

## SÍNTESE DE ÓXIDO DE GRAFENO A PARTIR DO GRAFITE OBTIDO DE PILHAS DE ZINCO-CARBONO EXAURIDAS

Marielen Cozer Ribas (\*), Ana Paula de Oliveira 2, João Pedro do Prado 3, Tássia Rhuna Tonial dos Santos 4, Murilo Barbosa de Andrade 5

\*Centro Universitário Dinâmica das Cataratas – UDC; e-mail: marielencozer@yahoo.com.br

### RESUMO

O grande volume de lixo eletrônico gerado na atualidade tem fomentado a busca por alternativas de reaproveitamento e recuperação dos resíduos sólidos gerados tanto por questões ambientais como econômicas. No caso das pilhas de zinco-carbono, além do metal que pode ser recuperado, temos ainda o bastão de grafite, o qual fornece uma fonte de matéria prima para a produção de óxido de grafeno, produto este de alto valor tecnológico e comercial na atualidade. Dessa forma, este trabalho teve por objetivo produzir óxido de grafeno pelo método de esfoliação química utilizando fontes alternativas, buscando reduzir os custos de produção e minimizar os danos ambientais causados pelo descarte das pilhas. Para tanto, realizou-se através da abertura de pilhas exauridas de zinco-carbono retirando-se o bastão de grafite da região central da pilha e feita a moagem do mesmo. Primeiramente, fez o processo de pré-oxidação do grafite por agentes químicos (ácido sulfúrico + pentóxido de fósforo + persulfato de potássio) e a lavagem do óxido de grafite até pH neutro. Em seguida, o material resultante foi submetido a etapa de oxidação (ácido sulfúrico + permanganato de potássio + peróxido de hidrogênio), e após esta a reação foi interrompida com ácido clorídrico, deixando a mistura em repouso. O conteúdo da reação foi lavado até que o pH da água de lavagem fosse aproximadamente 7,0, seguida da separação do material sólido e secagem. O material obtido foi caracterizado pelas técnicas MEV, MET, EDX e TXRF. Os resultados TXRF indicaram a presença de diversos elementos químicos presentes na composição da pilha, não sendo possível obter óxido de grafeno puro. Além disso, pelas análises EDX e MET, foi observada grande quantidade de carbono e oxigênio, sendo essa uma característica do óxido de grafeno, com uma organização molecular semelhante ao formato de folhas, indicando um crescimento ordenado, respectivamente. Mesmo os resultados obtidos até então não serem totalmente conclusivos, foram observados fortes indícios experimentais de o produto formado ser o óxido de grafeno.

**PALAVRAS-CHAVE:** Grafeno, esfoliação química, resíduos de pilhas.

### ABSTRACT

The large volume of electronic waste generated today has encouraged the search for alternatives to reuse and recovery the solid waste generated by both environmental and economic issues. In the case of zinc-carbon batteries, besides the recoverable metal, we also have the graphite stick, which provides a source of raw material for the production of graphene oxide, a product of high technological and commercial value actually. Thus, the objective of this work was to produce graphene oxide by the chemical exfoliation method using alternative sources, aiming to reduce production costs and minimize environmental damage caused by the disposal of batteries. For this purpose, the depleted zinc-carbon cells was opened and the graphite stick was removed from the central region of the battery and posteriorly it was milled. Firstly, it made the process of pre-oxidation of graphite by chemical agents (sulfuric acid + phosphorus pentoxide + potassium persulfate) and washing the graphite oxide into neutral pH. Then, the resulting material was subjected to the oxidation step (sulfuric acid + potassium permanganate + hydrogen peroxide), and after that the reaction was interrupted with hydrochloric acid, leaving the mixture to stand. The reaction contents were washed until the pH of the wash water was approximately 7.0, followed by separation of the solid material and drying it. The material obtained was characterized by MEV, MET, EDX and TXRF techniques. The TXRF results indicated the presence of several chemical elements present in the composition of the battery, and it is not possible to obtain the pure graphene oxide. In addition, a large amount of carbon and oxygen was observed by the EDX and MET analyzes, which is a characteristic of graphene oxide, with a molecular organization similar to the leaf format, indicating an ordered growth, respectively. Even the results obtained until now were not completely conclusive, strong experimental evidence was observed of that the product formed was graphene oxide.

