

## **Impressão 3D e reciclagem de pilhas: caracterização de eletrodos de carbono grafite visando aplicações no monitoramento ambiental**

Heloisa M. S. Bezerra<sup>1,2</sup>; Leonardo G. Medeiros<sup>1,2</sup>; Joadir H. S. Junior<sup>1,2</sup>; Pollyana S. Castro<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup> Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Instituto de Química, Natal, Rio Grande do Norte, Brasil, 59078-970

<sup>2</sup> LEAA - Laboratório de Eletroquímica Ambiental e Aplicada

**Palavras-Chave:** Resíduos sólidos, sensores eletroquímicos, monitoramento ambiental

### **Introdução**

Segundo dados da Associação Brasileira da Indústria Elétrica e Eletrônica (ABINEE) são produzidos anualmente, apenas no Brasil, cerca de 800 milhões de pilhas, sendo 80% destas pilhas secas do tipo zinco/carbono e 20% de pilhas alcalinas. Embora a quantidade de pilhas e baterias produzidas no país seja conhecida, não há estimativas precisas sobre a proporção que é corretamente recolhida ou reciclada. (Conte, 2016) O aumento do uso de eletrônicos portáteis e a produção industrial de baixo custo geram preocupação com o descarte inadequado desses resíduos. Muitas cidades, no Brasil e no mundo, descartam pilhas e baterias de forma incorreta, liberando metais tóxicos como mercúrio no meio ambiente. Nos aterros, a exposição ao sol e chuva pode romper as pilhas, aumentando o risco de contaminação do solo e das águas subterrâneas. (Carla, 2006)

A Política Nacional de Resíduos Sólidos, sancionada em 2010, estabelece a "responsabilidade compartilhada" no gerenciamento de resíduos sólidos entre governo, indústria, comércio e consumidores. A lei introduz a "logística reversa", que obriga fabricantes, importadores, distribuidores e vendedores a recolher e destinar adequadamente produtos e embalagens pós-consumo, como agrotóxicos, pilhas, baterias e pneus, promovendo reutilização, reciclagem, compostagem e outras formas aprovadas pelos órgãos competentes. (Natume & Sant'anna, 2011)

A impressão 3D tem revolucionado a química analítica ao permitir a criação rápida, econômica e personalizada de dispositivos com geometrias complexas e de baixo custo. Amplamente utilizada para desenvolver microdispositivos e plataformas de detecção, essa tecnologia facilita a miniaturização e integração de processos analíticos. (Ambrosi & Pumera, 2016) & (Cardoso et al., 2020). Na fabricação de eletrodos para sensores eletroquímicos, a impressão 3D possibilita personalização em forma, tamanho e funcionalidade, incorporando materiais condutivos que aumentam a sensibilidade e seletividade dos sensores. Isso reduz custos e tempo de produção, possibilitando fabricação em larga escala e maior precisão, ampliando as aplicações em Eletroanalítica.

Desta forma, alguns destes componentes podem ser aproveitados de maneira simples e barata. Um exemplo é a confecção de sensores eletroquímicos para diversas aplicações na área de química analítica, garantindo a este resíduo um destino nobre e verde (Humberto da Silva Junior, Joadir.). A reutilização de materiais já vem sendo bastante explorada, sendo possível observar na literatura diversos trabalhos com essa temática. Exemplo fios de cobre reciclados

são transformados em sensores eletroquímicos com alta sensibilidade, estabilidade e seletividade, demonstrando que resíduos eletrônicos podem ter um "destino nobre" em tecnologias analíticas avançadas (Assaf et al., 2021). Isso evidencia a viabilidade de combinar práticas sustentáveis com o desenvolvimento de dispositivos inovadores. Seguindo essa mesma linha de pesquisa, nanopartículas magnéticas de óxido de cobalto são incorporadas em carbono extraído de esponjas residuais para criar um sensor eletroquímico capaz de detectar o medicamento anticâncer ruxolitinibe. A pesquisa mostra que o uso de materiais reciclados melhora a resposta eletroquímica do sensor, aumentando sua sensibilidade e seletividade na detecção do fármaco em amostras reais. (Bilge et al., 2022)

A fabricação de eletrodos de baixo custo a partir de carbono grafite recuperado de pilhas descartadas oferece uma alternativa viável para reduzir os problemas ambientais associados ao descarte inadequado de pilhas. Esta abordagem permite a produção de eletrodos a baixo custo, com alta reprodutibilidade e em grande escala.

