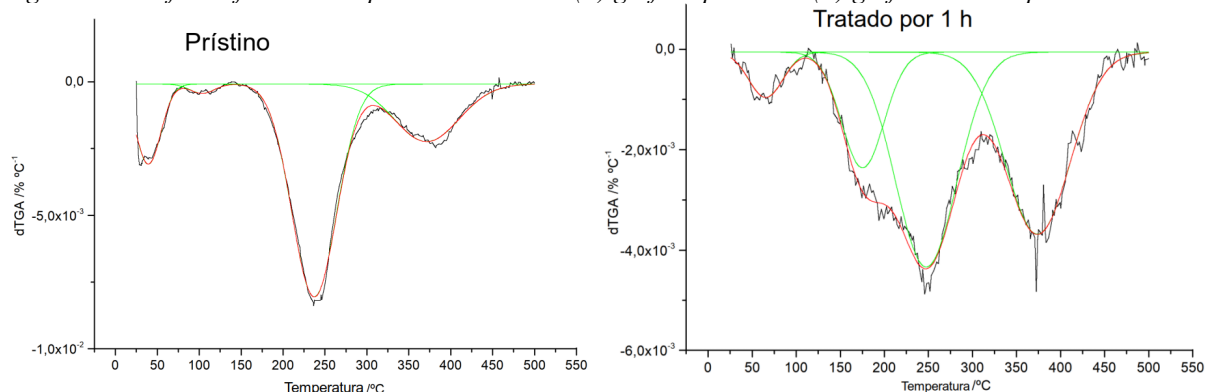


Fonte: Autor.

Conforme é observado, a amostra tratada foi mais estável termicamente até os 700 °C, ponto no qual a perda de massa começa a ser superior ao material sem tratamento. Foi observado que o material tratado ganhou massa no início do experimento, sendo um possível erro experimental.

Ao analisar os gráficos diferenciais, é possível observar sinais de perda de massa (Fig. 49).

Figura 49: Gráfico diferencial de perda de massa de (A) grafeno prístino e (B) grafeno tratado por 1 hora.



Fonte: Autor.

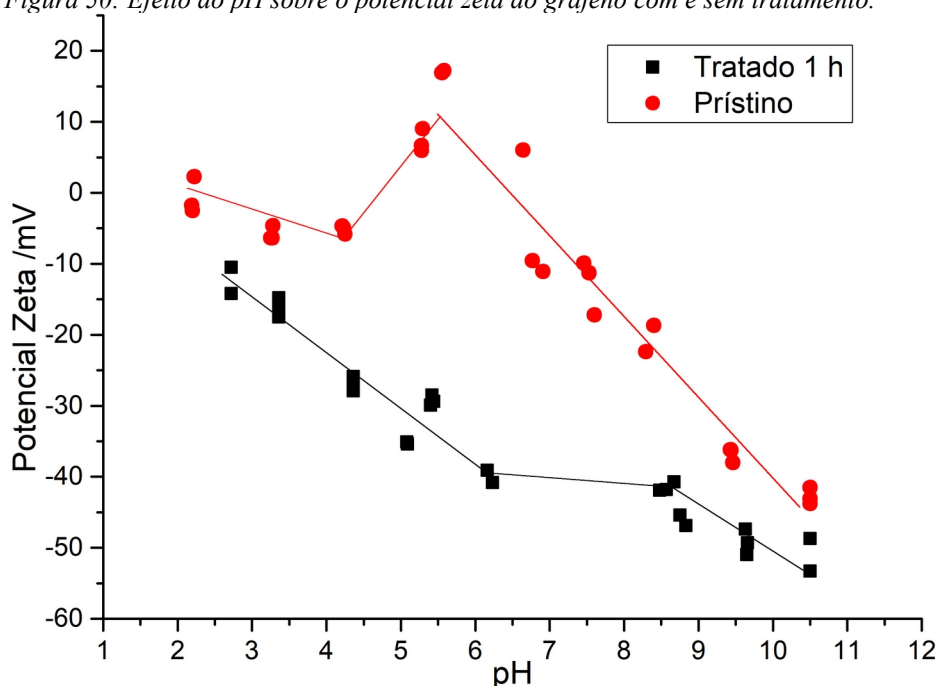
No caso do material sem tratamento (Fig. 49 A), há 3 bandas de perda de massa principais. No caso do material tratado (Fig. B), as mesmas três bandas são observadas, além de um novo sinal em torno de 170 °C, que foi atribuído aos grupos funcionais de enxofre. Ao ser aquecido, o grafeno pode liberar o enxofre na forma de SO₂ e H₂S, indicando que os grupos funcionais principais de enxofre, como tiol e ácido sulfônico, são estáveis apenas abaixo de 150 °C.

4.4.7 Potencial Zeta

As análises de potencial Zeta foram feitas utilizando um Malvern Zetasizer (Malvern Instruments, UK) a 25 °C. Todas as amostras foram preparadas com diluição de 1:30 em água deionizada e filtrada utilizando um filtro de acetato de celulose Sartorius® de 0.45 µm. As medidas foram aplicadas em triplicata com aproximação Helmholtz-Smoluchowski.

O gráfico de potencial Zeta vs pH é apresentado na Figura 50.

Figura 50: Efeito do pH sobre o potencial zeta do grafeno com e sem tratamento.



Fonte: Autor.

As curvas indicam que o material sem tratamento possui potencial Zeta de módulo inferior a 20 mV em uma ampla faixa de pH, apresentando estabilização eletrostática apenas em pH alcalino. Em contraste, o material tratado possui carga negativa superior a 20 mV a partir de pH 2,5. O potencial Zeta superior a 20 mV é considerado o patamar para a estabilização eletrostática de partículas em solução. Estes resultados explicam o motivo do material se dispersar com mais facilidade ao agitar o mesmo.

