

UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ  
DEPARTAMENTO ACADÊMICO DE ENGENHARIA QUÍMICA  
CURSO DE ENGENHARIA QUÍMICA

JOÃO PEDRO DO PRADO

**SÍNTESE DO GRAFENO A PARTIR DO GRAFITE DE PILHAS  
EXAURIDAS**

FRANCISCO BELTRÃO  
2019

JOÃO PEDRO DO PRADO

## **SÍNTESE DO GRAFENO A PARTIR DO GRAFITE DE PILHAS EXAURIDAS**

Trabalho de Conclusão de Curso de graduação, apresentado à disciplina de Trabalho de Conclusão de Curso 2, do Curso de Engenharia Química do Departamento Acadêmico de Engenharia Química da Universidade Tecnológica Federal do Paraná, como requisito parcial para obtenção do título de Engenheiro Químico.

Orientadora: Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup> Ana Paula de Oliveira  
Coorientadora: Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup> Pricila Marin

FRANCISCO BELTRÃO  
2019



Ministério da Educação  
Universidade Tecnológica Federal do Paraná  
Campus Francisco Beltrão  
Curso de Engenharia Química



## **TERMO DE APROVAÇÃO**

### **Trabalho de Conclusão de Curso – TCC2**

#### **Síntese do Grafeno a Partir do Grafite de Pilhas Exauridas**

por

**João Pedro do Prado**

Trabalho de Conclusão de Curso 2 apresentado às 13 horas e 00 min., do dia 05 de julho de 2019, como requisito para aprovação da disciplina Trabalho de Conclusão de Curso 2, do Curso de Engenharia Química da Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Campus Francisco Beltrão. O candidato foi arguido pela Banca Avaliadora composta pelos professores abaixo assinados. Após deliberação, a Banca Avaliadora considerou o trabalho \_\_\_\_\_ (Aprovado ou Reprovado).

Banca Avaliadora:

\_\_\_\_\_  
**Prof. Dr. Douglas Nicolin**

Coordenador(a) do Curso

\_\_\_\_\_  
**Prof. Dr<sup>a</sup>. Ana Paula de Oliveira**

Professor(a) Orientador(a)

\_\_\_\_\_  
**Prof. Dr. Jeconias Rocha**

**Guimarães**

Membro da Banca

\_\_\_\_\_  
**Prof. Me. Wagner da Silveira**

Professor(a) Coorientador(a)

\_\_\_\_\_  
**Prof. Dr<sup>a</sup>. Michelle Di Domenico**

Professora do TCC2

“A folha de aprovação assinada encontra-se na coordenação do curso.”

Dedico esse trabalho aos meus pais e irmãos que nunca mediram esforços para que eu chegasse até aqui, sou muito grato à vocês.

Dedico a minha esposa Andréia que de forma inspiradora me deu força e coragem para prosseguir nessa caminhada.

## **AGRADECIMENTOS**

À Deus por ter me dado saúde e força para superar as dificuldades.

À minha esposa, meus pais e meus irmãos por me apoiarem e incentivar todos os dias.

À minha orientadora Prof<sup>a</sup> Dr. Ana Paula de Oliveira pelo suporte e paciência, pelas suas correções e incentivos.

Aos amigos de Francisco Beltrão que foram receptivos e acolhedores tornando menos dificultosos os dias longe da família.

À Central de Análises da UTFPR de Pato Branco e a Central Analítica da UNIOESTE de Toledo pela parceria na realização das análises laboratoriais.

E a todos que direta ou indiretamente fizeram parte da minha formação, o meu muito obrigado.

Ainda que eu andasse pelo  
vale da sombra da morte, não temeria  
mal algum, porque tu estás comigo; a  
tua vara e o teu cajado me consolam.

Salmos 23:4

## RESUMO

Prado, João Pedro do. **Síntese do grafeno a partir do grafite de pilhas exauridas**. 2019. 42. Trabalho de Conclusão de Curso. Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Francisco Beltrão, 2019.

A quantidade de resíduos gerados e descartados de forma incorreta vem causando grandes prejuízos ao meio ambiente. Como forma de minimização desses impactos, a reutilização de materiais perigosos como o caso de pilhas inutilizadas apresenta-se como uma forma ecologicamente correta e inteligente para obtenção de matérias primas. Neste sentido, o objetivo deste trabalho foi a utilização de bastões de grafites das pilhas exauridas visando a sustentabilidade e redução de custos para produção de grafeno. O procedimento inicial, foi a separação do material de interesse da pilha, seguido da diminuição da granulometria, lavagem ácida do material e elevação do pH para 7,0, findando o tratamento do resíduo. Para síntese do grafeno, foi utilizado o método Hummers com modificações para melhorar a eficiência da reação. Primeiramente, fez o processo de pré-oxidação do grafite por agentes químicos, seguida da etapa de oxidação. O conteúdo da reação foi lavado até que o pH da água de lavagem fosse aproximadamente 7,0, feita a separação do material sólido e secagem. Um segundo método foi avaliado chamado de método adaptado, no qual ocorre em apenas uma etapa, adicionando reagentes e ao final interrompe a reação com ácido clorídrico e inicia-se o processo de elevação do pH próximo a 7,0, com posterior secagem. As análises realizadas para caracterização das amostras pelas técnicas DRX, FTIR, MEV e TXRF, indicaram a formação de óxido de grafeno pelo método Hummers modificado com e sem lavagem ácida. Entretanto, para o método adaptado não foi possível identificar claramente a formação de óxido de grafeno. Observou-se que o processo de lavagem ácida colaborou para melhorar o produto da reação, pois possivelmente retirou impurezas da matéria prima. De forma geral, verificou-se a viabilidade de reutilização do bastão de grafite contido em pilhas de zinco-carbono para síntese do grafeno, sendo necessário aperfeiçoamento do processo para garantir a sustentabilidade técnica, econômica e ambiental do mesmo.

**PALAVRAS-CHAVE:** Grafeno, método Hummers, bastão de grafite, pilhas exauridas.

## ABSTRACT

Prado, João Pedro do. **Synthesis of graphene from spent battery graphite**. 2019. 42. Completion of course work. Federal Technological University of Paraná. Francisco Beltrão, 2019.

The amount of waste generated and disposed of incorrectly is causing great damage to the environment. As a way of minimizing these impacts, the reuse of hazardous materials such as unused batteries present itself as an ecologically correct and intelligent way to obtain raw materials. In this sense, the objective of this work was the use of graphite rods of the exhausted cells aiming at the sustainability and reduction of costs for the production of graphene. The initial procedure was to separate the material of interest from the pile, followed by the reduction of the particle size, acid washing of the material and raising the pH to 7.0, ending the treatment of the residue. For graphene synthesis, the Hummers method was used with modifications to improve the efficiency of the reaction. First, it made the process of pre-oxidation of graphite by chemical agents, followed by the oxidation step. The reaction content was washed until the pH of the wash water was approximately 7.0, made the separation of the solid material and drying. A second method was evaluated called the adapted method, in which it occurs in only one step, adding reagents and at the end, the reaction is stopped with hydrochloric acid and the process of raising the pH near to 7.0 is started, with subsequent drying. The analyzes performed for the characterization of the samples by the DRX, FTIR, MEV and TXRF techniques indicated the formation of graphene oxide by the modified Hummers method with and without acid washing. However, for the adapted method it was not possible to clearly identify the formation of graphene oxide. It was observed that the acid washing process cooperated to improve the reaction product as it possibly removed impurities from the feedstock. In general, it was verified the feasibility of reusing the graphite stick contained in zinc-carbon cells for synthesis of graphene, and it is necessary to improve the process to ensure the technical, economic and environmental sustainability of the same.

**KEYWORDS:** Graphene, Hummers method, graphite stick, exhausted batteries.



## LISTA DE FIGURAS

|  |    |
|--|----|
| Figura 1: Estrutura da folha de grafeno.....   | 15 |
| Figura 2: Números de artigos e patentes relacionados com grafeno de 2011 a 2016.<br>.....  | 17 |
| Figura 3: Ilustração do interior de uma pilha de zinco carbono .....   | 20 |
| Figura 4: Esquema de uma pilha zinco/carbono aberta .....  | 22 |
| Figura 5: Fluxograma do método Hummers .....   | 23 |
| Figura 6: Fluxograma do método adaptado.....   | 25 |
| Figura 7: Análise FTIR das amostras sem lavagem ácida .....  | 30 |
| Figura 8: Análise FTIR amostras com lavagem ácida .....  | 31 |
| Figura 9: Imagens do MEV das amostras de grafite (a) sem lavagem ácida e (b) com<br>lavagem ácida, ambas com ampliação de 600 vezes. ....  | 32 |
| Figura 10: Imagens de MEV para amostras: (a) método Hummers sem lavagem ácida<br>com ampliação de 600 vezes; (b) método Hummers com lavagem ácida com<br>ampliação de 800 vezes; (c) método adaptado sem lavagem ácida com ampliação de<br>600 vezes; (d) método adaptado com lavagem ácida com ampliação de 800 vezes.<br>..... | 33 |
| Figura 11: Análise DRX da (a) amostra de grafite de pilha de zinco/carbono exauridas<br>e (b) difratograma padrão de grafite obtido no software Crystallographica Search-<br>Match .....   | 34 |
| Figura 12: Análise de DRX da (a) amostra de grafite com lavagem ácida e (b)<br>difratograma padrão obtido no software Crystallographica Search-Match. ....   | 35 |
| Figura 13: Análise DRX da (a) amostra do método Hummers e (b) amostra do método<br>Hummers com lavagem ácida. ....   | 36 |
| Figura 14: Análise DRX da (a) amostra do método adaptado (b) amostra do método<br>adaptado com lavagem ácida.....  | 36 |
| Figura 15: Análise de DRX para óxido de grafeno, óxido de grafeno reduzido e grafite.<br>.....   | 37 |

## SUMÁRIO

|   |           |
|---|-----------|
| <b>1. INTRODUÇÃO</b> .....  | <b>11</b> |
| <b>2. OBJETIVOS</b> .....   | <b>13</b> |
| 2.1 OBJETIVO GERAL .....  | 13        |
| 2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS .....   | 13        |
| <b>3. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA</b> .....   | <b>14</b> |
| 3.1 GRAFENO .....   | 14        |
| 3.1.1 Característica .....  | 14        |
| 3.1.2 Aplicações do Grafeno .....   | 15        |
| 3.1.3 Síntese do Grafeno .....  | 17        |
| 3.1.4 Caracterização dos Materiais .....  | 18        |
| 3.2 PILHAS .....  | 19        |
| 3.3 RECICLAGEM DE PILHAS.....   | 20        |
| <b>4. METODOLOGIA</b> .....   | <b>22</b> |
| 4.1 OBTENÇÃO E TRATAMENTO DOS BASTÕES DE GRAFITE .....                                      | 22        |
| 4.2 OBTENÇÃO DO ÓXIDO DE GRAFENO PELO MÉTODO DE HUMMERS<br>MODIFICADO .....                 | 22        |
| 4.2.1 Etapa de pré-oxidação .....   | 23        |
| 4.2.2 Etapa de oxidação.....  | 24        |
| 4.3 OBTENÇÃO DO ÓXIDO DE GRAFENO PELO MÉTODO ADAPTADO .....                                 | 24        |
| 4.4 CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS .....  | 26        |
| 4.4.1 Análise de fluorescência de raios X por reflexão total (TXRF) .....                   | 26        |
| 4.4.2 Análise de espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier<br>(FTIR)..... | 26        |
| 4.4.3 Análise de Microscopia de Eletrônica de Varredura (MEV).....                          | 27        |
| 4.4.4 Análise de Difração de raios X (DRX) .....  | 27        |
| <b>5. RESULTADOS E DISCUSSÕES</b> .....   | <b>28</b> |
| 5.1 ANÁLISE DE FLOURESCÊNCIA DE RAIOS X POR REFLEXÃO TOTAL (TXRF)<br>.....                  | 28        |
| 5.2 ANÁLISE DE ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO COM<br>TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR).....   | 29        |
| 5.3 ANÁLISE DE MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV) .....                              | 32        |
| 5.4 ANÁLISE DE DIFRAÇÃO DE RAIOS X (DRX).....   | 33        |
| <b>6. CONCLUSÃO</b> .....   | <b>38</b> |
| <b>REFERÊNCIAS</b> .....  | <b>39</b> |

## 1. INTRODUÇÃO

O grafeno é formado por carbonos em um arranjo hexagonal  $sp^2$  com espessura de apenas um átomo de carbono e resistência 100 vezes maior que o aço. Esse material vem se destacando devido suas excelentes propriedades, sendo elas: alta condutividade térmica, alta condutividade elétrica, alta resistência, baixa densidade, entre outras.