**KEY WORDS:** Graphene, chemical scrub, waste batteries.

### INTRODUÇÃO

Atualmente temos um consumo elevado de pilhas devido ao uso intenso de diversos aparelhos eletrônicos. Entretanto, esse aparato da modernidade está causando problemas ambientais graves, pois sua composição envolve metais que causam riscos à saúde humana. Caso, após a utilização das pilhas, não seja feita a destinação correta, pode ocorrer por exemplo a



lixiviação de metais para os recursos hídricos. Nesse âmbito, a reciclagem das pilhas exauridas apresenta-se como uma alternativa para solução desse problema ambiental, além da potencialidade de recuperação de metais e do bastão de grafite presentes na pilha de zinco-carbono (EBIN et al., 2016).

O grafite presente na pilha pode ser usado para síntese do grafeno, material este que tem ganhado muita atenção do setor industrial e do meio acadêmico em função de suas características físico-químicas, com uma grande gama de aplicações como o controle do movimento de cargas elétricas, em capacitores, transistores ou dispositivos fotoelétricos (CHENG et al., 2018; ZHANG et al., 2015), além de diversas aplicações na medicina (GHANY, ELSHERIF E HANDAL, 2017) e no tratamento de água potável (MARIN et al., 2016). Paralelo a isso, são avaliadas tecnologias alternativas para o processo de síntese do grafeno, visto que os métodos empregados atualmente apresentam limitações acerca da baixa quantidade de produto resultante, alto custo e do elevado tempo para a produção.

A síntese do grafeno pode ser realizada por diversos métodos, cada modo de produção pode ser utilizado dependendo da aplicação e da qualidade desejada do grafeno. Os métodos mais populares são esfoliação mecânica e esfoliação química (REN, RONG e YU, 2018).

A esfoliação química consiste em duas etapas, primeiro se obtém o óxido de grafite, etapa conhecida como método *Hummers e Offeeman*, sendo este um método considerado por muitos a rota ideal para síntese do grafeno. Segundo *Hummers e Offeeman* (1958), a oxidação de grafite para óxido grafitico é realizada tratando grafite com essencialmente uma mistura livre de água e ácido sulfúrico concentrado, nitrato de sódio e permanganato de potássio. A adição dessas substâncias promove o espaçamento entre as camadas de grafeno contido no grafite. A segunda etapa conhecida como esfoliação, utiliza o óxido de grafite para produzir uma única camada ou dupla camada de grafeno. A metodologia utilizada nesse estudo para síntese de grafeno foi esfoliação química, seguindo a metodologia apresentada por KOVTYUKHOVA et al., (1999) sendo esse chamado de método *Hummers* modificado.

## OBJETIVOS

O objetivo do trabalho foi a reciclagem de bastões de grafite encontrados em pilhas inutilizadas e sua utilização como matéria prima para sintetização de óxido de grafeno.

## METODOLOGIA

O processo resumido da produção do grafeno a partir do grafite coletado em pilhas exauridas, utilizando o método de esfoliação química é apresentado na Figura 1.

Primeiramente realizou-se a seleção das pilhas classificando-as de acordo com o tipo e marca. As pilhas da marca Rayovac de zinco-carbono foram utilizadas. Além disso, optou-se por não misturar diferentes marcas mesmo que as pilhas fossem do mesmo tipo para garantir que os bastões de grafite tivessem a mesma composição.

A extração dos bastões de grafite realizou-se através da abertura de pilhas exauridas de zinco-carbono retirando-se o bastão de grafite da região central da pilha. Em seguida, utilizou-se um moinho de facas para moer uma batelada de 70 g de bastões de grafite por cerca de 5 minutos.

### Etapa de pré-oxidação

Em um balão de fundo chato de 250 mL limpo e seco, foram adicionadas 10 g de grafite, 36 mL de ácido sulfúrico P.A., 5 g de pentóxido de fósforo e 5 g de persulfato de potássio. Posteriormente homogeneizou-se a solução, acoplou-se ao balão uma coluna de Vigreux e deixou-se sob agitação vigorosa para garantir a permanência da homogeneidade dos reagentes, em banho de óleo sintético à 80°C por 5 h.

Ao final da reação, retirou-se a barra magnética e despejou-se o conteúdo do balão em um béquer que foi previamente preenchido com aproximadamente 4 L de água deionizada. Assim, iniciou-se o processo de lavagem do óxido de grafite formado até se obter o pH neutro. Por fim, filtrou-se esse soluto à vácuo e em seguida foi secado em uma estufa à 60°C por 12h.