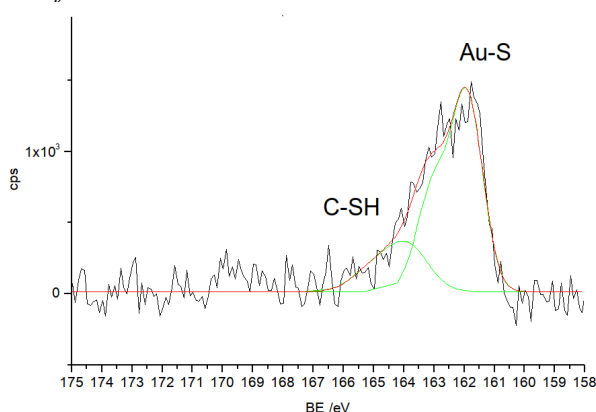
O aumento do potencial Zeta negativo é atribuído à inserção de grupamentos ácido sulfônico ($\text{C-SO}_3\text{H}$), que são negativamente carregados em uma ampla faixa de pH. Os grupos SO_3H ficam ionizados com facilidade devido à grande estabilização do ânion sulfonato, se apresentando nesta forma inclusive em pH ácido. A carga negativa interage fortemente com água e fornece a estabilização eletrostática ao material tratado que permite sua eficiente dispersão em fase aquosa. Os sinais de FTIR característicos de ácido sulfônico são encontrados no material tratado em 721 e 1043 cm^{-1} , estando ausentes no material prístino.

4.4.8 Validação de aplicação: Interação com Ouro

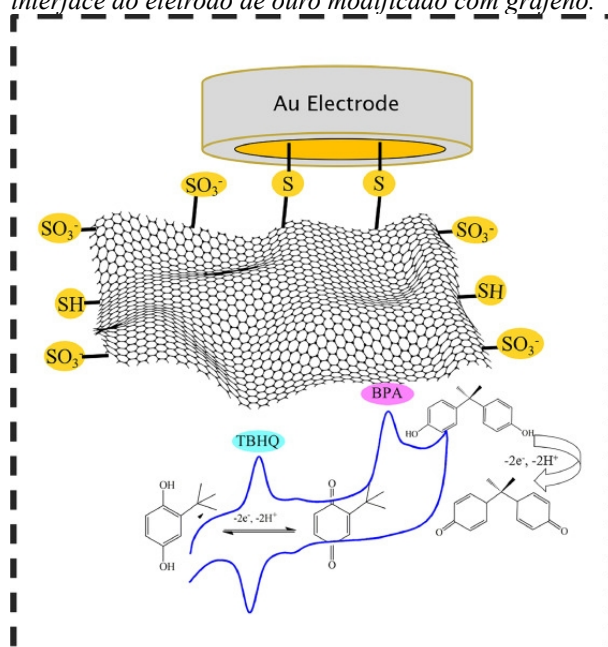
O material tratado, devido à presença de grupos tiofeno e tiol, possui uma capacidade de interação com metais de caráter macio, como ouro. Em parceria com o grupo de biossensores (LaBios) do departamento de química, o material tratado foi aplicado para produzir sensores baseados em eletrodos de ouro [106].

Ao depositar o grafeno modificado sob um eletrodo de ouro a partir de uma suspensão de etanol, é formada uma camada com boa interação com a água, porém com uma forte adesão ao metal, impedindo o desprendimento das camadas. O espectro de XPS do material depositado sob uma placa de ouro demonstra a presença de ligação entre o grafeno e o metal mediante o enxofre (Fig. 51). Na Figura 52, o esquema das reações eletroquímicas que ocorrem na superfície do grafeno.

Figura 51: XPS do material tratado depositado sob Figura 52: Esquema das reações que ocorrem na interface do eletrodo de ouro modificado com grafeno. enxofre e o metal.



Fonte: Autor.



Fonte: Autor.

O eletrodo de ouro modificado com grafeno tratado por plasma foi aplicado para medição simultânea de tert-butil-hidroquinona e bisfenol-A em alimentos. O tratamento do grafeno facilitou a adesão do mesmo ao metal, levando à uma característica de condutividade elétrica superior ao eletrodo não modificado, além de produzir uma resposta eletroquímica muito superior, indicando que o grafeno serve como sítio de adsorção dos analitos, condutor elétrico, e transpassador de elétrons entre o circuito e a solução.

5 CONCLUSÃO

A presente tese consolidou o desenvolvimento de uma metodologia inédita e eficiente para a funcionalização química de grafeno comercial, empregando plasma frio em pressão atmosférica na interface com uma solução aquosa de tiocianato de potássio (KSCN). A estratégia superou o desafio intrínseco da hidrofobicidade do material, promovendo sua dispersão progressiva e estável na fase líquida sem o uso de surfactantes, validando o reator proposto como uma ferramenta robusta para engenharia de superfícies.

A investigação mecanística, fundamentada em espectroscopia de emissão óptica (OES) e ressonância paramagnética eletrônica (EPR), revelou que a funcionalização é regida por uma complexa química de radicais livres. A detecção inequívoca de espécies transientes, como o radical $\cdot\text{SO}_3\text{H}$ em meio aquoso e indícios da formação de intermediários $\cdot\text{SCN}$ e $\cdot\text{SH}$, confirmou que o plasma atua como um iniciador de reações que convertem o precursor inorgânico em grupos orgânicos covalentemente ligados à rede carbônica.

As análises espectroscópicas (XPS e FTIR) comprovaram a inserção controlada de enxofre, identificando a coexistência estratégica de espécies reduzidas (tióis/tiofenos) e oxidadas (ácido sulfônico). Um diferencial crítico deste método foi a preservação da integridade estrutural do grafeno: os dados de espectroscopia Raman demonstraram que a funcionalização ocorreu com manutenção da razão I_D/I_G e da cristalinidade, caracterizando o processo como uma modificação branda (*mild functionalization*), superior a métodos químicos agressivos que degradam as propriedades eletrônicas do material.

As modificações químicas induziram alterações profundas nas propriedades físico-químicas do grafeno. A inserção de grupos ácido sulfônico conferiu uma carga superficial fortemente negativa (potencial Zeta menor que -30 mV em ampla faixa de pH), assegurando alta estabilidade coloidal. Simultaneamente, a presença de grupos tiol dotou o material de uma afinidade com metais moles como o ouro, facilitando a ancoragem covalente em superfícies de metais nobres.