Um material especial como grafeno possibilita aplicações em diversas áreas da ciência devido sua versatilidade. Chen et al. (2018) relatam que este material exhibe excelente desempenho de vedação de fluidos críticos em alta temperatura, potências aplicações na indústria petroquímica, na geração de energia e para o transporte de produtos químicos em condições extremas de temperatura e pressão. Outra possível aplicação consiste no uso em componentes eletrônicos, mediante sua alta condutividade elétrica e térmica o que o torna atraente para gerenciamento térmico como em eletrônica e instrumentação espacial (WANG et al., 2018). Existe uma infinidade de possíveis empregos para o grafeno tornando-o um material de grande atratividade. Aliado ao desenvolvimento de materiais tecnológicos como o grafeno, cada vez mais o mercado apresenta produtos que atendam às necessidades dos consumidores. Nesse sentido, os produtos eletrônicos recebem grande destaque, com grande expansão de consumo não somente do produto, mas também dos acessórios requeridos para seu funcionamento, como é o caso das pilhas e baterias.

Atualmente, as pilhas têm grande importância para o nosso cotidiano, viabilizando a utilização de muitos equipamentos essenciais para o nosso dia a dia. Dentre as diversas aplicações das pilhas no cotidiano podemos citar o emprego em equipamentos eletrônicos como aparelhos de controle remoto, lanternas, calculadoras, brinquedos eletrônicos, rádios, relógios, microfones, entre outros. Essa enorme demanda de pilhas causa uma grande problemática no seu descarte, por exemplo, pela lixiviação de metais para os recursos hídricos. Como reportado por Farzana et al. (2018), uma pilha pode ser composta por zinco como ânodo, pasta de/óxido de manganês, cloreto de zinco, cloreto de amônia e carvão em pó como intermediário entre ânodo e cátodo. O cátodo é uma barra cilíndrica de grafite.

Segundo Freitas e Pietre (2004), o Brasil consome anualmente cerca de 1 bilhão de baterias. As baterias primárias de zinco-carbono são usadas para aplicações curtas que precisam de baixa energia e vida útil. Frente ao grande risco ambiental

pela composição apresentar elementos que podem ser nocivos a todo o ecossistema é necessário viabilizar meios para reutilizar todo esse volume de resíduos gerados, possibilitando o retorno financeiro e agregando valor aos mesmos. Existem estudos para recuperação dos metais de alto valor agregado que fazem parte da composição de uma pilha. De acordo com Ebin et al. (2016), nos últimos anos, várias abordagens baseadas na hidrometalurgia ou processos pirometalúrgicos foram propostos para recuperar o conteúdo de alto valor agregado nas baterias exauridas.

No entanto, além da recuperação de metais de pilhas, identifica-se outro potencial componente da pilha que pode ser destinado para uma aplicação de alto valor agregado, o cátodo de grafite. Segundo Wolff et al. (2000) o grafite é um componente que corresponde a 10% da massa total da pilha. Sendo assim agregar valor a um componente oriundo de um processo de reciclagem apresenta grande interesse, uma vez que dessa forma possibilita-se a destinação com valor econômico e ambiental de um dos componentes de pilhas não utilizado na recuperação de metais em processos de reciclagem.

Ademais, o grafite puro, ideal para produção de grafeno, tem alto valor de mercado. A utilização de fontes renováveis como matéria prima para a síntese, viabiliza economicamente a produção de grafeno.

Neste âmbito, neste estudo avaliou-se a viabilidade de reutilização do bastão de grafite contido em pilhas de zinco-carbono para síntese do grafeno, buscando o desenvolvimento de um processo com sustentabilidade técnica, econômica e ambiental.

## 2. OBJETIVOS

### 2.1 OBJETIVO GERAL

Utilizar o bastão de grafite de pilhas inutilizadas como matéria prima para sintetizar grafeno.

### 2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Coletar pilhas inutilizadas;
- Fazer a síntese do óxido de grafeno por diferentes métodos;
- Caracterizar o material obtido pelas análises DRX, TXRF, MEV e FTIR;
- Analisar os resultados e averiguar se o material produzido consiste em óxido de grafeno;

### 3. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

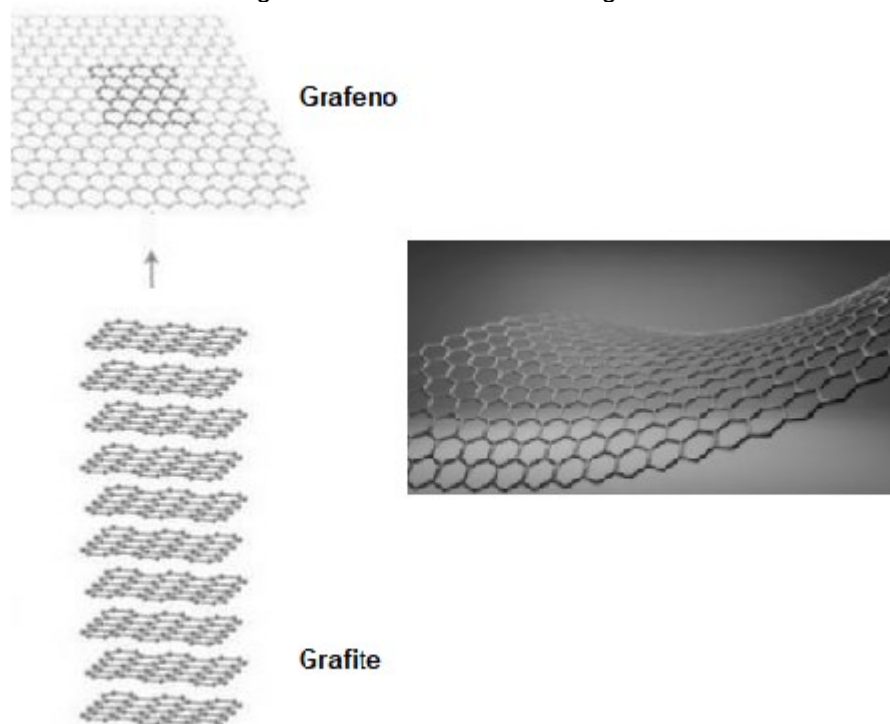
#### 3.1 GRAFENO

##### 3.1.1 Característica

A relação do grafeno com a humanidade inicia em 1994, quando a *International Union of Pure and Applied Chemistry* – IUPAC, oficialmente registraram na literatura química, este material embora ainda não se acreditasse que seria possível isolar uma molécula de grafeno, pois seria uma formação muito instável para o carbono. A IUPAC define o grafeno como: Uma única camada de carbono da estrutura de grafite, descrevendo sua natureza por analogia a um polímero hidrocarboneto aromático de tamanho quase infinito. A primeira síntese do grafeno ocorreu 10 anos mais tarde, em 2004, com os pesquisadores Geim e Novoselov que foram premiados a ser premiados com o Nobel de Física de 2010 (Ghany, Elsherif e Handal, 2017)

O grafeno é considerado um nano material de espessura até 100 vezes menor que um fio de cabelo e resistência até 100 vezes mais forte que o aço, sendo ilustrada a estrutura deste material na Figura 1. Como citado por Rezaei (2018) o grafeno é um dos materiais mais fortes do mundo. Também, materiais à base de grafeno podem ser usados como semicondutores devido às suas incríveis propriedades de condução. Além dessas propriedades, Akhavan-Zanjani et al. (2016) demonstraram que o grafeno possui uma elevada condutividade térmica.

Figura 1: Estrutura da folha de grafeno



Fonte: Adaptado Geim e Novoselov (2007) e Neuberger, Adidharma e Fan (2018).

Atualmente, existe um grande esforço para criar métodos de produção de grafeno em larga escala. Os autores Li et al. (2019) relatam que é um desafio contínuo desenvolver um método fácil e de baixo custo para a preparação em larga escala de grafeno de alta qualidade. Outro fator que contribui para aumento dos custos de produção é que a maioria desses solventes não são apenas caros e corrosivos, mas também tem alto ponto de ebulição e são normalmente tóxicos (PHIRI, GANE E MALONEY, 2017). O aumento da periculosidade de um processo tende sempre a aumentar os custos da operação. Além dos desafios enfrentados para produção industrial, inúmeros estudos têm buscado aplicar o grafeno em diversas áreas da ciência, o que pode atuar como outro fator que pode encarecer o produto, em função da alta demanda.

### 3.1.2 Aplicações do Grafeno

Na medicina o grafeno tem sido empregado como biosensores, biomarcadores, terapia gênica, engenharia de tecidos, atividade antimicrobiana, entre outras. De acordo com estudos de Li et al. (2017), os fungos e bactérias tem rápida

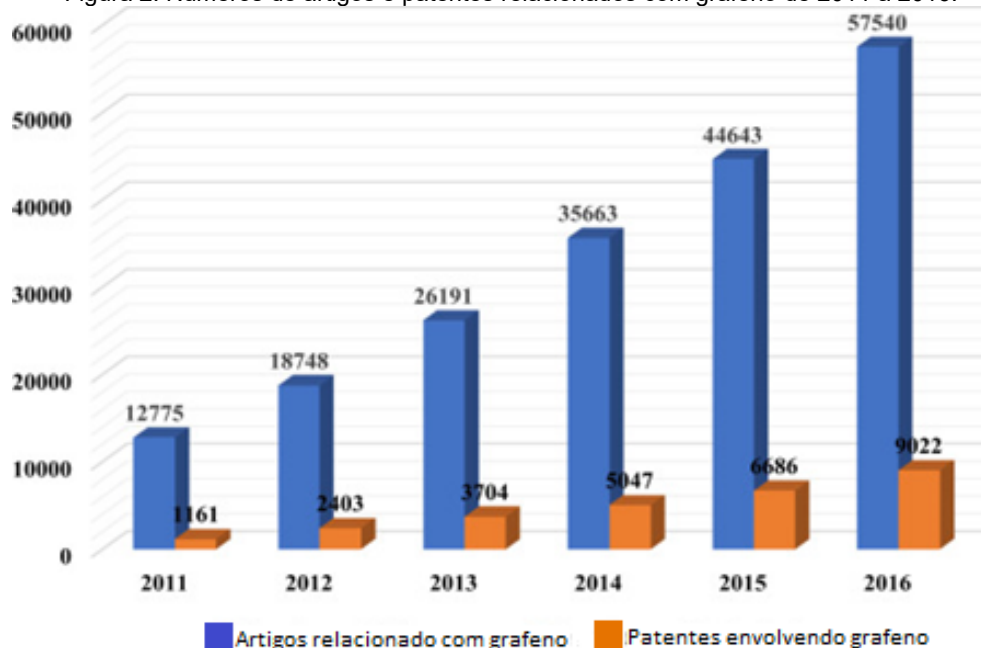
proliferação na maioria das superfícies dos materiais, sendo uma ameaça para a saúde humana. Pesquisa como a de Hu et al. (2010) apontam que na presença de folhas de óxido de grafeno há uma diminuição drástica na atividade metabólica das bactérias *E.coli*, devido ao rompimento da membrana celular.

Na indústria de petróleo também há espaço para aplicações do grafeno. Segundo Neuberger, Adidharma e Fan (2018), o grafeno pode ser empregado nas áreas de perfuração, lubrificação, dessalinização, revestimentos anticorrosivos, cimentação, separação óleo-água, limpeza de derramamento de óleo e estabilização de emulsão.