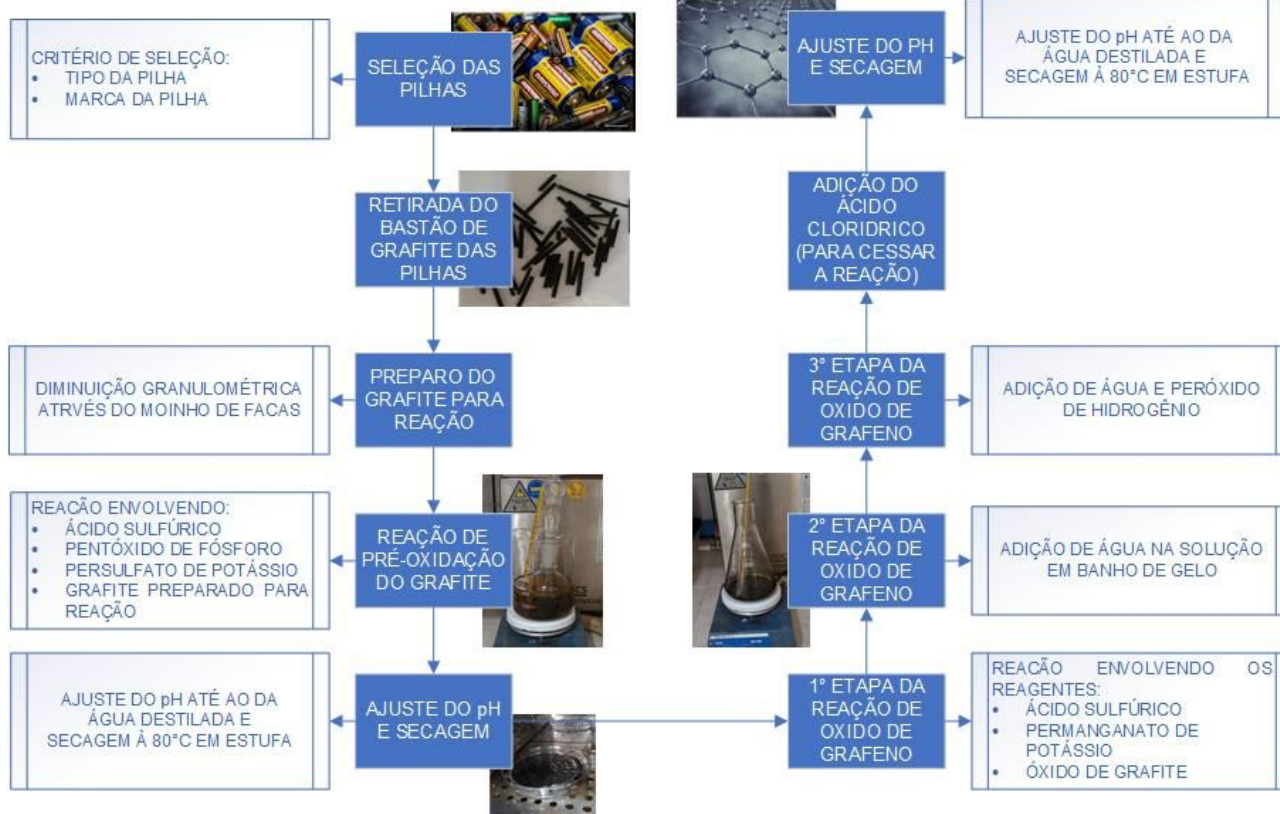
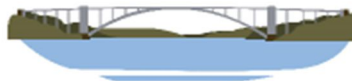


Figura 1: Esquema do processo de produção de óxido de grafeno a partir de pilhas esgotadas. Fonte: Autor do trabalho.

### Etapa de oxidação

Em um erlenmeyer foram adicionadas 2 g de grafite pré-oxidado (produto da primeira etapa de reação). A mistura foi aquecida até uma temperatura de 35°C e após seu equilíbrio térmico adicionou-se 46 mL de ácido sulfúrico P.A. Ao término da homogeneização, acrescentou-se 6 g de permanganato de potássio e manteve-se a temperatura de 35°C pelo período de 2 horas, sob agitação.

Após essa etapa, colocou-se a reação em banho de gelo e adicionou-se lentamente à reação 92 mL de água deionizada, mantendo sob agitação e garantindo que a temperatura não ultrapasse 50°C. Mediante estabilização da temperatura, iniciou-se a contagem do tempo e mais 2 horas de reação foram necessárias. Ao final, adicionou-se aos poucos mais 280 mL de água e 5 mL de peróxido de hidrogênio (35%) até que a solução mudasse de cor (inicialmente marrom escuro) e ficasse amarelo-dourada.