A viabilidade tecnológica do material foi demonstrada na construção de sensores eletroquímicos. A modificação de eletrodos de ouro com o grafeno funcionalizado resultou em uma plataforma com desempenho analítico superior na detecção simultânea de Bisfenol-A e Tert-butil-hidroquinona (TBHQ). Esse resultado confirma que os grupos funcionais inseridos não apenas estabilizam o material, mas participam ativamente da transferência eletrônica e adsorção seletiva dos analitos.

Em síntese, este trabalho apresenta uma rota de química verde, rápida e de baixo custo, entregando um nanomaterial bifuncional de alta qualidade com potencial imediato para o desenvolvimento de sensores ambientais e dispositivos de monitoramento de segurança alimentar.

6 REFERÊNCIAS

- [1] Yu W, Sisi L, Haiyan Y, Jie L. Progress in the functional modification of graphene/graphene oxide: a review. *RSC Adv* 2020;10:15328–45. <https://doi.org/10.1039/D0RA01068E>.
- [2] Datt Bhatt M, Kim H, Kim G. Various defects in graphene: a review. *RSC Adv* 2022;12:21520–47. <https://doi.org/10.1039/D2RA01436J>.
- [3] Brodie BC. XIII. On the atomic weight of graphite. *Philos Trans R Soc Lond* 1859;149:249–59. <https://doi.org/10.1098/rstl.1859.0013>.
- [4] Ruess G, Vogt F. Höchstlamellarer Kohlenstoff aus Graphitoxhydroxyd. *Monatshefte Für Chem Verwandte Teile Anderer Wiss* 1948;78:222–42. <https://doi.org/10.1007/BF01141527>.
- [5] Geim AK. Graphene prehistory. *Phys Scr* 2012;2012:014003. <https://doi.org/10.1088/0031-8949/2012/T146/014003>.
- [6] Novoselov KS, Geim AK, Morozov SV, Jiang D, Zhang Y, Dubonos SV, et al. Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films. *Science* 2004;306:666–9. <https://doi.org/10.1126/science.1102896>.
- [7] Ferrari AC, Basko DM. Raman spectroscopy as a versatile tool for studying the properties of graphene. *Nat Nanotechnol* 2013;8:235–46. <https://doi.org/10.1038/nnano.2013.46>.
- [8] Bao J, Fu Y, Bao Z. Thiol-functionalized magnetite/graphene oxide hybrid as a reusable adsorbent for Hg²⁺ removal. *Nanoscale Res Lett* 2013;8:486. <https://doi.org/10.1186/1556-276X-8-486>.
- [9] Bian S, Shen C, Qian Y, Liu J, Xi F, Dong X. Facile synthesis of sulfur-doped graphene quantum dots as fluorescent sensing probes for Ag⁺ ions detection. *Sens Actuators B Chem* 2017;242:231–7. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2016.11.044>.
- [10] Devi NR, Sasidharan M, Sundramoorthy AK. Gold Nanoparticles-Thiol-Functionalized Reduced Graphene Oxide Coated Electrochemical Sensor System for Selective Detection of Mercury Ion. *J Electrochem Soc* 2018;165:B3046. <https://doi.org/10.1149/2.0081808jes>.
- [11] Kweon DH, Baek J-B. Edge-Functionalized Graphene Nanoplatelets as Metal-Free Electrocatalysts for Dye-Sensitized Solar Cells. *Adv Mater* 2019;31:1804440. <https://doi.org/10.1002/adma.201804440>.
- [12] Maffucci A, Miano G. Electrical Properties of Graphene for Interconnect Applications. *Appl Sci* 2014;4:305–17. <https://doi.org/10.3390/app4020305>.
- [13] Li Z, Lin J, Li B, Yu C, Wang H, Li Q. Construction of heteroatom-doped and three-dimensional graphene materials for the applications in supercapacitors: A review. *J Energy Storage* 2021;44:103437. <https://doi.org/10.1016/j.est.2021.103437>.
- [14] Al Faruque MA, Syduzzaman M, Sarkar J, Bilisik K, Naebe M. A Review on the Production Methods and Applications of Graphene-Based Materials. *Nanomaterials* 2021;11:2414. <https://doi.org/10.3390/nano11092414>.
- [15] Al-Gaashani R, Najjar A, Zakaria Y, Mansour S, Atieh MA. XPS and structural studies of high quality graphene oxide and reduced graphene oxide prepared by different chemical oxidation methods. *Ceram Int* 2019;45:14439–48. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2019.04.165>.
- [16] Bagri A, Mattevi C, Acik M, Chabal YJ, Chhowalla M, Shenoy VB. Structural evolution during the reduction of chemically derived graphene oxide. *Nat Chem* 2010;2:581–7. <https://doi.org/10.1038/nchem.686>.
- [17] Geim AK, Novoselov KS. The rise of graphene. *Nat Mater* 2007;6:183–91. <https://doi.org/10.1038/nmat1849>.