O grafeno é sem dúvidas o material do século, devido a todas as suas características e possíveis aplicações. Estudos como o de Ghany, Elsherif e Handal (2017) mostram que o grafeno maximiza a transferência de energia nos trocadores de calor, reduzindo os custos com o consumo de energia na indústria. Para o meio ambiente, pode ajudar na purificação da água, agindo na adsorção do flúor (MARIN et al., 2016). O grafeno também pode tornar as placas fotovoltaicas mais eficientes, otimizando a condução de energia (ZHANG et al., 2015). Na área elétrica, é identificado como um excelente condutor de eletricidade, como apresentado por Cheng et al. (2018) que aplicaram o grafeno como conversor de umidade-elétrico flexível no plano, que é uma tela aplicável para eletro e eletrônicos que permite o comando sem que haja contato do toque, sendo essas aplicações entre muitas outras possíveis. Atualmente, existe um grande e ascendente volume de pesquisas sobre o grafeno, conforme ilustrado na Figura 2. A industrialização em massa do grafeno é iminente, e o número de produtos relacionados com grafeno deverá aumentar nos próximos anos (REN, RONG E YU, 2018). Dessa forma, o meio científico vem trabalhando incessantemente afim de otimizar os processos de síntese do grafeno para que seja viabilizada sua produção tanto a nível técnico como econômico.



Figura 2: Números de artigos e patentes relacionados com grafeno de 2011 a 2016.



Fonte: Adaptado de Ren, Rong e Yu (2018)

### 3.1.3 Síntese do Grafeno

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 mecânica pode ser considerada como o principal método de preparação a partir do uso de plasma de oxigênio em uma superfície de grafite pirolítico altamente orientada com 1 mm de espessura para gravação com íon. A resistência óptica pode ser colada ao substrato de vidro e, em seguida, rasgada repetidamente com uma fita transparente. O excesso de grafite pirolítico altamente orientado pode então ser removido e o substrato de vidro aderido adicionado à solução de acetona. Finalmente, a monocamada de grafeno pode ser "retirada" usando forças de van der Waals ou força capilar em acetona solvente (NOVOSELOV et al., 2004).

A esfoliação química consiste em duas etapas, primeiro obtém-se 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 Offeman (1958), a oxidação de grafite para óxido grafítico 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 grafeno para produzir uma única camada ou dupla camada de grafeno. Como reportado por Lim et al. (2018), a mistura primeiro deve passar por suspensão em água via sonicação, depois por deposição em superfícies por filtração ou rotação. A redução térmica ou química do OG (óxido de grafeno) pode eventualmente gerar filmes de grafeno.

Existem duas estratégias para a obtenção de grafeno *Bottom-up* e *Top-Down*. No método *Bottom-Up*, a estratégia inclui a utilização de gás carbônico para gerar grafeno. A ideia assemelha-se ao “Lego”, pois as moléculas são encaixadas para formar o grafeno. A estratégia *Top-Down*, definida por Lim et al. (2018), pode ser explicada como a estratégia que depende do ataque do oxigênio as ligações de forças de van der Waals do grafite. O método definido por Phiri possui uma maior opção na escolha de matéria-prima, sendo inúmeros gases carbônicos conhecidos. Já o método definido por Lim apresenta menos opções, pois é necessária uma estrutura grafitica para ser esfoliada, assim a matéria prima fica restrita ao grafite (LIM et al., 2018).

#### 3.1.4 Caracterização dos Materiais

Para comprovar a formação de grafeno produzido nos experimentos de laboratório é necessário realizar o processo de caracterização, que consiste nas análises de difração de raio X (DRX), espectroscopia de raios X por dispersão em energia (EDX), microscópio eletrônico de varredura com espectroscopia (MEV), espectroscopia de absorção na região do infravermelho (FTIR).

A difração de raios X (DRX) é indicada na determinação das fases cristalinas. Segundo Pinheiro e Alves (2017) a DRX fornece o diâmetro das nanopartículas e caracteriza a parte estrutural da molécula cristalina. Essa análise exige pouco tempo para sua realização e não apresenta grandes dificuldades para sua execução.

As análises EDX e MEV podem ser utilizadas em conjunto para caracterização morfológica da superfície de uma amostra. Segundo Luiz et al.(2015) os campos de aplicações são: biologia, odontologia, farmácia, engenharia, química, metalurgia, física, medicina, geologia, entre outros.

De acordo com Marin (2013), a espectroscopia na região do infravermelho (FTIR) é uma técnica para obter que descrevem a estrutura orgânica de materiais.

### 3.2 PILHAS

Segundo Caruso (2011), a pilha elétrica foi inventada pelo italiano Alessandro Volta em 1799 e foi chamada inicialmente de "*órgão elétrico artificial*". Como citado por Galiza et al. (2014), Volta acreditava que o contato entre dois metais diferentes gerava energia elétrica. A pilha de Volta era feita com discos de prata intercalados com discos de zinco e tecidos recortados em forma de discos umedecidos com uma solução de cloreto de sódio. Nesses discos, havia um furo central onde passava um fio condutor elétrico. As pilhas atuais usam várias composições e tamanhos para atender diferentes necessidades do consumidor. Atualmente, temos no mercado diversos tipos de pilhas, sendo as pilhas alcalinas a classe que representa uma grande fatia em pilhas vendidas no mercado atual, devido ao seu baixo custo e bom custo/benefício no quesito durabilidade (FREITAS e PIETRE, 2004).

Outra classe de pilhas extensivamente comercializadas no Brasil são as pilhas denominadas de zinco-carbono. Essas pilhas também são conhecidas como pilha de Leclanché, nome dado em homenagem a seu criador George Leclanché (1839-1882), e tem como principais componentes na sua composição o zinco e carbono. Como apresentado por Farzana et al. (2018), este tipo de pilha possui um polo positivo, o cátodo, que é uma barra de grafite instalada no meio da pilha envolvida por dióxido de manganês ( $MnO_2$ ), carvão em pó (C) e por uma pasta úmida contendo cloreto de amônio ( $NH_4Cl$ ), cloreto de zinco ( $ZnCl_2$ ) e água ( $H_2O$ ), conforme apresentado na Figura 3.

Figura 3: Ilustração do interior de uma pilha de zinco carbono



Fonte: Caruso (2011).

Muito se estuda sobre o grafite das pilhas para otimizar o diferencial de potencial elétrico reduzindo a perda de energia do processo eletroquímico. O bastão de grafite das pilhas, além do próprio grafite, contém fumo negro e aglutinante, que de acordo com (ALADINLI et al., 2017) é usado para melhorar a condutividade elétrica entre as partículas do eletrodo. Estudos como de Märkle et al. (2009) mostram ainda que o aglutinante é usado principalmente para consolidar a adesão ao coletor de corrente e estabilizar a integridade do eletrodo. A composição dessas 3 substâncias pode maximizar a eficiência do bastão de carbono na pilha.

A composição do bastão de carbono contido na pilha, de acordo com Aladinli et al. (2017), consiste em 90% em massa de grafite, 2% em massa de fumo negro e 8% de ligante em massa. Acredita-se que o grafite utilizado na pilha pode ser aplicado para síntese do grafeno e obter um produto de alta qualidade. Após de um processo de tratamento ácido, para remover qualquer impureza que impeçam a realização da síntese do grafeno.

### 3.3 RECICLAGEM DE PILHAS

A grande utilização de pilhas no cotidiano provoca sérias preocupações para tratar esse material após seu uso, isso devido ao conteúdo tóxico para meio ambiente que as pilhas são compostas. Pesquisadores como Ferella, Michelis, e Vegliò (2008) estudaram a remoção de zinco a 99,7% de pureza e manganês a 70% de pureza por método de eletrólise. O trabalho dos autores Xing et al. (2018) mostraram a

recuperação de zinco via rota hidrometalúrgica através de lixiviação alcalina oxidativa, conseguindo obter zinco catódico de pureza de 99,8%. Diouf, Pode e Osei (2015) avaliaram a reutilização de baterias de celulares aliadas com painel solar e lâmpada de LED, visando a comunidades mais pobres como opção de iluminação elétrica. Nesse âmbito, evidencia-se o grande esforço da comunidade científica para viabilizar meios para reciclagem das pilhas e baterias visando o desenvolvimento de processos produtivos mais sustentáveis e viáveis economicamente.

O principal esforço no processo de reciclagem das pilhas está na recuperação dos metais devido aos interesses econômicos e ambientais. O grafite nesse processo passa a ser um subproduto do ciclo da pilha, atualmente com pouca reutilização. Utilizar o bastão de grafite para obtenção do grafeno, torna o processo de reciclagem mais completo, segundo Sabisch et al. (2018), cerca de 3% da massa total das pilhas consumidas são recuperadas, uma pequena parte é incinerado e uma grande porcentagem do resíduo com potencial de reciclagem é descartado em aterro sanitário.

O emprego do bastão de grafite para síntese do grafeno é um processo de reciclagem economicamente viável devido ao grande valor de mercado do grafeno, contribuindo como uma nova opção para obtenção de grafeno pelo método *Top-Down* que atualmente é restrita a grafite natural e grafite sintético. O grafite sintético tem a vantagem de ter uma grande variedade de precursores comerciais (de petróleo ou carvão) disponível, porém demanda de grandes quantidades energéticas para produção (SIERRA et al., 2015).

## 4. METODOLOGIA

### 4.1 OBTENÇÃO E TRATAMENTO DOS BASTÕES DE GRAFITE

A abertura das pilhas para a extração do bastão de grafite é um processo que exige muita cautela e habilidade manual. Primeiro, retirou-se a capa metálica com auxílio de um alicate de bico fino. Na próxima etapa, descascou-se a camada de papelão e foi retirada a tampa do invólucro de zinco com cuidado para não quebrar o grafite puxar o bastão fazendo um movimento parafuso, conforme componentes apresentados na Figura 4.

Figura 4: Esquema de uma pilha zinco/carbono aberta



Fonte: Neto (2015).

Em seguida, foi utilizado um moinho de facas para moer uma batelada de 70g do bastão de grafite por aproximadamente 5 minutos.

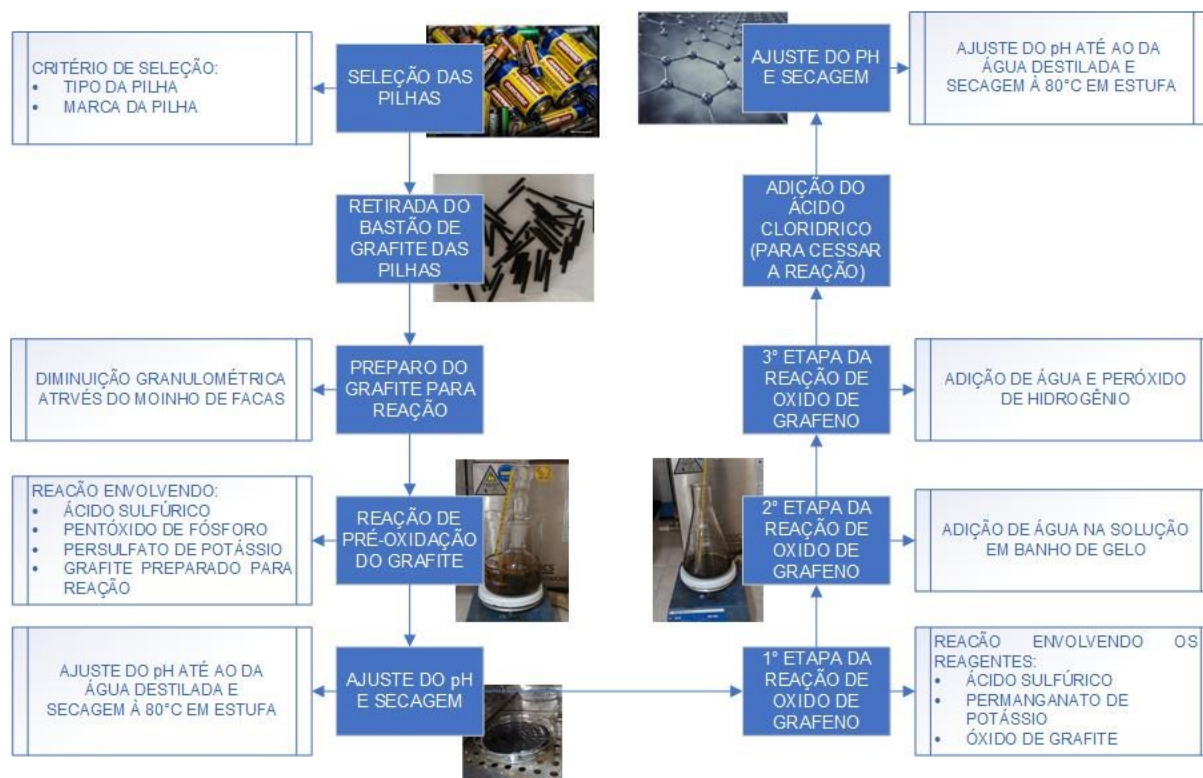
A matéria-prima para síntese do grafeno foi oriunda de um processo de reciclagem, e para garantir a ausência de impurezas pode-se aplicar uma lavagem com composição de 50% em volume de ácido sulfúrico e 50% em volume de água deionizada, com duração de 1 hora. Após realizou-se uma lavagem do grafite com água destilada para retornar ao pH próximo de 7.