O conteúdo da reação foi então transferido para um novo recipiente contendo uma solução de ácido clorídrico 10% (v/v), para que a reação fosse interrompida e deixou-se em contato. Completou-se o volume da mistura para 4 L com água deionizada e deixou-se a solução descansando por 12 h. Em seguida, a mistura foi lavada até que o pH da água de lavagem fosse aproximadamente 7,0, seguida da separação do material sólido de interesse por centrifugação (3500 rpm, 10 min). O produto obtido pela reação foi seco em placas de petri para a formação do filme, em uma estufa à 70°C durante 12 horas.

### Caracterização

O material foi caracterizado utilizando-se as técnicas de microscopia eletrônica de varredura (MEV), microscopia eletrônica de transmissão (MET), energia dispersiva (EDX) e Fluorescência de Raios X por Reflexão Total (TXRF). A caracterização do material é de grande importância para a análise e certificação se o material produzido realmente tratava-se de óxido de grafeno.



## RESULTADOS

A caracterização elementar do grafite utilizado como matéria prima para produção de grafeno foi realizada pela técnica TXRF, na qual são determinados os elementos presentes na amostra, conforme Tabela 1. Além disso, fez-se ainda a caracterização do material, após o processo para síntese do grafeno utilizando o método *Hummers* modificado (Tabela 1).

**Tabela 1. Caracterização elementar das amostras de grafite antes e após a síntese do grafeno**  
Fonte: Autor do trabalho

Elemento	Grafite	Produto obtido após a síntese
	Concentração média (mg kg <sup>-1</sup> )	Concentração média (mg kg <sup>-1</sup> )
Na	51972 ± 15599	38634 ± 5368
Al	2123 ± 484	2161 ± 309
S	1898 ± 307	5218 ± 168
K	651 ± 89	1080 ± 13
Ca	1356 ± 50	1032 ± 65
Ti	463 ± 20	600 ± 28
V	23,2 ± 0,7	37 ± 3
Cr	127 ± 36	11,1 ± 0,6
Mn	12460 ± 1485	4725 ± 502
Fe	4367 ± 875	907 ± 26
Ni	23,1 ± 3,6	18,4 ± 3,3
Cu	11,8 ± 2,5	10,3 ± 0,3
Zn	8056 ± 136	60,3 ± 6,2
As	22,8 ± 0,6	10,7 ± 0,1
Rb	3,4 ± 1,0	4,2 ± 0,3
Sr	27,0 ± 4,4	24,3 ± 0,4
Pb	23,3 ± 9,2	18,1 ± 1,7

Conforme observado na Tabela 1, a matéria prima utilizada para a síntese do grafeno apresenta vários outros elementos, além do carbono que compõe o grafite. A presença destes outros elementos está relacionada com a pureza do grafite empregado para a fabricação de pilhas, e ainda com a presença de alguns metais na produção das demais partes constituintes da pilha de zinco carbono, que podem ter sido transferidos para o bastão de grafite durante o processo de produção da pilha e ao longo da vida útil da mesma. Os elementos que recebem destaque na composição são o manganês (Mn), ferro (Fe) e zinco (Zn), visto que são elementos presentes nos demais componentes da pilha, e que aparecem em significativa quantidade no bastão de grafite, o que pode representar um contaminante no produto final, o grafeno. Porém, com base nos dados da Tabela 1, observa-se que as etapas do processo de síntese, por meio de lavagens, auxiliam na retirada de significativa quantidade dos elementos contaminantes e, conseqüente purificação do produto final.

Por meio dos resultados obtidos pela análise de MEV, apresentados na Figura 1, é possível observar que houve significativa aglomeração do material e a formação de uma camada espessa que possui uma certa rugosidade. Além disso, não houve a formação de cristalitos grandes, isto é, as partículas formadas são pequenas.

Nos resultados obtidos na análise de EDX, apresentados na Figura 2, observa-se uma grande quantidade de carbono e oxigênio, sendo essa uma característica do óxido de grafeno. A presença do enxofre como impureza pode ser devido a utilização do ácido sulfúrico na reação e o mesmo se apresenta como um subproduto, resultado este também observado pela análise TXRF (Tabela 1).