- [18] Dey A, Chronos A, Braithwaite NStJ, Gandhiraman RP, Krishnamurthy S. Plasma engineering of graphene. *Appl Phys Rev* 2016;3:021301. <https://doi.org/10.1063/1.4947188>.
- [19] Bellunato A, Arjmandi Tash H, Cesa Y, Schneider GF. Chemistry at the Edge of Graphene. *ChemPhysChem* 2016;17:785–801. <https://doi.org/10.1002/cphc.201500926>.
- [20] Cançado LG, Monken VP, Campos JLE, Santos JCC, Backes C, Chacham H, et al. Science and Metrology of defects in graphene using Raman Spectroscopy. *Carbon* 2024;220:118801. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2024.118801>.
- [21] Kauling AP, Seefeldt AT, Pisoni DP, Pradeep RC, Bentini R, Oliveira RVB, et al. The Worldwide Graphene Flake Production. *Adv Mater* 2018;30:1803784. <https://doi.org/10.1002/adma.201803784>.
- [22] Castro Neto AH, Guinea F, Peres NMR, Novoselov KS, Geim AK. The electronic properties of graphene. *Rev Mod Phys* 2009;81:109–62. <https://doi.org/10.1103/RevModPhys.81.109>.
- [23] Sprinkle M, Siegel D, Hu Y, Hicks J, Tejeda A, Taleb-Ibrahimi A, et al. First Direct Observation of a Nearly Ideal Graphene Band Structure. *Phys Rev Lett* 2009;103:226803. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.103.226803>.
- [24] Liu H, Liu Y, Zhu D. Chemical doping of graphene. *J Mater Chem* 2011;21:3335–45. <https://doi.org/10.1039/C0JM02922J>.
- [25] Chen N, Huang X, Qu L. Heteroatom substituted and decorated graphene: preparation and applications. *Phys Chem Chem Phys* 2015;17:32077–98. <https://doi.org/10.1039/C5CP04391C>.
- [26] Functionalization of Graphene: Covalent and Non-Covalent Approaches, Derivatives and Applications | *Chemical Reviews* n.d. <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/cr3000412> (accessed May 25, 2025).
- [27] Banhart F, Kotakoski J, Krasheninnikov AV. Structural Defects in Graphene. *ACS Nano* 2011;5:26–41. <https://doi.org/10.1021/nn102598m>.
- [28] Meyer JC, Kisielowski C, Erni R, Rossell MD, Crommie MF, Zettl A. Direct Imaging of Lattice Atoms and Topological Defects in Graphene Membranes. *Nano Lett* 2008;8:3582–6. <https://doi.org/10.1021/nl801386m>.
- [29] Park C, Ihm J, Kim G. Decay behavior of localized states at reconstructed armchair graphene edges. *Phys Rev B* 2013;88:045403. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.88.045403>.
- [30] Koskinen P, Malola S, Häkkinen H. Evidence for graphene edges beyond zigzag and armchair. *Phys Rev B* 2009;80:073401. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.80.073401>.
- [31] Huang PY, Ruiz-Vargas CS, van der Zande AM, Whitney WS, Levendoff MP, Kevek JW, et al. Grains and grain boundaries in single-layer graphene atomic patchwork quilts. *Nature* 2011;469:389–92. <https://doi.org/10.1038/nature09718>.
- [32] Yang G, Xie Z, Cran M, Ng D, Easton CD, Ding M, et al. Functionalizing graphene oxide framework membranes with sulfonic acid groups for superior aqueous mixture separation. *J Mater Chem A* 2019;7:19682–90. <https://doi.org/10.1039/C9TA04031E>.
- [33] Farivar F, Lay Yap P, Tung TT, Losic D. Highly Water Dispersible Functionalized Graphene by Thermal Thiol-Ene Click Chemistry. *Materials* 2021;14:2830. <https://doi.org/10.3390/ma14112830>.
- [34] Ma Y-X, Xing D, Ruan Y-X, Du X-Y, La P-Q. Fabrication of Amino-Functionalized Magnetic Graphene Oxide Nanocomposites for Adsorption of Ag(I) from Aqueous Solution. *Environ Eng Sci* 2018;35:219–30. <https://doi.org/10.1089/ees.2016.0483>.
- [35] Diagboya PN, Mmako HK, Dikio ED, Mtunzi FM. Synthesis of amine and thiol dual functionalized graphene oxide for aqueous sequestration of lead. *J Environ Chem Eng* 2019;7:103461. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2019.103461>.

- [36] Nuengmatcha P, Mahachai R, Chanthai S. Adsorption of functionalized thiol-graphene oxide for removal of mercury from aqueous solution. *Asian J Chem* 2015;27:4167–70.
- [37] Feng L, Qin Z, Huang Y, Peng K, Wang F, Yan Y, et al. Boron-, sulfur-, and phosphorus-doped graphene for environmental applications. *Sci Total Environ* 2020;698:134239. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.134239>.
- [38] Kumar R, Sahoo S, Joanni E, Singh RK, Maegawa K, Tan WK, et al. Heteroatom doped graphene engineering for energy storage and conversion. *Mater Today* 2020;39:47–65. <https://doi.org/10.1016/j.mattod.2020.04.010>.
- [39] Shervedani RK, Amini A. Novel Graphene-Gold Hybrid Nanostructures Constructed via Sulfur Modified Graphene: Preparation and Characterization by Surface and Electrochemical Techniques. *Electrochimica Acta* 2014;121:376–85. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2013.12.044>.
- [40] Li Y, Bao L, Zhou Q, Ou E, Xu W. Functionalized Graphene Obtained via Thiol-Ene Click Reactions as an Efficient Electrochemical Sensor. *ChemistrySelect* 2017;2:9284–90. <https://doi.org/10.1002/slct.201700659>.
- [41] Oz Y, Barras A, Sanyal R, Boukherroub R, Szunerits S, Sanyal A. Functionalization of Reduced Graphene Oxide via Thiol–Maleimide “Click” Chemistry: Facile Fabrication of Targeted Drug Delivery Vehicles. *ACS Appl Mater Interfaces* 2017;9:34194–203. <https://doi.org/10.1021/acsami.7b08433>.
- [42] Piñeiro-García A, Vega-Díaz SM, Tristán F, Meneses-Rodríguez D, Labrada-Delgado GJ, Semetey V. Photochemical Functionalization of Graphene Oxide by Thiol–Ene Click Chemistry. *Ind Eng Chem Res* 2020;59:13033–41. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.0c01252>.
- [43] Wang J, Wang H, Wang Z. Fabrication silver/graphene oxide nanocomposite via UV-induced thiol-ene click reaction and its tribological application. *Tribol Int* 2023;190:109030. <https://doi.org/10.1016/j.triboint.2023.109030>.
- [44] Yap PL, Auyoong YL, Hassan K, Farivar F, Tran DNH, Ma J, et al. Multithiol functionalized graphene bio-sponge via photoinitiated thiol-ene click chemistry for efficient heavy metal ions adsorption. *Chem Eng J* 2020;395:124965. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.124965>.
- [45] Denis PA, Faccio R, Mombro AW. Is It Possible to Dope Single-Walled Carbon Nanotubes and Graphene with Sulfur? *ChemPhysChem* 2009;10:715–22. <https://doi.org/10.1002/cphc.200800592>.
- [46] Zhang R, Shehzad N, Zhang L, Amin B, Shahid I. Investigating the synergistic effect of sulfur and nitrogen co-doping in graphene for enhanced CO₂ reduction to CO: A computational study. *Diam Relat Mater* 2023;139:110310. <https://doi.org/10.1016/j.diamond.2023.110310>.
- [47] Cao Y, Wang P, Fan J, Yu H. Covalently functionalized graphene by thiourea for enhancing H₂-evolution performance of TiO₂ photocatalyst. *Ceram Int* 2021;47:654–61. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2020.08.173>.
- [48] Shellard PM, Srisubin T, Hartmann M, Butcher J, Fei F, Cox H, et al. A versatile route to edge-specific modifications to pristine graphene by electrophilic aromatic substitution. *J Mater Sci* 2020;55:10284–302. <https://doi.org/10.1007/s10853-020-04662-y>.
- [49] Fridman A. *Plasma Chemistry* by Alexander Fridman. 2012.
- [50] Bruggeman PJ, Kushner MJ, Locke BR, Gardeniers JGE, Graham WG, Graves DB, et al. Plasma–liquid interactions: a review and roadmap. *Plasma Sources Sci Technol* 2016;25:053002. <https://doi.org/10.1088/0963-0252/25/5/053002>.
- [51] Brisset J-L, Moussa D, Doubla A, Hnatiuc E, Hnatiuc B, Kamgang Youbi G, et al. Chemical Reactivity of Discharges and Temporal Post-Discharges in Plasma Treatment of