### 4.2 OBTENÇÃO DO ÓXIDO DE GRAFENO PELO MÉTODO DE HUMMERS MODIFICADO

A primeira metodologia utilizada nesse estudo para síntese de grafeno foi a esfoliação química, seguindo a metodologia apresentada por Kovtyukhova et al.

(1999). Na Figura 5, é apresentado de forma resumida o método Hummers modificado.

Figura 5: Fluxograma do método Hummers



Fonte: Autoria própria (2019)

#### 4.2.1 Etapa de pré-oxidação

Inicialmente, aquece-se um banho de óleo a 80°C. Para isso, utiliza-se um volume de aproximadamente 200mL de óleo em um béquer de 600mL (o volume de óleo deve ser suficiente para cobrir o conteúdo do balão utilizado para a reação). O aquecimento deu-se sobre a placa metálica de um agitador magnético com controle de temperatura. O controle de temperatura do óleo foi feito com o auxílio de um termômetro.

Em um balão de fundo chato de 250mL foram adicionados 10g de grafite e também os demais reagentes: 36mL de ácido sulfúrico P.A., 5g de pentóxido de fósforo e 5g de persulfato de potássio. O balão foi acoplado em um condensador e a mistura mantida sob agitação vigorosa, aproximadamente 300rpm, para se certificar de que haveria homogeneização dos reagentes, no banho de óleo a 80°C por 5h.

Ao final da reação, conteúdo do balão foi transferido para um béquer com aproximadamente 4L de água deionizada.

Fez-se então a lavagem contínua da mistura pré-oxidada, até o pH neutro da água de lavagem e, por fim, realizada a filtração à vácuo e secagem em estufa a 60°C por 12h.

#### 4.2.2 Etapa de oxidação

Em um erlenmeyer de 500mL, aferiu-se 2g de grafite pré-oxidado (produto da primeira etapa de reação). Adicionando-se 46mL de ácido sulfúrico P.A., sendo a mistura mantida a 35°C, sob agitação. Depois de completa homogeneização, adicionou-se 6g de permanganato de potássio e mantida agitação para a reação durante 2h.

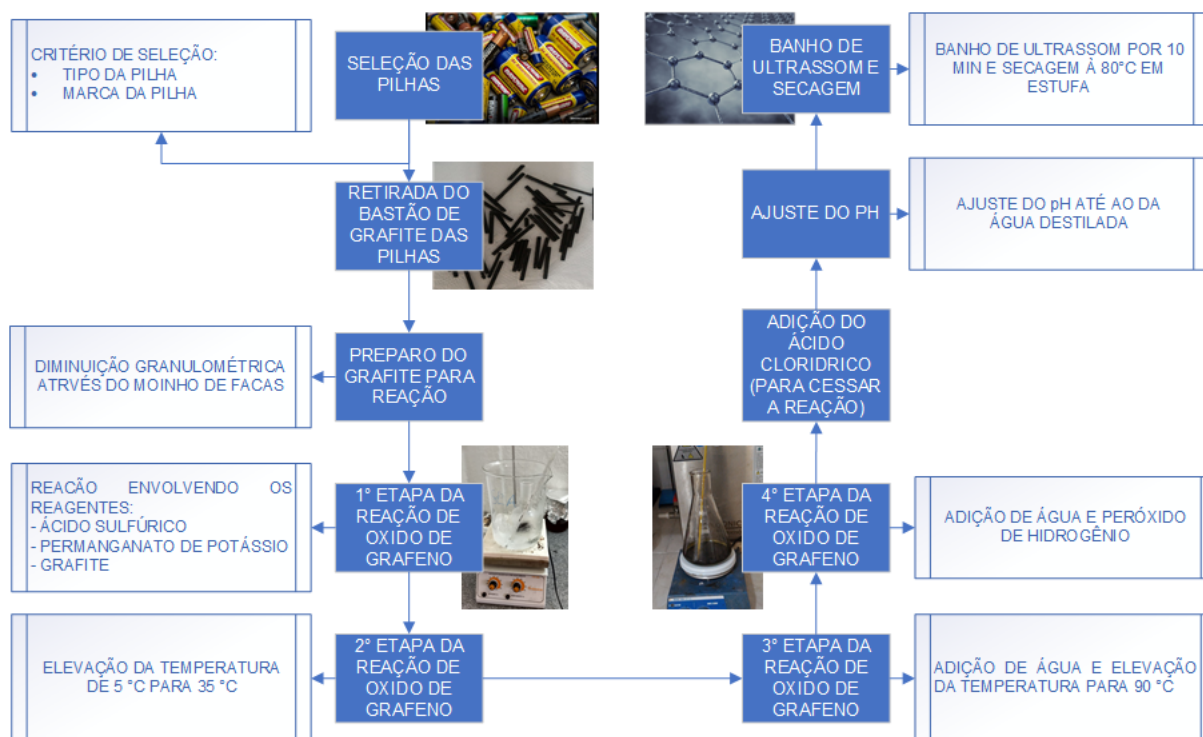
Após esse período, a mistura foi colocada em um banho de gelo e adicionou-se lentamente à reação 92mL de água deionizada, de forma a garantir a homogeneização da reação e que a temperatura não ultrapasse 50°C. Inicia-se a contagem do tempo e mais 2 horas de reação foram necessárias. Ao final, adicionou-se aos poucos mais 280mL de água e 5mL de peróxido de hidrogênio (35%) até ser verificada a alteração da coloração da solução para amarelo-dourada. Em seguida, o conteúdo da reação foi adicionado em uma solução 10% (v/v) de ácido clorídrico para que a reação fosse interrompida, sendo então feita a diluição para 4 L com água deionizada e mantida a mistura em repouso por 12 h. Completar o volume da reação para 4L com água deionizada e deixar durante 12h. O conteúdo da reação foi submetido diversas lavagens com água deionizada, até pH neutro para água de lavagem, e o conteúdo separado por centrifugação. Ao final, óxido de grafeno produzido foi seco à 70 °C, em placas de petri para a formação do filme.

### 4.3 OBTENÇÃO DO ÓXIDO DE GRAFENO PELO MÉTODO ADAPTADO

A segunda metodologia utilizada seguiu o mesmo princípio do método anteriormente descrito a esfoliação química, porém sendo essa mais rápida com maiores volumes de reagentes utilizados, por isso mais agressiva (DING et al., 2019). Na Figura 6, é apresentado de forma resumida o método adaptado.



Figura 6: Fluxograma do método adaptado.



Fonte: Autoria própria (2019)

Inicialmente, adicionou-se 2,0 g de grafite em um balão de fundo chato, em seguida adicionou-se 92 mL de ácido sulfúrico P.A. (95-98%) Mantendo a mistura sob agitação. Foram adicionados lentamente 12,0 g de permanganato de potássio, sob vigorosa agitação e controle da temperatura inferior a 5°C, pela disposição do balão em um banho de gelo. Posteriormente, o balão contendo a solução foi imerso em um banho de óleo à 35°C sob agitação por um período de 1h 30min. Adicionou-se então 160 mL de água deionizada e, subsequentemente, a solução continuou sob agitação e na temperatura de 90°C por 30 minutos. Acrescentou-se ainda mais 400 mL de água deionizada, seguida pela adição gota a gota de 15 mL de peróxido de hidrogênio e posteriormente de 400 mL de solução de ácido clorídrico com concentração de 5% (v/v). Após a adição, ajustou-se o pH da solução até um pH superior a 6 por meio de lavagem com água destilada, com o pH desejável, reduziu-se o volume da solução utilizando centrifugação, em seguida, colocou-se em banho de ultrassom durante 10 minutos seguida de secagem à 80°C por 12 horas.

#### 4.4 CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS

O material foi caracterizado utilizando as técnicas de microscopia eletrônica de varredura (MEV), difração de raios-X (DRX), espectroscopias de absorção na região do infravermelho (FTIR) 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 se trata de óxido de grafeno.

##### 4.4.1 Análise de fluorescência de raios X por reflexão total (TXRF)

Para determinação das concentrações elementares pela técnica de fluorescência de raios X por reflexão total (TXRF), fez-se a homogeneização de 30 mg da amostra previamente seca à 100 °C e moída na granulometria de 50 µm, em 2,5 mL de solução de Triton™ X-100 (Sigma Aldrich) à 1% e 150 µL de solução padrão de Gálio (1000 mg L<sup>-1</sup>). Em seguida, 5 µL de amostra previamente preparada foi disposta no centro do refletor de quartzo limpo, com posterior secagem a temperatura ambiente por 12 horas. Os refletores foram submetidos a irradiação por um feixe de raios X gerados em uma fonte de Molibdênio com energia de 20 keV durante 400 segundos. Estas análises foram realizadas na Central Analítica do Programa da Pós-Graduação em Engenharia Química da Unioeste – Campus Toledo em um Espectrômetro de Fluorescência de Raios X por Reflexão Total (Marca: Bruker, Modelo: S2 PICOFOX). Os raios-X característicos, emitidos pela amostra foram coletados em um detector semiconductor. O número de contagens de raios-X foi então convertido em concentração elementar pelo programa *Spectra*, relacionando-se a sensibilidade e a intensidade relativa de cada elemento, e ainda a concentração do padrão interno presente na amostra.

##### 4.4.2 Análise de espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

A determinação dos grupos funcionais presentes na superfície das amostras, foi realizada empregando a espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR). Para a execução das leituras, cada amostra foi macerada, misturada com pequena quantidade de brometo de potássio (KBr) e prensada até a formação de

uma pastilha fina. Os espectros foram coletados pela análise da pastilha preparada por meio da técnica de refletância difusa entre 450 e 4500  $\text{cm}^{-1}$ , com resolução de 4  $\text{cm}^{-1}$  em um espectrofotômetro FTIR (Marca: *PerkinElmer*, Modelo: *Frontier*), na Central de Análises da UTFPR – Campus Pato Branco.

#### 4.4.3 Análise de Microscopia de Eletrônica de Varredura (MEV)

A análise de Microscopia de Eletrônica de Varredura (MEV) foi realizada em um microscópio eletrônico de alta resolução que permite a visualização da superfície do material e realizar ampliação da imagem. As análises foram realizadas na Central de análises da UTFPR-Campus Pato Branco, com o equipamento da Marca Hitachi, modelo 3000. O preparo das amostras consistiu na secagem das mesmas a 100°C.

#### 4.4.4 Análise de Difração de raios X (DRX)

O grafite obtido das pilhas, bem como os materiais produzidos a partir deste, foram analisados em um Difratorômetro de raio-X (Marca: Rigaku, Modelo: Mini flex 600), operando em modo de varredura contínua com radiação de 1,5  $\text{mA}^\circ$  com velocidade de varredura em  $2\theta$  de 2°  $\text{min}^{-1}$ . Tendo em vista que o objetivo desta análise consiste na identificação de materiais cristalinos desconhecidos e a caracterização dos mesmos, os resultados foram analisados utilizando o *software Crystallographica Search-Match* para a identificação das fases cristalográficas presentes nas amostras. Estas análises foram realizadas na Central de análises da UTFPR-Campus Pato Branco.