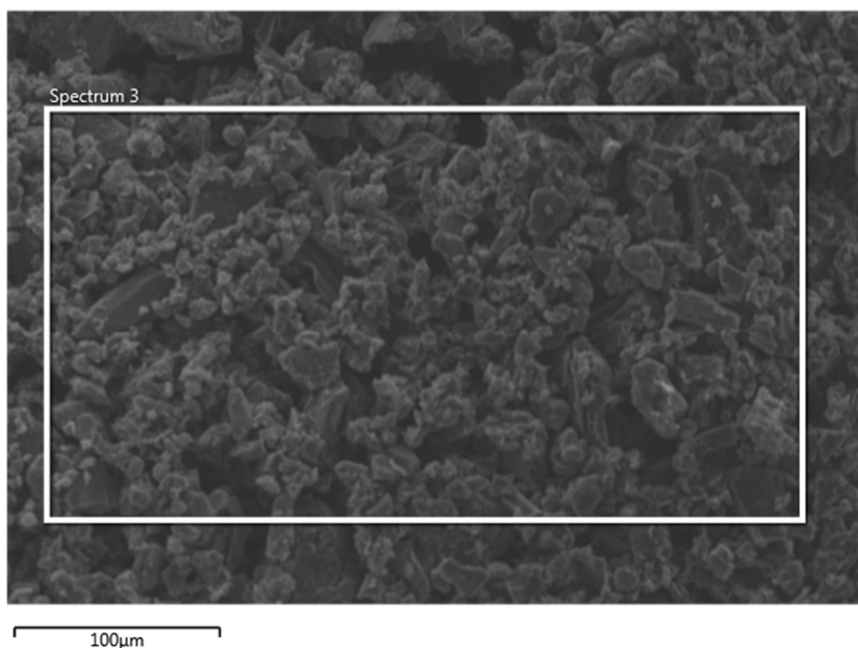
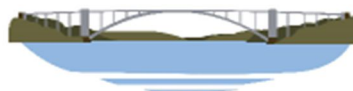


Figura 1: Análise por microscopia eletrônica de varredura. Fonte: Autor do trabalho

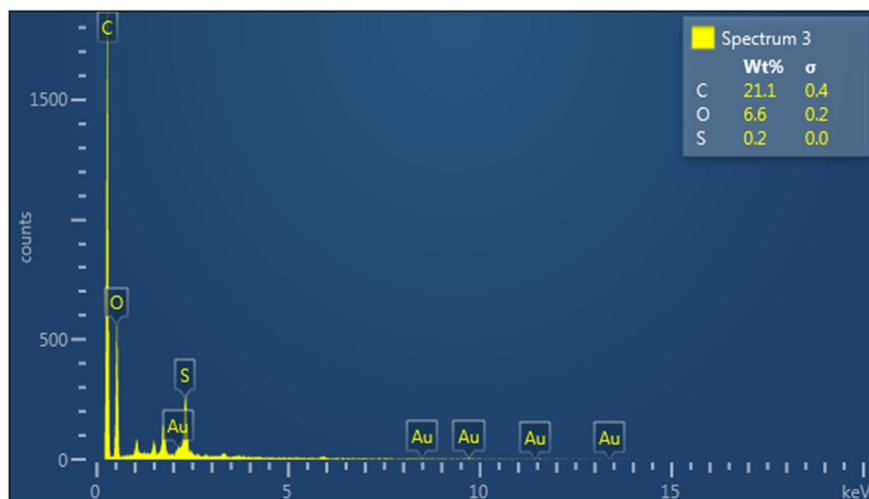


Figura 2: Análise EDX. Fonte: Autor do trabalho

Na Figura 3, observa-se a organização molecular semelhante ao formato de folhas, indicando um crescimento ordenado. As linhas mais densas expressam direção de crescimento preferencial do plano. Na Figura 3 (A), observa-se um formato de lamela, indicando que a reação não recebeu energia suficiente. No entanto, na Figura 3 (B), o formato arredondado sugere que foi fornecida energia suficiente para a reação.