- Aqueous Media: Examples of Gliding Discharge Treated Solutions. *Ind Eng Chem Res* 2008;47:5761–81. <https://doi.org/10.1021/ie701759y>.
- [52] Bruggeman P, Verreycken T, González MÁ, Walsh JL, Kong MG, Leys C, et al. Optical emission spectroscopy as a diagnostic for plasmas in liquids: opportunities and pitfalls. *J Phys Appl Phys* 2010;43:124005. <https://doi.org/10.1088/0022-3727/43/12/124005>.
- [53] Cadornin BM, Tralli VD, Ceriani E, Benetoli LOB, Marotta E, Ceretta C, et al. Treatment of methyl orange by nitrogen non-thermal plasma in a corona reactor: The role of reactive nitrogen species. *J Hazard Mater* 2015;300:754–64. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2015.08.009>.
- [54] Brisset J-L, Hnatiuc E. Peroxynitrite: A Re-examination of the Chemical Properties of Non-thermal Discharges Burning in Air Over Aqueous Solutions. *Plasma Chem Plasma Process* 2012;32:655–74. <https://doi.org/10.1007/s11090-012-9384-x>.
- [55] Liu M, Preis S, Kornev I, Hu Y, Wei C-H. Pulsed corona discharge for improving treatability of coking wastewater. *J Environ Sci* 2018;64:306–16. <https://doi.org/10.1016/j.jes.2017.07.003>.
- [56] Milosavljevic BH, LaVerne JA. Pulse Radiolysis of Aqueous Thiocyanate Solution. *J Phys Chem A* 2005;109:165–8. <https://doi.org/10.1021/jp046088a>.
- [57] Dogliotti L, Hayon E. Flash photolysis study of sulfite, thiocyanate, and thiosulfate ions in solution. *J Phys Chem* 1968;72:1800–7. <https://doi.org/10.1021/j100851a073>.
- [58] Behar D, Bevan PLT, Scholes G. Pulse radiolysis of aqueous thiocyanate solutions. Nature of the intermediate transient species. *J Phys Chem* 1972;76:1537–42. <https://doi.org/10.1021/j100655a007>.
- [59] Budaev SL, Batoeva AA, Tsybikova BA. Effect of Fenton-like reactions on the degradation of thiocyanate in water treatment. *J Environ Chem Eng* 2014;2:1907–11. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2014.08.010>.
- [60] Baxendale JH, Bevan PLT, Stott DA. Pulse radiolysis of aqueous thiocyanate and iodide solutions. *Trans Faraday Soc* 1968;64:2389. <https://doi.org/10.1039/tf9686402389>.
- [61] Fitzgerald M, Bowie JH. The Generation of the Thiocyanate Radical and Cation from the Thiocyanate Anion [SCN]⁻ in the Gas Phase. The Rearrangements of Neutral and Cationic SCN. A Joint Experimental and Theoretical Study. *J Phys Chem A* 2004;108:3668–74. <https://doi.org/10.1021/jp0311308>.
- [62] Nippatlapalli N, Ganta A. Recent progress on application of nonthermal plasma for the degradation of aqueous emerging contaminants: A review on mechanism, reactor strategies, integrated systems and future perspective. *Process Saf Environ Prot* 2024;187:1454–70. <https://doi.org/10.1016/j.psep.2024.05.009>.
- [63] Mezyk SP, Bartels DM. Rate Constant and Activation Energy Measurement for the Reaction of Atomic Hydrogen with Thiocyanate and Azide in Aqueous Solution. *J Phys Chem A* 2005;109:11823–7. <https://doi.org/10.1021/jp055477h>.
- [64] Wong CHA, Sofer Z, Klímová K, Pumera M. Microwave Exfoliation of Graphite Oxides in H₂S Plasma for the Synthesis of Sulfur-Doped Graphenes as Oxygen Reduction Catalysts. *ACS Appl Mater Interfaces* 2016;8:31849–55. <https://doi.org/10.1021/acsami.6b10199>.
- [65] Zhao G-B, John S, Zhang J-J, Hamann JC, Muknahallipatna SS, Legowski S, et al. Production of hydrogen and sulfur from hydrogen sulfide in a nonthermal-plasma pulsed corona discharge reactor. *Chem Eng Sci* 2007;62:2216–27. <https://doi.org/10.1016/j.ces.2006.12.052>.
- [66] Rezaei F, Vanraes P, Nikiforov A, Morent R, De Geyter N. Applications of Plasma-Liquid Systems: A Review. *Materials* 2019;12:2751. <https://doi.org/10.3390/ma12172751>.