## 5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

### 5.1 ANÁLISE DE FLOURESCÊNCIA DE RAIOS X POR REFLEXÃO TOTAL (TXRF)

A matéria prima utilizada para síntese do óxido de grafeno foi o grafite retirado das pilhas. Por ser proveniente de um resíduo espera-se que contenha contaminantes, assim fez-se a análise TXRF para verificar a presença de impurezas.

Na Tabela 1, observa-se que houve lixiviação de alguns metais, quando comparado a coluna do grafite sem lavagem com as colunas seguintes. Foi verificada a redução da concentração dos elementos Mn, Fe e Zn, correspondendo a sua lixiviação pelos processos empregados nas etapas de síntese do óxido de grafeno.

Tabela 1: Caracterização elementar das amostras de grafite, pré-oxidado, método Hummers e método adaptado sem lavagem ácida

| Elemento | Grafite sem Lavagem (mg kg <sup>-1</sup> ) | Pré oxidado sem Lavagem (mg kg <sup>-1</sup> ) | Método Hummers sem Lavagem (mg kg <sup>-1</sup> ) | Método adaptado sem Lavagem (mg kg <sup>-1</sup> ) |
|----------|--|--|---|--|
| Al       | 2123 ± 484                                 | 1711 ± 129                                     | 3807 ± 789  | 5756 ± 813   |
| S        | 1898 ± 307                                 | 6836 ± 501                                     | 8498 ± 409  | 4507 ± 385   |
| K        | 651 ± 89                                   | 646 ± 69                                       | 1026 ± 10   | 1149 ± 82  |
| Ca       | 1356 ± 50                                  | 540 ± 29                                       | 2822 ± 270  | 8845 ± 299   |
| Ti       | 463 ± 20                                   | 238 ± 75                                       | 432 ± 40  | 988 ± 53   |
| V        | 23 ± 1                                     | 12 ± 3   | 15 ± 0,4  | 38 ± 2   |
| Cr       | 127 ± 36                                   | 17 ± 2   | 7 ± 5   | 9 ± 0,3  |
| Mn       | 12460 ± 1485                               | 77 ± 1   | 3338 ± 472  | 541 ± 17   |
| Fe       | 4367 ± 875                                 | 1282 ± 200                                     | 796 ± 11  | 3733 ± 215   |
| Ni       | 23 ± 4                                     | 12 ± 1   | 11 ± 1  | 18 ± 1   |
| Cu       | 12 ± 3                                     | 9 ± 0,5  | 22 ± 2  | 81 ± 6   |
| Zn       | 8056 ± 136                                 | 79 ± 3   | 87 ± 4  | 187 ± 3  |
| Rb       | 3 ± 1                                      | 2 ± 1  | 4 ± 1   | 7 ± 1  |
| Pb       | 23 ± 9                                     | 48 ± 8   | 53 ± 5  | 102 ± 8  |

Se comparada a quantidade de Mn, Fe e Zn, presentes na amostra de grafite sem lavagem (Tabela 1), com a concentração destes elementos no grafite submetido a lavagem ácida inicial (Tabela 2), observa-se que a lavagem do grafite faz com que ocorra a lixiviação do Mn, Fe e Zn, reduzindo a sua concentração de forma significativa na matéria prima (grafite) em função do processo de lavagem. Porém, durante o processo de produção do óxido de grafeno, utilizando o grafite com lavagem, não foi verificada variação significativa da concentração dos elementos Fe e Zn (Tabela 2).

No caso do elemento Mn, foi observada a lixiviação do metal na etapa de pré-oxidação, com ambos os grafites de matéria-prima, sem lavagem (Tabela 1) e com lavagem (Tabela 2). Em ambos os casos, após completo o processo pelo método Hummers, foi identificada elevação da concentração de Mn em função do emprego de permanganato de potássio, o qual apresenta este elemento em sua composição. O aumento da concentração de enxofre é justificado devido a grande quantidade de ácido sulfúrico utilizado no processo de produção do óxido de grafeno. A presença dos demais elementos químicos identificados é justificada pela presença de impurezas no grafite obtido de pilhas compostas por vários elementos, acrescidos aos elementos dos reagentes utilizados no processo.

Tabela 2: Caracterização elementar das amostras de grafite, pré oxidado, método Hummers e método adaptado com lavagem ácida

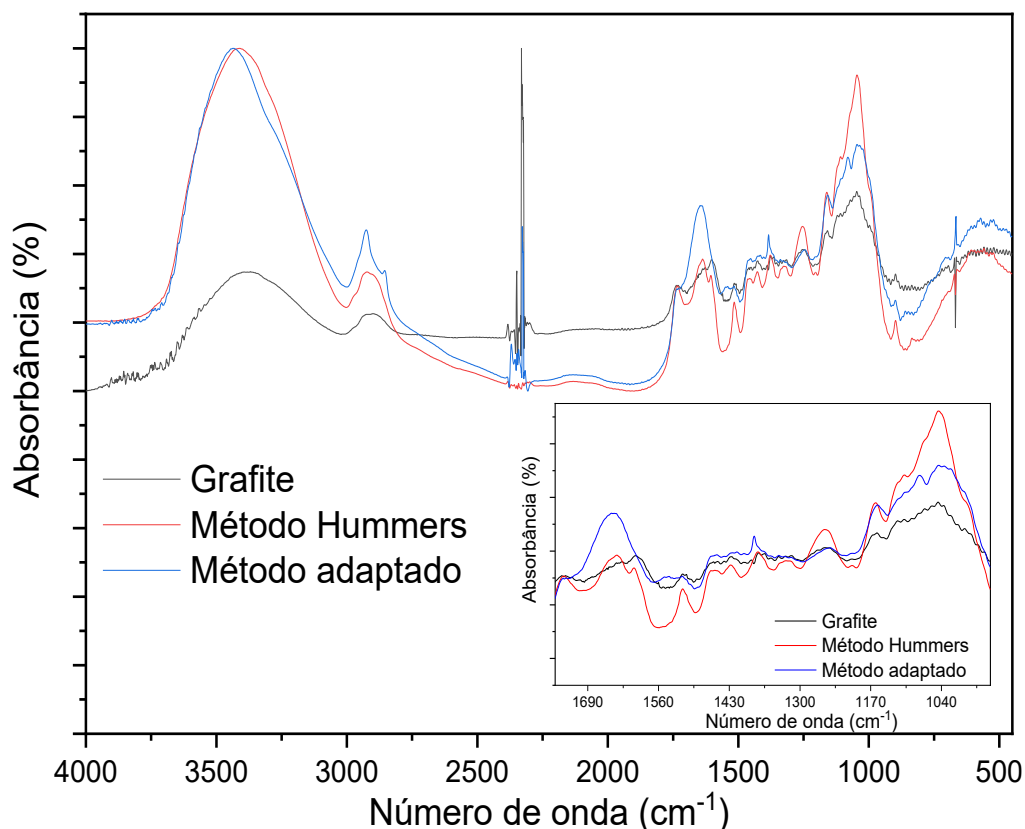
| Elemento | Grafite com Lavagem (mg kg <sup>-1</sup> ) | Pré Oxidado com Lavagem (mg kg <sup>-1</sup> ) | Método Hummers com Lavagem (mg kg <sup>-1</sup> ) | Método adaptado com lavagem (mg kg <sup>-1</sup> ) |
|----------|--|--|---|--|
| Al       | 2161 ± 309                                 | 1168 ± 78                                      | 3349 ± 1396                                       | 3803 ± 490   |
| S        | 5218 ± 168                                 | 6329 ± 16                                      | 9851 ± 438  | 4311 ± 349   |
| K        | 1080 ± 13                                  | 670 ± 13                                       | 1202 ± 3  | 958 ± 107  |
| Ca       | 1032 ± 65                                  | 508 ± 3  | 3288 ± 423  | 20013 ± 1473                                       |
| Ti       | 600 ± 28                                   | 254 ± 8  | 361 ± 47  | 488 ± 54   |
| V        | 37 ± 3                                     | 14 ± 2   | 30 ± 8  | 22 ± 1   |
| Cr       | 11 ± 1                                     | 15 ± 0,2                                       | 7 ± 4   | 16 ± 4   |
| Mn       | 4725 ± 502                                 | 22 ± 1   | 4165 ± 993  | 110 ± 6  |
| Fe       | 907 ± 26                                   | 1174 ± 33                                      | 523 ± 135   | 1171 ± 50  |
| Ni       | 18 ± 3                                     | 11 ± 0,1                                       | 12 ± 1  | 14 ± 1   |
| Cu       | 12 ± 3                                     | 7 ± 1  | 20 ± 6  | 47 ± 7   |
| Zn       | 60 ± 6                                     | 115 ± 1  | 76 ± 8  | 208 ± 17   |
| Rb       | 3 ± 1                                      | 3 ± 1  | 5 ± 0,5   | 7 ± 1  |
| Pb       | 18 ± 2                                     | 46 ± 2   | 56 ± 7  | 122 ± 10   |

## 5.2 ANÁLISE DE ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO COM TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR)

Na Figura 7, comparando os espectros FTIR do grafite com os materiais sintetizados, observa-se que ambos os métodos de esfoliação do grafite foram eficientes, uma vez que se verifica o surgimento de bandas características da presença de grupos funcionais oxigenados. Tais grupos mostram que o processo de oxidação o grafite foi efetivo e podem ser verificados nas seguintes bandas: grupos

hidroxila (-OH) em  $3400\text{ cm}^{-1}$ , grupo carbonila (C=O) em  $1700\text{ cm}^{-1}$  e grupo epóxi (C-O-C) em  $1020\text{ cm}^{-1}$  (PAVOSKI, 2014).

Figura 7: Análise FTIR das amostras sem lavagem ácida



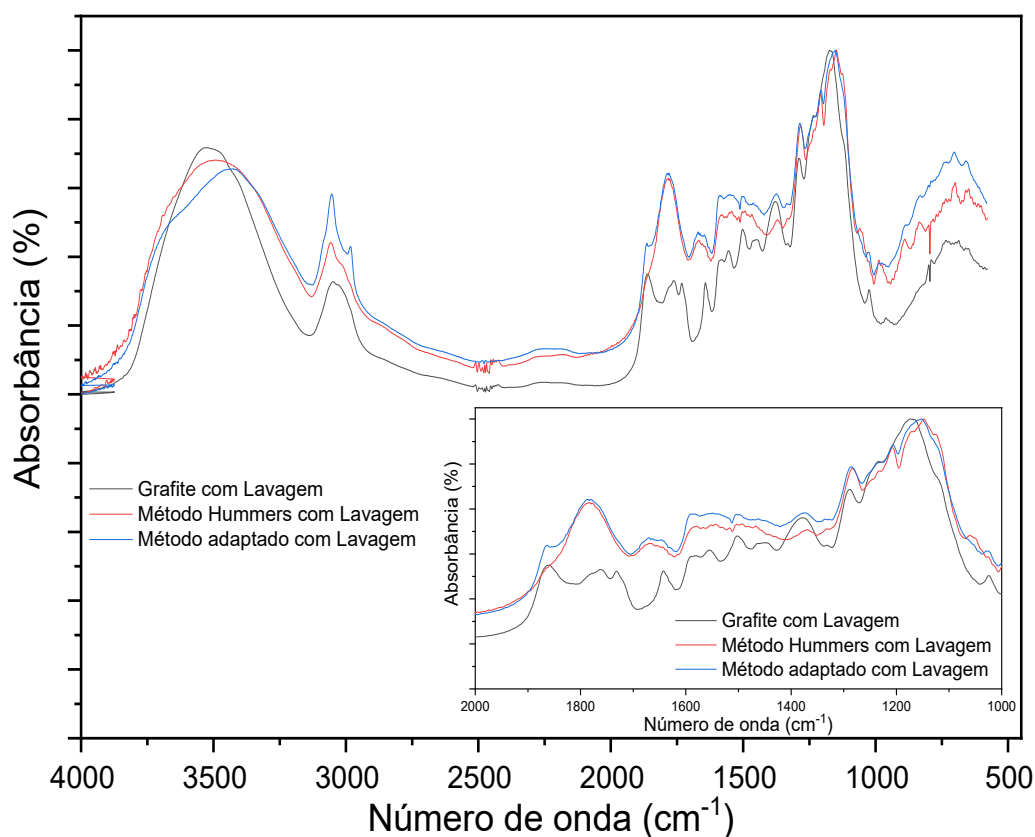
Fonte: Autoria própria (2019)