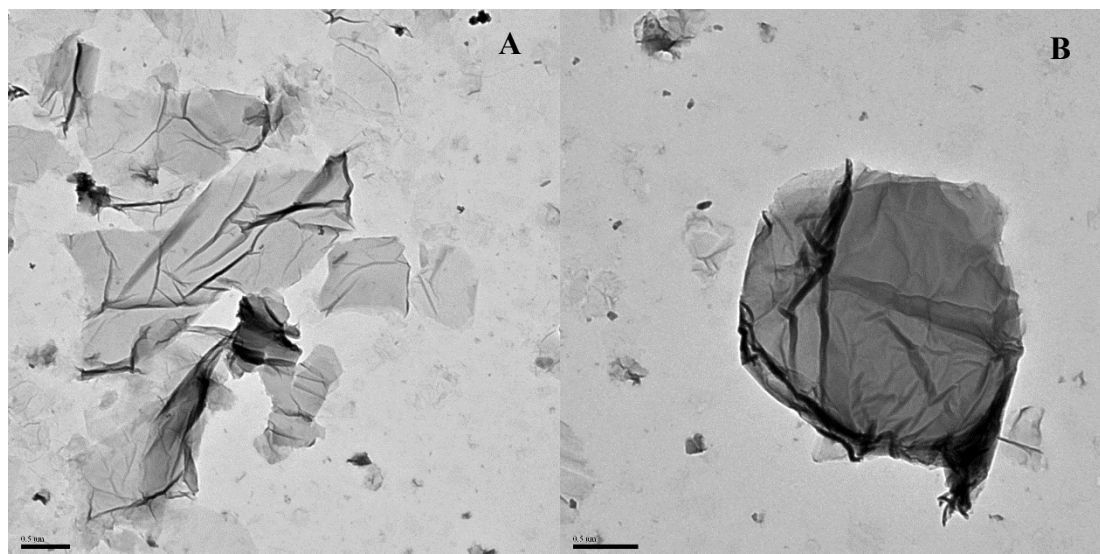
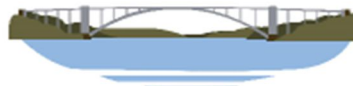


Figura 3: Análise MET. Fonte: Autor do trabalho

## CONCLUSÃO

A metodologia de KOVTYUKHOVA et al. (1999) mostrou-se promissora para a reciclagem do grafite que se encontra em pilhas descartadas. Sendo assim, a reciclagem se mostra uma alternativa sustentável para reciclar e agregar valor para um material que apresenta risco ao meio ambiente e a saúde humana se descartado de forma incorreta.

Os resultados obtidos mostraram que o material tem formato laminar fino, no qual ocorreu preferencialmente o crescimento em direções longitudinais e posteriormente o material cresce em outras direções. Apesar de os resultados apresentados neste estudo ainda não serem suficientemente conclusivos, verificou-se fortes indícios que o material obtido pode ser óxido de grafeno.

Para uma melhor caracterização do material formado serão realizados os ensaios de FTIR e Raman.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Ebin, B.; Petranikova, M.; Steenare, B. M.; Ekberg, C.; **Production of zinc and manganese oxide particles by pyrolysis of alkaline and Zn-C battery waste.** Waste Management, v. 51, p. 157–167, 2016.
2. Cheng, H.; Huang, Y.; Qu, L.; Cheng, Q.; Shi, G.; Jiang, L. **Flexible in-plane graphene oxide moisture-electric converter for touchless interactive panel.** Nano Energy, v. 45, n. October 2017, p. 37–43, 2018.
3. Zhang, Y.; Li, H.; Kuo, L.; Dong, P.; Yan, F. **Recent Applications of Graphene in Dye-sensitized Solar Cells.** Current Opinion in Colloid and Interface Science, v. 20, n. 5–6, p. 406–415, 2015.
4. Ghany, N. A. A.; Elsharif, S. A.; Handal, H. T. **Revolution of Graphene for different applications: State-of-the-art.** Surfaces and Interfaces, v. 9, n. June, p. 93–106, 2017.
5. Marin, P.; Módenes, A. N.; Bergamasco, R.; Paraíso, P. R.; Hamoudi, S. **Synthesis, Characterization and Application of ZrCl<sub>4</sub>-Graphene Composite Supported on Activated Carbon for Efficient Removal of Fluoride to Obtain Drinking Water.** Water, Air, and Soil Pollution, v. 227, n. 12, p. 15, 2016.
6. Ren, S.; Rong, P.; Yu, Q. **Preparations, properties and applications of graphene in functional devices: A concise review.** Ceramics International, v. 44, n. 11, p. 11940–11955, 2018.
7. Hummers, W. S.; Offeman, R. E. **Preparation of Graphitic Oxide.** Journal of the American Chemical Society, v. 80, n. 6, p. 1339, 1958.
8. Kovtyukhova, N. I.; Olivier, B. R.; Mallouk, T. E.; Chizhik, S. A.; Buzaneva, E. V.; Gorchinskiy, A. D. **Layer-by-layer assembly of ultrathin composite films from micron-sized graphite oxide sheets and polycations.** Chemistry of Materials, v. 11, n. 3, p. 771–778, 1999.