- [67] Wolf RA. Atmospheric pressure plasma for surface modification. Hoboken, New Jersey: Beverly, MA: Wiley; Scrivener; 2013.
- [68] Dey A, Chronos A, Braithwaite NSTJ, Gandhiraman RP, Krishnamurthy S. Plasma engineering of graphene. *Appl Phys Rev* 2016;3:021301. <https://doi.org/10.1063/1.4947188>.
- [69] Zhou J, Qi F, Chen Y, Wang Z, Zheng B, Wang X. CVD-grown three-dimensional sulfur-doped graphene as a binder-free electrocatalytic electrode for highly effective and stable hydrogen evolution reaction. *J Mater Sci* 2018;53:7767–77. <https://doi.org/10.1007/s10853-018-2118-6>.
- [70] Di Pietro P, Forte G, Snyders R, Satriano C, Bittencourt C, Thiry D. Sulphur functionalization of graphene oxide by radiofrequency plasma. *Plasma Process Polym* 2020;17:2000039. <https://doi.org/10.1002/ppap.202000039>.
- [71] Sanders RL, Washton NM, Mueller KT. Measurement of the Reactive Surface Area of Clay Minerals Using Solid-State NMR Studies of a Probe Molecule. *J Phys Chem C* 2018;114:5491–8. <https://doi.org/10.1038/s41598-018-30870-3>.
- [72] Miao Y, Ma Y, Wang Q. Plasma-Assisted Simultaneous Reduction and Nitrogen/Sulfur Codoping of Graphene Oxide for High-Performance Supercapacitors. *ACS Sustain Chem Eng* 2019;7:7597–608. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.8b05838>.
- [73] Tian Y, Wei Z, Wang X, Peng S, Zhang X, Liu W. Plasma-etched, S-doped graphene for effective hydrogen evolution reaction. *Int J Hydrog Energy* 2017;42:4184–92. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2016.09.142>.
- [74] Gura L, Brinker M, Marschalik P, Kalaß F, Junkes B, Junkes H, et al. The real honeycomb structure—From the macroscopic down to the atomic scale. *J Appl Phys* 2023;133. <https://doi.org/10.1063/5.0148421>.
- [75] Singh AK, Penev ES, Yakobson BI. Armchair or Zigzag? A tool for characterizing graphene edge. *Comput Phys Commun* 2011;182:804–7. <https://doi.org/10.1016/j.cpc.2010.11.029>.
- [76] Ellman GL. Tissue sulfhydryl groups. *Arch Biochem Biophys* 1959;82:70–7. [https://doi.org/10.1016/0003-9861\(59\)90090-6](https://doi.org/10.1016/0003-9861(59)90090-6).
- [77] Laux CO, Spence TG, Kruger CH, Zare RN. Optical diagnostics of atmospheric pressure air plasmas. *Plasma Sources Sci Technol* 2003;12:125–38. <https://doi.org/10.1088/0963-0252/12/2/301>.
- [78] Zounia M, Hakimi M, Yazdi MRS, Zare H, Amiri A. The effect of thiol ligands on the adsorption behavior of silver ions on functionalized nanomagnetic graphene oxides. *Diam Relat Mater* 2024;144:110943. <https://doi.org/10.1016/j.diamond.2024.110943>.
- [79] Gaidukevič J, Barkauskas J, Malaika A, Rechnia-Gorący P, Możdżyńska A, Jasulaitienė V, et al. Modified graphene-based materials as effective catalysts for transesterification of rapeseed oil to biodiesel fuel. *Chin J Catal* 2018;39:1633–45. [https://doi.org/10.1016/S1872-2067\(18\)63087-6](https://doi.org/10.1016/S1872-2067(18)63087-6).
- [80] Zhang R, Peng B, Yuan Y. Flexible printed humidity sensor based on poly(3,4-ethylenedioxythiophene)/reduced graphene oxide/Au nanoparticles with high performance. *Compos Sci Technol* 2018;168:118–25. <https://doi.org/10.1016/j.compscitech.2018.09.013>.
- [81] Wang Z, Li P, Chen Y, He J, Zhang W, Schmidt OG, et al. Pure thiophene–sulfur doped reduced graphene oxide: synthesis, structure, and electrical properties. *Nanoscale* 2014;6:7281–7. <https://doi.org/10.1039/C3NR05061K>.
- [82] Wang Z, Li P, Chen Y, He J, Zhang W, Schmidt OG, et al. Pure thiophene–sulfur doped reduced graphene oxide: synthesis, structure, and electrical properties. *Nanoscale* 2014;6:7281–7. <https://doi.org/10.1039/C3NR05061K>.

- [83] Chen W, Zhu Z, Li S, Chen C, Yan L. Efficient preparation of highly hydrogenated graphene and its application as a high-performance anode material for lithium ion batteries. *Nanoscale* 2012;4:2124. <https://doi.org/10.1039/c2nr00034b>.
- [84] Kovtun A, Jones D, Dell'Elce S, Treossi E, Liscio A, Palermo V. Accurate chemical analysis of oxygenated graphene-based materials using X-ray photoelectron spectroscopy. *Carbon* 2019;143:268–75. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2018.11.012>.
- [85] Gobbo P, Biesinger MC, Workentin MS. Facile synthesis of gold nanoparticle (AuNP)–carbon nanotube (CNT) hybrids through an interfacial Michael addition reaction. *Chem Commun* 2013;49:2831. <https://doi.org/10.1039/c3cc00050h>.
- [86] Lucchese MM, Stavale F, Ferreira EHM, Vilani C, Moutinho MVO, Capaz RB, et al. Quantifying ion-induced defects and Raman relaxation length in graphene. *Carbon* 2010;48:1592–7. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2009.12.057>.
- [87] Cançado LG, Da Silva MG, Martins Ferreira EH, Hof F, Kampioti K, Huang K, et al. Disentangling contributions of point and line defects in the Raman spectra of graphene-related materials. *2D Mater* 2017;4. <https://doi.org/10.1088/2053-1583/aa5e77>.
- [88] Nazari B, Ranjbar Z, Hashjin RR, Rezvani Moghaddam A, Momen G, Ranjbar B. Dispersing graphene in aqueous media: Investigating the effect of different surfactants. *Colloids Surf Physicochem Eng Asp* 2019;582:123870. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2019.123870>.
- [89] BUEYrNER GR. SPIN TRAPPING: ESR PARAMETERS OF SPIN ADDUCTS n.d.:45.
- [90] Benetoli LOB, Cadorin BM, Baldissarelli VZ, Geremias R, de Souza IG, Debacher NA. Pyrite-enhanced methylene blue degradation in non-thermal plasma water treatment reactor. *J Hazard Mater* 2012;237–238:55–62. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2012.07.067>.
- [91] Benetoli LOB, Cadorin BM, Postiglione C da S, Souza IG de, Debacher NA. Effect of temperature on methylene blue decolorization in aqueous medium in electrical discharge plasma reactor. *J Braz Chem Soc* 2011;22:1669–78. <https://doi.org/10.1590/S0103-50532011000900008>.
- [92] Crema APS, Piazza Borges LD, Micke GA, Debacher NA. Degradation of indigo carmine in water induced by non-thermal plasma, ozone and hydrogen peroxide: A comparative study and by-product identification. *Chemosphere* 2020;244:125502. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2019.125502>.
- [93] Pinder JW, Major GH, Baer DR, Terry J, Whitten JE, Čechal J, et al. Avoiding common errors in X-ray photoelectron spectroscopy data collection and analysis, and properly reporting instrument parameters. *Appl Surf Sci Adv* 2024;19:100534. <https://doi.org/10.1016/j.apsadv.2023.100534>.
- [94] Chen X, Wang X, Fang D. A review on C1s XPS-spectra for some kinds of carbon materials. *Fuller Nanotub Carbon Nanostructures* 2020.
- [95] Elliot AJ, Geertsen S, Buxton GV. Oxidation of thiocyanate and iodide ions by hydrogen atoms in acid solutions. A pulse radiolysis study. *J Chem Soc Faraday Trans 1 Phys Chem Condens Phases* 1988;84:1101–12. <https://doi.org/10.1039/F19888401101>.
- [96] Finkelstein E, Rosen GM, Rauckman EJ. Spin trapping of superoxide and hydroxyl radical: Practical aspects. *Arch Biochem Biophys* 1980;200:1–16. [https://doi.org/10.1016/0003-9861\(80\)90323-9](https://doi.org/10.1016/0003-9861(80)90323-9).
- [97] Buxton GV, Greenstock CL, Helman WP, Ross AB. Critical Review of rate constants for reactions of hydrated electrons, hydrogen atoms and hydroxyl radicals ($\cdot\text{OH}/\cdot\text{O}^-$ in Aqueous Solution. *J Phys Chem Ref Data* 1988;17:513–886. <https://doi.org/10.1063/1.555805>.