No método Hummers nota-se o desaparecimento completo do pico na banda de  $2300\text{ cm}^{-1}$ , comprovando que houve a formação de um produto diferente do grafite (Figura 7). Na banda de  $1500\text{ cm}^{-1}$  ocorre o aparecimento de um pico de baixa intensidade na faixa de comprimento de onda que caracteriza a composição de C=C aromático. Esta dupla ligação entre os átomos de carbono indica a hibridação  $sp^2$  e, portanto, indica a presença de grafeno no material (AHMAD et al., 2013). O surgimento de um pico na banda de  $1100\text{ cm}^{-1}$ , que está relacionado com a formação do grupo álcoois primários e secundários, pico no qual aparece em ambos os métodos (Hummers e adaptado) (GURZEȔA; KRAWCZYK, 2019; MARIN, 2013; MARIN et al., 2016). No método adaptado, não ocorreu o desaparecimento total do pico na banda de  $2300\text{ cm}^{-1}$ , significando que nem todo o grafite adicionado na reação foi consumido. Nesse método há a formação de pico na faixa de  $1650\text{ cm}^{-1}$  sugerindo C=C no formato de alcenos (MARIN, 2013).

A presença de bandas de baixa intensidade em  $2900\text{ cm}^{-1}$  foi observada tanto para o grafite quanto para o óxido de grafeno (Figura 7). Tais bandas são comuns nos espectros de grafite, uma vez que são atribuídas às vibrações entre átomos de carbono e hidrogênio em grupos C–H com hibridização  $sp^3$ . O fato de também serem observadas nos espectros do óxido de grafeno, indica a presença de defeitos no material (CORDEIRO et al., 2016), comuns aos materiais obtidos pelas metodologias utilizadas.

Na Figura 8, são apresentadas as análises de FTIR para os três materiais após o processo de lavagem ácida. Observa-se efeito significativo deste procedimento quanto à modificação de grupos funcionais na estrutura dos materiais. Para o grafite, o pico em  $2300\text{ cm}^{-1}$  desapareceu completamente (Figura 8), resultado da oxidação do grafite, quando comparado ao espectro apresentado na Figura 7. Para ambos os métodos utilizados na síntese do óxido de grafeno, é perceptível o crescimento de um pico na banda de  $1700\text{ cm}^{-1}$ , pico este resultante do tratamento de oxidação de grafite pelo ácido sulfúrico e peróxido de hidrogênio (MARIN et al., 2016).

Figura 8: Análise FTIR amostras com lavagem ácida

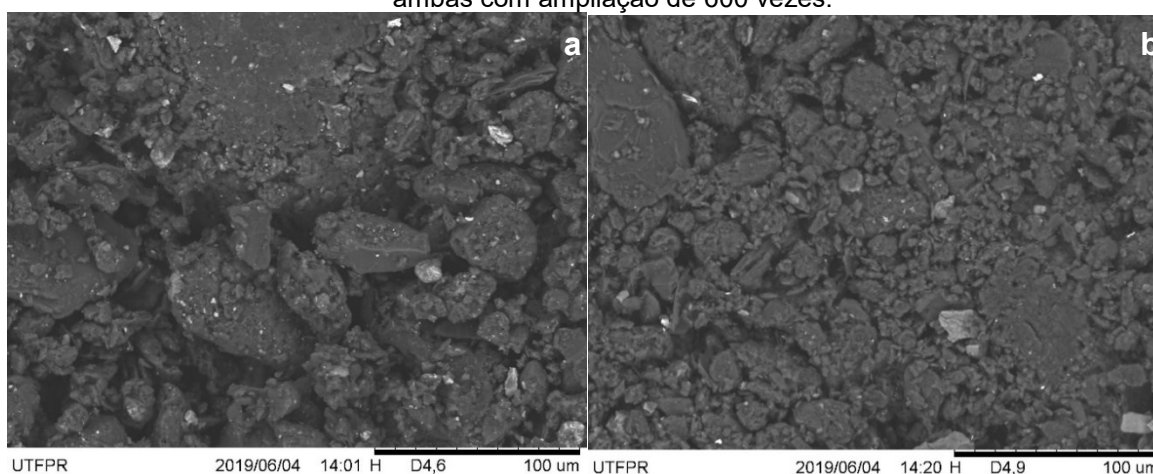


Fonte: Autoria própria (2019)

### 5.3 ANÁLISE DE MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)

Na Figura 9, são apresentadas as análises de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) das amostras de grafite sem lavagem ácida (Figura 9(a)) e com lavagem ácida (Figura 9(b)). Observando as estruturas apresentadas na Figura 9, identifica-se uma vasta gama de tamanhos de partículas que, embora apresentem uma superfície irregular, são bem definidas.

Figura 9: Imagens do MEV das amostras de grafite (a) sem lavagem ácida e (b) com lavagem ácida, ambas com ampliação de 600 vezes.



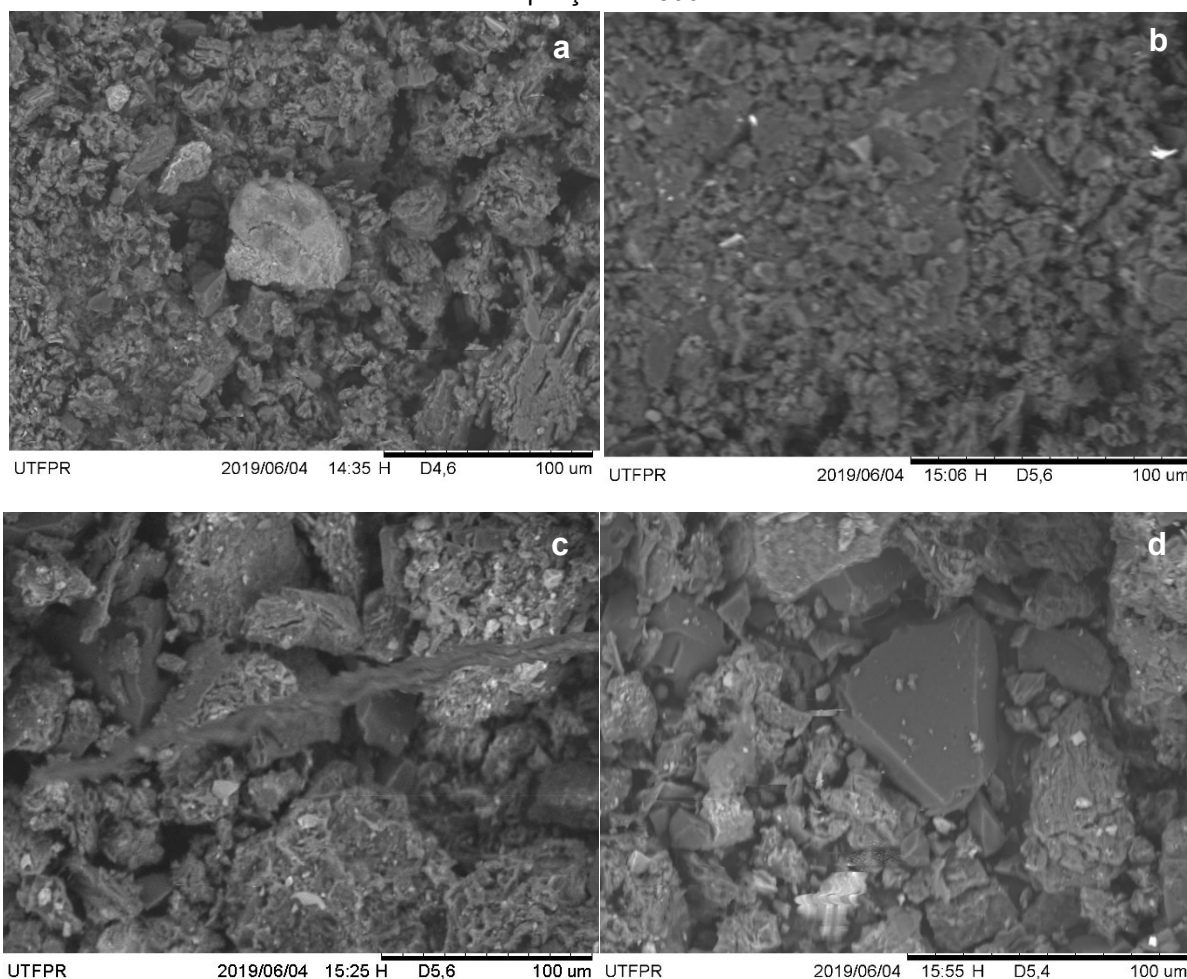
Fonte: Autoria própria (2019)

Na Figura 10, são apresentados os resultados da análise de MEV para os materiais sintetizados pelo método de Hummers modificado a partir de grafite sem lavagem ácida (Figura 10-a) e a partir de grafite com lavagem ácida (Figura 10-b), na qual é possível observar as alterações morfológicas provenientes desta etapa do processo.

Nas Figuras 10 (c) e 10 (d) são apresentados, respectivamente, os resultados da análise de MEV para os materiais sintetizados pelo método adaptado com e sem lavagem ácida do grafite.



Figura 10: Imagens de MEV para amostras: (a) método Hummers sem lavagem ácida com ampliação de 600 vezes; (b) método Hummers com lavagem ácida com ampliação de 800 vezes; (c) método adaptado sem lavagem ácida com ampliação de 600 vezes; (d) método adaptado com lavagem ácida com ampliação de 800 vezes.



Fonte: Autoria própria (2019)

Na Figura 10(a), observa-se que não houve completa oxidação do grafite, uma vez que é possível observar a presença deste material mesmo após as etapas de esfoliação. Já na Figura 10(b), são verificadas alterações na superfície do grafite e as partículas perdem a definição, sugerindo a separação das camadas grafiticas. Tais características são típicas de materiais que foram submetidos a processos de oxidação. Nas Figuras 10(c) e 10(d), pode-se notar que a presença de cristais bem definidos de superfície lisa, indicando a presença de grafite nas amostras.

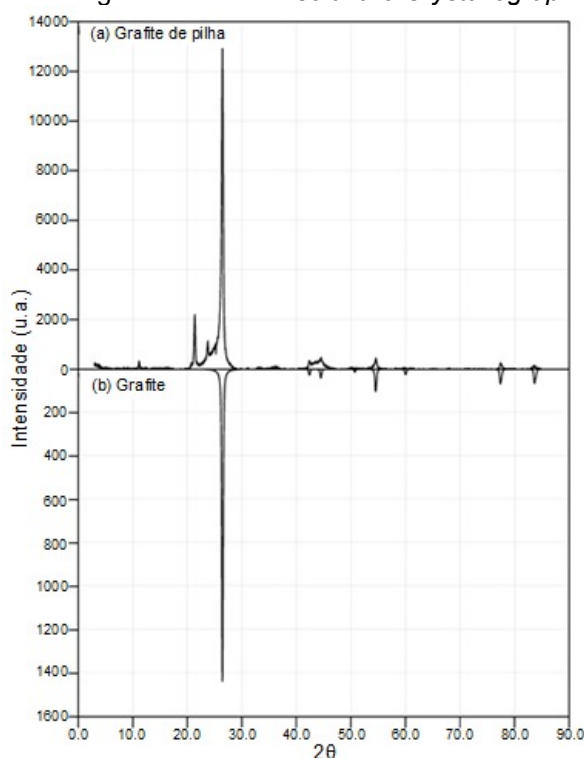
#### 5.4 ANÁLISE DE DIFRAÇÃO DE RAIOS X (DRX)

Foram realizadas as análises de DRX das amostras de grafite, método Hummers e método adaptado, todos avaliando-se o efeito do processo com e sem

lavagem ácida, sendo os resultados apresentados nas Figuras 11 à 14. O pico de grafite apresenta-se localizado em  $2\theta = 26$ , e do óxido de grafeno tem picos localizados em  $2\theta$  na faixa de 11 (STOBINSKI et al., 2014).