- [98] St Denis TG, Vecchio D, Zadlo A, Rineh A, Sadasivam M, Avci P, et al. Thiocyanate potentiates antimicrobial photodynamic therapy: In situ generation of the sulfur trioxide radical anion by singlet oxygen. *Free Radic Biol Med* 2013;65:800–10. <https://doi.org/10.1016/j.freeradbiomed.2013.08.162>.
- [99] Davies MJ, Forni LG, Shuter SL. Electron spin resonance and pulse radiolysis studies on the spin trapping of sulphur-centered radicals. *Chem Biol Interact* 1987;61:177–88. [https://doi.org/10.1016/0009-2797\(87\)90038-X](https://doi.org/10.1016/0009-2797(87)90038-X).
- [100] Graceffa P. Spin trapping the cysteine thiyl radical with phenyl-*N*-*t*-butylnitrone. *Biochim Biophys Acta BBA - Protein Struct Mol Enzymol* 1988;954:227–30. [https://doi.org/10.1016/0167-4838\(88\)90076-3](https://doi.org/10.1016/0167-4838(88)90076-3).
- [101] Scott MJ, Billiar TR, Stoyanovsky DA. N-tert-butylmethanimine N-oxide is an efficient spin-trapping probe for EPR analysis of glutathione thiyl radical. *Sci Rep* 2016;6:38773. <https://doi.org/10.1038/srep38773>.
- [102] Kim SS, Britcher L, Kumar S, Griesser HJ. XPS Study of Sulfur and Phosphorus Compounds with Different Oxidation States. *Sains Malays* 2018;47:1913–22. <https://doi.org/10.17576/jsm-2018-4708-33>.
- [103] Gao A, Rizo PJ, Zoethout E, Scaccabarozzi L, Lee CJ, Banine V, et al. Extreme ultraviolet induced defects on few-layer graphene. *J Appl Phys* 2013;114:044313. <https://doi.org/10.1063/1.4817082>.
- [104] Bruggeman P, Leys C. Non-thermal plasmas in and in contact with liquids. *J Phys Appl Phys* 2009;42:053001. <https://doi.org/10.1088/0022-3727/42/5/053001>.
- [105] Huang Y, Wang M, Li Z, Gong Y, Zeng EY. In situ remediation of mercury-contaminated soil using thiol-functionalized graphene oxide/Fe-Mn composite. *J Hazard Mater* 2019;373:783–90. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2019.03.132>.
- [106] da Silva AFF, Winiarski JP, Santana ER, Benetoli LO de B, Debacher NA, Vieira IC. Sulfur-functionalized graphene obtained by a non-thermal plasma process for simultaneous electrochemical determination of tert-butylhydroquinone and bisphenol A. *Mater Res Bull* 2024;177:112875. <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2024.112875>.

ANEXO A – DADOS DO MATERIAL COMERCIAL

Technical Data Sheet



Trade name: XP Graphene
Powder Product No: 001
Version: 2.1

Page 1 of 3

Print date: 01.02.2020
Revision date: 01.02.2020

1. Product Description:

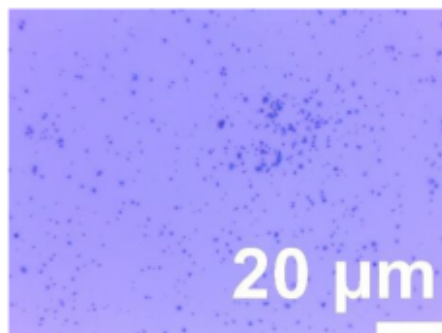
The XP Graphene from 2DM consists of high quality Extra Performance graphene powder. Our graphene is manufactured using a registered “top-down” approach exfoliation method. 2DM's graphene can be used in a wide range of applications such as composites, paintings, batteries, conductive inks or coatings.

2. Technical Aspects

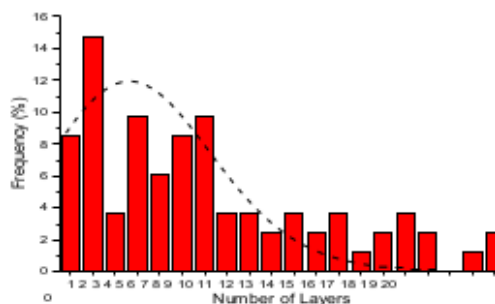
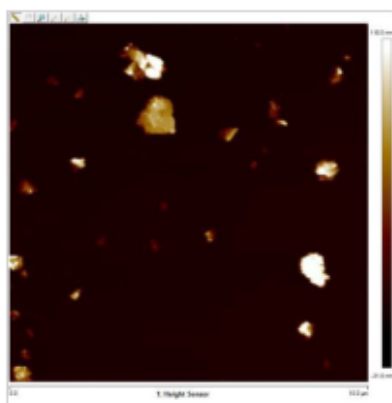
Parameter	
Appearance	Black Powder
Carbon Content	>95%
Average Specific Area	100-140 m ² /g
Average Lateral Size	1-2 μm

3. Characterization

3.1. Optical Microscopy



3.2. Atomic Force Microscopy



Technical Data Sheet

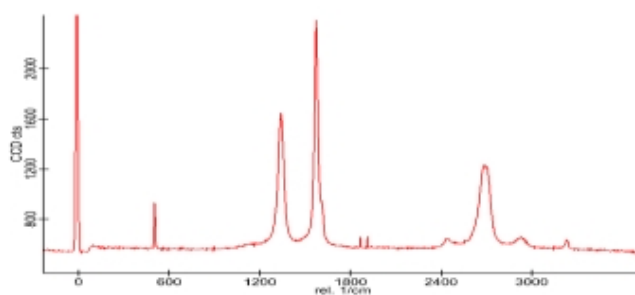
Trade name: XP Graphene
Powder Product No: 001
Version: 2.1

Page 2 of 3

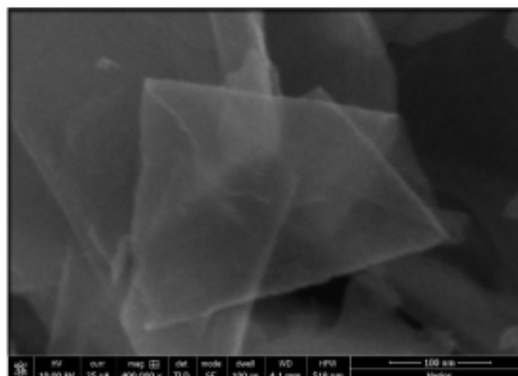
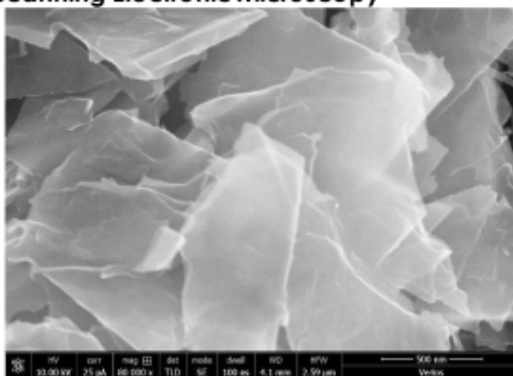


Print date: 01.02.2020
Revision date: 01.02.2020

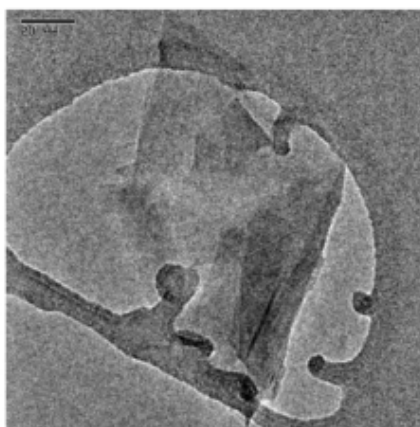
3.3. Raman Spectroscopy



3.4. Scanning Electronic Microscopy



3.5. Transition Electronic Microscopy



Technical Data Sheet

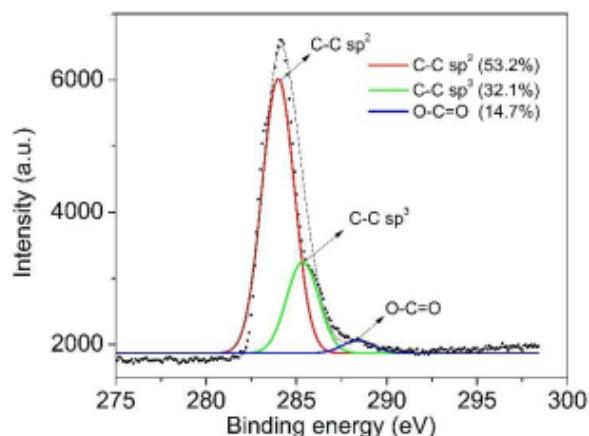
Trade name: XP Graphene
Powder Product No: 001
Version: 2.1

Page 3 of 3



Print date: 01.02.2020
Revision date: 01.02.2020

3.6. X-Ray Photoelectron Spectroscopy



4. Safety Handling and Storage

- 4.1. Handle carefully in wide ventilated area or equipped with exhaustion and using appropriate PPE: Gloves and dust mask
- 4.2. Storage in dry place protected from light
- 4.3. First Aid Measures:

Inhalation: Remove the victim to fresh air. Closely monitor the victim for signs of respiratory problem, such as difficulty in breathing, coughing wheezing, or pain. In such cases seek immediate medical assistance.

Skin contact: Wash off with soap and plenty of water. Seek medical assistance if irritation persists.

Eye contact: Flush eyes with water as a precaution. Seek medical assistance if irritation persists.

Ingestion: Never give anything by mouth to an unconscious person. Rinse mouth with water.

Self-protection of the first aider: Gloves, NR95 face mask

Most important symptoms and effects, both acute and delayed

To the best of our knowledge, the chemical, physical, and toxicological properties have not been thoroughly investigated.

***For more Safety and Health information please refer to Product Safety Data Sheet**

All test data provided are typical values and not intended to be specification values.

2DM is continually engaging in research, hence it reserves the right to update the information where necessary, without notice.

2DM does not assume any liability arising out of the application or use of the product described herein;

All information contained herein is not a warranty of any kind, is for information only and does not imply warranty of merchantability or fitness for a particular purpose.