Na Figura 11(a), apresenta-se a amostra de grafite sem lavagem ácida que contém indicativo do mesmo, com picos em  $2\theta$  em 26 e intensidade de 14000. Na Figura 11(b) tem-se análise de DRX de um grafite com alto teor de pureza a nível de comparação, obtido a partir da biblioteca do *software Crystallographica Search-Match*.

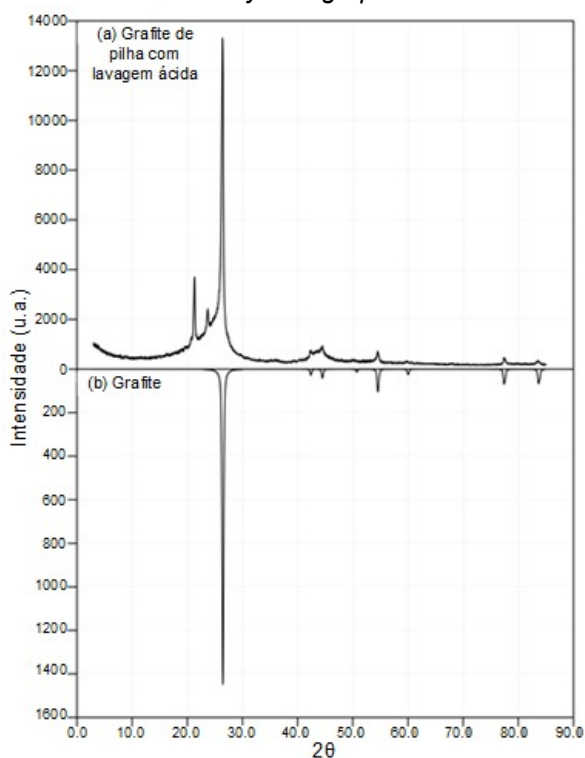
Figura 11: Análise DRX da (a) amostra de grafite de pilha de zinco/carbono exauridas e (b) difratograma padrão de grafite obtido no *software Crystallographica Search-Match*



Fonte: Autoria própria (2019)

Na Figura 12(a), apresentam-se os resultados DRX para a amostra de grafite com lavagem ácida, identificando-se picos na faixa de  $2\theta = 21$  e  $23$ , indicativo do pico de grafite com alta intensidade e bem definido. Na Figura 12(b), tem-se análise de DRX de um grafite com alto teor de pureza a nível de comparação.

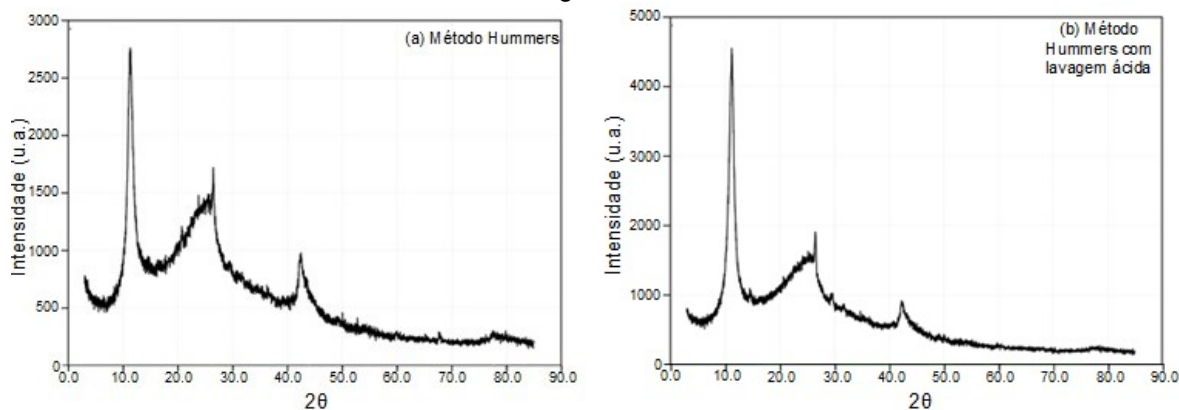
Figura 12: Análise de DRX da (a) amostra de grafite com lavagem ácida e (b) difratograma padrão obtido no software *Crystallographica Search-Match*.



Fonte: Autoria própria (2019)

Na Figura 13, que representam as amostras obtidas pelo método Hummers, obteve-se uma redução cristalina do material devido a esfoliação química realizada, sendo observado em todos os difratogramas grande quantidade de picos sobrepostos e alterados em relação aos difratogramas do grafite apresentados nas Figuras 11 e 12. Nesse método, obteve-se um pico na região de  $2\theta \approx 11$ , sugere o indicativo da formação de óxido de grafeno, com intensidade ligeiramente superior a intensidade do pico de grafite, evidenciando-se que não houve uma conversão completa do grafite (AVILA et al., 2017). Conseqüentemente, ocorreu uma redução na intensidade do pico de grafite, mas não o desaparecimento completo como esperado. Na Figura 13(b), que representa amostra do método Hummers com lavagem ácida, os resultados observados foram semelhantes, porém com melhor eficiência de formação de óxido de grafeno, havendo a redução da cristalinidade do material que é indicado pela presença de bandas largas.

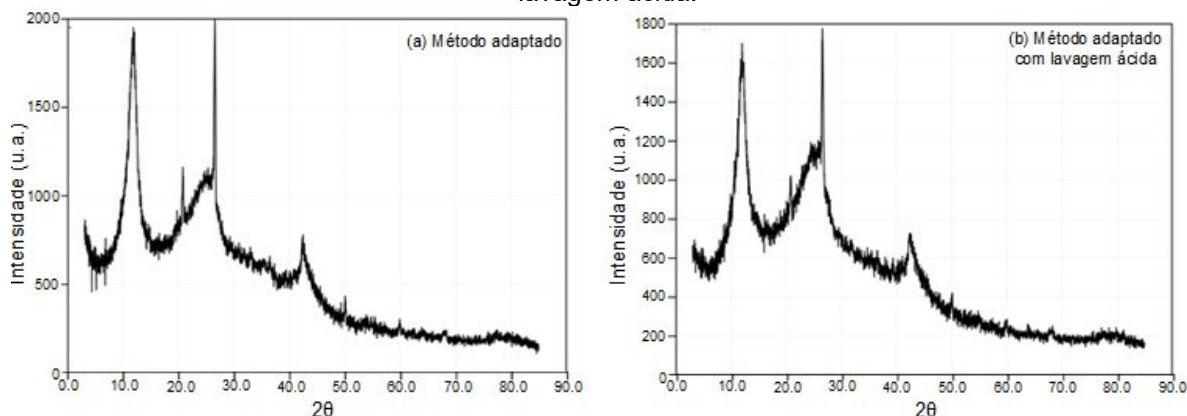
Figura 13: Análise DRX da (a) amostra do método Hummers e (b) amostra do método Hummers com lavagem ácida.



Fonte: Autoria própria (2019)

Na Figura 14(a), que representa a amostra obtida pelo método adaptado a partir do grafite sem lavagem ácida, observou-se a formação de um pico com boa intensidade de óxido de grafeno, entretanto, esse pico foi inferior ao pico de grafite, sendo indicada ainda a presença do pico na região de  $2\theta$  em 26 (grafite), sugerindo que a reação para obtenção do óxido de grafeno foi incompleta. O mesmo comportamento foi observado na Figura 14(b), que representa método adaptado com lavagem ácida, em que a intensidade do pico referente ao óxido de grafeno (aproximadamente  $2\theta = 11$ ) foi um pouco menor que amostra do método adaptado sem lavagem ácida. Pode-se verificar nas Figuras 14(a) e 14(b) que os maiores picos estão nas mesmas bandas que os picos das Figuras 11(b) e 12(b), apontando que a amostra possui grafite e a reação para obtenção de óxido de grafeno não foi favorecida, em comparação ao método Hummers.

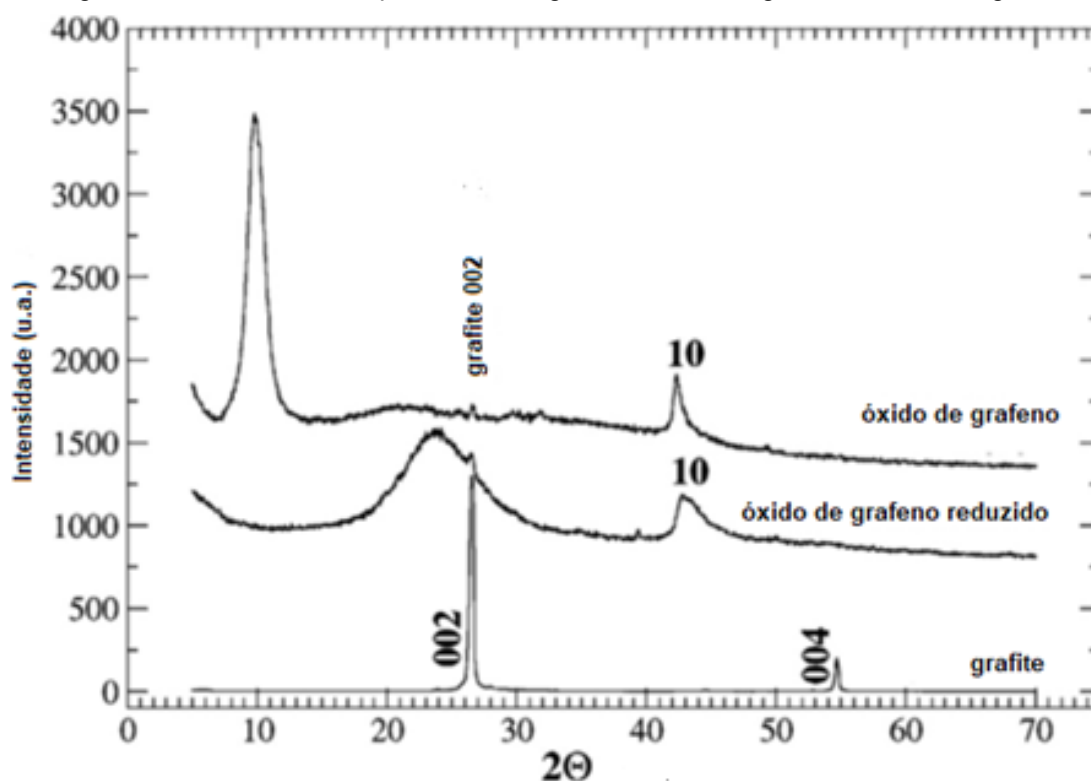
Figura 14: Análise DRX da (a) amostra do método adaptado (b) amostra do método adaptado com lavagem ácida.



Fonte: Autoria própria (2019)

De forma geral, com base nos resultados obtidos, foi observado que o método Hummers propiciou maior indicativo que os materiais produzidos estão tendendo a formação de óxido de grafeno, apesar de não ter sido verificada a conversão completa. Isto pode ser evidenciado ainda pela comparação com as análises DRX obtidas em outros trabalhos disponíveis na literatura, como reportado por Stobinski et al. (2014), em que verificou-se a presença de picos na região de 11 para  $2\theta$ , conforme observado nas Figuras 13 e 14. Ding et al. (2019), também apresentam resultados pela análise DRX que indicam a presença de óxido de grafeno (Figura 15), na qual pode-se observar semelhança aos resultados obtidos neste estudo.

Figura 15: Análise de DRX para óxido de grafeno, óxido de grafeno reduzido e grafite.



Fonte: Adaptado de Stobinski et al. (2014)

## 6. CONCLUSÃO

Nas análises de FTIR para o método Hummers a partir de grafite com e sem lavagem, notou-se a redução do pico na faixa de  $2300\text{ cm}^{-1}$  e crescimento de picos na faixa de  $1500\text{ cm}^{-1}$  que indicam a formação de C=C aromático, sugerindo a presença de grafeno nas amostras. As imagens de MEV mostraram que houve alteração no produto formado, para a reação de síntese realizada pelo método Hummers com o grafite com e sem lavagem ácida, sendo notadas diferenças na morfologia do material. As análises com DRX apontam que houve deslocamento no pico  $2\theta = 27$ , faixa onde é situado o grafite, para faixa de  $2\theta = 11$  onde é situado o óxido de grafeno.

Para o método adaptado com e sem lavagem, os resultados das análises não foram satisfatórios. Um fator que pode ter prejudicado é a utilização de um banho de ultrassom não adequado para o método. A análise de FTIR apontou que não houve formação de pico na banda de  $1500\text{ cm}^{-1}$ , não sendo garantida a formação de óxido de grafeno. Ademais, nas análises de MEV e DRX, os resultados indicaram forte tendência a presença de grafite, não sendo apresentada de forma conclusiva e satisfatório a presença de óxido de grafeno na estrutura das amostras.

O método Hummers tem grande indicativo da formação de óxido de grafeno mesmo que os resultados sejam passíveis a melhorias para maximizar a conversão do grafite. Vale ressaltar que a matéria prima utilizada é proveniente de reaproveitamento de pilhas exauridas, portanto já era esperado que os resultados teriam divergências da síntese de grafeno com grafite comercial com maior teor de pureza. Para obter uma visão mais precisa sobre as amostras obtidas seriam necessárias análises como a Espectroscopia Raman, Microscopia eletrônica de transmissão (MET) e de energia dispersiva (EDX), que fornecem mais informações químicas e estruturais da amostra.

A metodologia utilizando grafite sem nenhum tratamento químico demonstrou ter uma menor eficiência, sendo possível averiguar que as impurezas presentes na matéria prima diminuem a conversão do processo, já que o método Hummers com lavagem ácida foi mais satisfatório. De forma geral 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 de pilhas 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.

## REFERÊNCIAS

- AHMAD, A. F.; MOIN, F. H. A.; MOHD, H. M. K.; ABDUL RAHMAN, I.; MOHAMED, F.; CHIA, C.; RAMLI, S.; RADIMAN, S. **Graphene colloidal dispersion in various organic solvents**. *Malaysian Journal of Analytical Sciences*, v. 17, p. 475–480, 2013.
- AKHAVAN-ZANJANI, H.; SAFFAR-AVVAL, M.; MANSOURKIAEI, M.; SHARIF, F.; AHADI, M. **Experimental investigation of laminar forced convective heat transfer of Graphene-water nanofluid inside a circular tube**. *International Journal of Thermal Sciences*, v. 100, p. 316–323, 2016.
- ALADINLI, S.; BORDET, F.; AHLBRECHT, K.; TÜBKE, J.; HOLZAPFEL, M. **Compositional graphitic cathode investigation and structural characterization tests for Na-based dual-ion battery applications using ethylene carbonate:ethyl methyl carbonate-based electrolyte**. *Electrochimica Acta*, v. 228, p. 503–512, 2017.
- CARUSO, F. **Ciência e Tecnologia: Um Diálogo Permanente**. [s.l.: s.n.].
- CHEN, X.; DENG, X.; KIM, N. Y.; WANG, Y.; HUANG, Y.; PENG, L.; HUANG, M.; ZHANG, X.; CHEN, X.; LUO, D.; WANG, B.; WU, X.; MA, Y.; LEE, Z.; RUOFF, R. S. **Graphitization of graphene oxide films under pressure**. *Carbon*, v. 132, p. 294–303, 2018.
- 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.
- CORDEIRO, G. L.; SOUZA, R. R.; YOSHITO, W. K.; LIMA, N. B.; NETO, A. O.; USSUI, V.; LAZAR, D. R. R. **Preparação de filmes finos de óxido de grafeno reduzido por uma rota de síntese química eco-amigável**. 60° Congresso Brasileiro de Cerâmica, p. 12, 2016.
- DING, S.; SUN, S.; XU, H.; YANG, B.; LIU, Y.; WANG, H.; CHEN, D.; ZHANG, R. **Preparation and adsorption property of graphene oxide by using waste graphite from diamond synthesis industry**. *Materials Chemistry and Physics*, v. 221, n. 100, p. 47–57, 2019.
- DIOUF, B.; PODE, R.; OSEI, R. **Recycling mobile phone batteries for lighting**. *Renewable Energy*, v. 78, p. 509–515, 2015.
- EBIN, B.; PETRANIKOVA, M.; STEENARI, 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.
- ENOKI, T.; KOBAYASHI, Y. **Magnetic nanographite: An approach to molecular magnetism**. *Journal of Materials Chemistry*, v. 15, n. 37, p. 3999–4002, 2005.
- FARZANA, R.; RAJARAO, R.; HASSAN, K.; BEHERA, P. R.; SAHAJWALLA, V. **Thermal nanosizing: Novel route to synthesize manganese oxide and zinc oxide**

**nanoparticles simultaneously from spent Zn–C battery.** *Journal of Cleaner Production*, v. 196, p. 478–488, 2018.

FERELLA, F.; DE MICHELIS, I.; VEGLIÒ, F. **Process for the recycling of alkaline and zinc-carbon spent batteries.** *Journal of Power Sources*, v. 183, n. 2, p. 805–811, 2008.

FREITAS, M. B. J. .; DE PIETRE, M. . **Electrochemical recycling of the zinc from spent Zn–MnO<sub>2</sub> batteries.** *Journal of Power Sources*, v. 128, n. 2, p. 343–349, 2004.

GALIZA, A.; GONÇALVES, D.; ALMEIDA, I.; CARVALHO, M.; PEREIRA, T. **Pilhas e baterias: Estudo da capacidade disponível para pilhas recarregáveis.** Porto: [s.n.].

GEIM, A. K.; NOVOSELOV, K. S. (2007). The rise of graphene. *Nature Materials*. 6: 183–191.

GHANY, N. A. A.; ELSHERIF, 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.

GURZĘDA, B.; KRAWCZYK, P. **Electrochemical formation of graphite oxide from the mixture composed of sulfuric and nitric acids.** *Electrochimica Acta*, v. 310, p. 96–103, 2019.

HU, W.; PENG, C.; LUO, W.; LV, M.; LI, X.; LI, D.; HUANG, Q.; FAN, C. **Graphene-based antibacterial paper.** *ACS Nano*, v. 4, n. 7, p. 4317–4323, 2010.

HUMMERS, W. S.; OFFEMAN, R. E. **Preparation of Graphitic Oxide.** *Journal of the American Chemical Society*, v. 80, n. 6, p. 1339, 1958.

KOVTYUKHOVA, N. I.; OLLIVIER, P. J.; MARTIN, 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.

LI, G.; ZHAO, H.; HONG, J.; QUAN, K.; YUAN, Q.; WANG, X. **Antifungal graphene oxide-borneol composite.** *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, v. 160, p. 220–227, 2017.

LI, J.; YAN, H.; DANG, D.; WEI, W.; MENG, L. **Salt and water co-assisted exfoliation of graphite in organic solvent for efficient and large scale production of high-quality graphene.** *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 535, p. 92–99, 2019.

LIM, J. Y.; MUBARAK, N. M.; ABDULLAH, E. C.; NIZAMUDDIN, S.; KHALID, M.; INAMUDDIN. **Recent trends in the synthesis of graphene and graphene oxide based nanomaterials for removal of heavy metals — A review.** *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, v. 66, p. 29–44, 2018.

LOWELL, S.; SHIELDS, J. E.; CHALK, C. **Powder Surface Area and Porosity.** v. 5,



n. 6, p. 1, 1984.

LUIZ, L.; VARELLA, C.; SILVA, D.; BRANDÃO, D.; BATISTA, R.; FREITAS, R. **Utilizando Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS) para Comparação de Medicamentos Genéricos e Similar com o seu Referência.** Revista Brasileira de Ciências da Saúde, v. 19, n. 3, p. 179–186, 2015.

MARIN, E. P. **Espectroscopia De Infravermelho E Suas Aplicações.** p. 73, 2013.

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.

MÄRKLE, W.; TRAN, N.; GOERS, D.; SPAHR, M. E.; NOVÁK, P. **The influence of electrolyte and graphite type on the PF<sub>6</sub>-intercalation behaviour at high potentials.** Carbon, v. 47, n. 11, p. 2727–2732, 2009.

NETO, A. V. **Utilização de resíduos de pilhas na degradação oxidativa e redutiva de poluentes orgânicos em solução aquosa.** [s.l.] Universidade Federal de Minas Gerais, 2015.

NEUBERGER, N.; ADIDHARMA, H.; FAN, M. **Graphene: A review of applications in the petroleum industry.** Journal of Petroleum Science and Engineering, v. 167, n. April, p. 152–159, 2018.

NOVOSELOV, K. S.; GEIM, A. K.; MOROZOV, S. V.; JIANG, D.; ZHANG, Y.; DUBONOS, S. V.; GRIGORIEVA, I. V.; FIRSOV, A. A. **Electric field effect in atomically thin carbon films.** Indian Journal of Biochemistry and Biophysics, v. 16, n. 2, p. 61–65, 21 out. 2004.

PAVOSKI, G. **Estudo da obtenção de grafeno a partir de grafite e o seu uso em nanocompósitos poliolefinicos.** [s.l.] Universidade Federal do Rio Grande do Sul Programa, 2014.

PHIRI, J.; GANE, P.; MALONEY, T. C. **General overview of graphene: Production, properties and application in polymer composites.** Materials Science and Engineering B: Solid-State Materials for Advanced Technology, v. 215, p. 9–28, 2017.

PINHEIRO, R.; ALVES, R. **Resumo Expandido Difração De Raios-X Aplicada A Caracterização VII SECITEC - Semana De Educação , Ciência E Tecnologia.** 2017

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.

REZAEI, R. **Tensile mechanical characteristics and deformation mechanism of metal-graphene nanolayered composites.** Computational Materials Science, v. 151, n. April, p. 181–188, 2018.

SABISCH, J. E. C.; ANAPOLSKY, A.; LIU, G.; MINOR, A. M. **Resources , Conservation & Recycling Evaluation of using pre-lithiated graphite from recycled Li-ion batteries for new LiB anodes.** Resources, Conservation & Recycling, v. 129, n. October 2017, p. 129–134, 2018.

SIERRA, U.; ÁLVAREZ, P.; BLANCO, C.; GRANDA, M.; SANTAMARÍA, R.; MENÉNDEZ, R. **New alternatives to graphite for producing graphene materials.** v. 3, p. 0–6, 2015.

STOBINSKI, L.; LESIAK, B.; MALOLEPSZY, A.; MAZURKIEWICZ, M.; MIERZWA, B.; ZEMEK, J.; JIRICEK, P.; BIELOSHAPKA, I. **Graphene oxide and reduced graphene oxide studied by the XRD, TEM and electron spectroscopy methods.** Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena, v. 195, p. 145–154, 2014.

WANG, Y.; ZHENG, X.; QU, Q.; LIU, G.; BATTGLIA, V. S.; ZHENG, H. **A novel maleic acid/graphite composite anode for lithium ion batteries with high energy and power density.** Carbon, v. 132, p. 420–429, 2018.

WOLFF, E.; SCHWABE, W. K.; WESTFÄLISCHE, R.; HOCHSCHULE, T.; LANGE, L. **C. III-097 - A Recuperação de Zinco das Pilhas Zinco-Carbono.** n. 1, 2000.

XING, P.; MA, B.; WANG, C.; WANG, L.; CHEN, Y. **A simple and effective process for recycling zinc-rich paint residue.** Waste Management, v. 76, p. 234–241, 2018.

XU, H.; MA, L.; JIN, Z. **Nitrogen-doped graphene: Synthesis, characterizations and energy applications.** Journal of Energy Chemistry, v. 27, n. 1, p. 146–160, 2018.

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.