Nesse contexto, a impressão 3D pode ser empregada para a fabricação de eletrodos de carbono grafite de baixo custo. Este método não apenas reduz os custos de produção, mas também permite a criação de eletrodos personalizados com precisão e eficiência, podemos explorar novas formas de design que melhoram a superfície ativa e a condução elétrica, além de facilitar a incorporação de materiais adicionais que potencializam suas propriedades eletroanalíticas (Luiz Ricardo Guterres e Silva, 2024).

Esses eletrodos de carbono grafite, não só oferecem uma solução econômica para o monitoramento de diversas espécies químicas, mas também promovem a sustentabilidade ao reutilizar um material que normalmente é descartado. Além disso, eles apresentam propriedades eletroquímicas adequadas para diversas aplicações analíticas (Siwal et al., 2023).

Este trabalho propõe a fabricação de eletrodos a partir de hastes de carbono grafite de pilhas comuns (AAA), utilizando impressão 3D. A metodologia visa reaproveitar materiais eletrônicos descartados e contribuir para os ODS da Agenda 2030 da ONU, incluindo Educação de Qualidade, Água Limpa e Saneamento, Consumo e Produção Responsáveis, e Vida debaixo d'água.

## **Material e Métodos**

### **Equipamentos**

Todas as peças impressas durante este trabalho foram projetadas utilizando a plataforma de design 3D gratuita e online Tinkercad™. Os modelos foram fatiados usando o aplicativo Ultimaker Cura™ (versão 4.6.2 para Linux 64 bit) para criar os arquivos de instruções (.gcode) usados para as impressões. As pilhas utilizadas neste projeto foram retiradas do ponto de reciclagem do Prédio Química III da UFRN. Para a realização de todas as medidas eletroquímicas, foi utilizado um potenciostato Metrohm Autolab PGSTAT302N Software NOVA versão 1.11 equipado com uma gaiola de Faraday confeccionada no laboratório. Uma célula de três eletrodos foi utilizada para a realização das caracterizações eletroquímicas e medidas eletroanalíticas, sendo o eletrodo de referência Ag/AgCl (KCl 3 M), eletrodo auxiliar fio de Pt e eletrodo de trabalho os eletrodos construídos por impressão 3D utilizando as hastes de carbono grafite recicladas. A morfologia da superfície eletródica foi avaliada utilizando um

microscópio ótico Nikon Eclipse MA200 e um microscópio eletrônico de varredura Tescan modelo Mira 4 (LABTAM-UFRN). Para a dispersão do óxido de grafeno e modificação da superfície foi utilizado um banho ultrassônico Elma Transsonic T460 (frequência = 35 kHz) e medidas de pH foram feitas em pHmetro Hanna Instruments modelo HI5222.

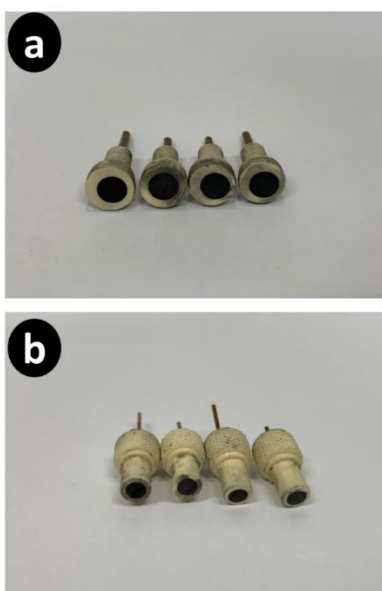
### Reagentes

Todos os reagentes foram utilizados sem purificação prévia. Ferricianeto de potássio e KCl foram ambos da marca Dinâmica-Brasil. Para construção dos moldes dos eletrodos foi utilizada a borracha de silicone e catalisador (Sigmol 6014, Siquiplast). Para construção dos eletrodos e encapsulamento da haste de carbono grafite foi utilizada resina epóxi (Redelease, 2004) e catalisador (Redelease, 3154) conforme recomendação do fabricante. Os eletrodos de carbono grafite fabricados foram lixados com lixas d'água de granulometria entre #600 e #1500 seguida do polimento em feltro e dispersão 10% de alumina  $Al_2O_3$ .

### Resultados e Discussão

Os eletrodos foram construídos utilizando moldes de silicone confeccionados com tecnologia de impressão 3D de acordo com metodologia desenvolvida em nosso grupo de pesquisa utilizando moldes bipartidos. A Figura 1 mostra os eletrodos de carbono grafite produzidos nesse trabalho.

**Figura 1** - Eletrodos de carbono grafite fabricados em modelo de impressão de 3D confeccionados utilizando haste de carbono grafite (a) modelo 1 e (b) modelo 2. (n=4)

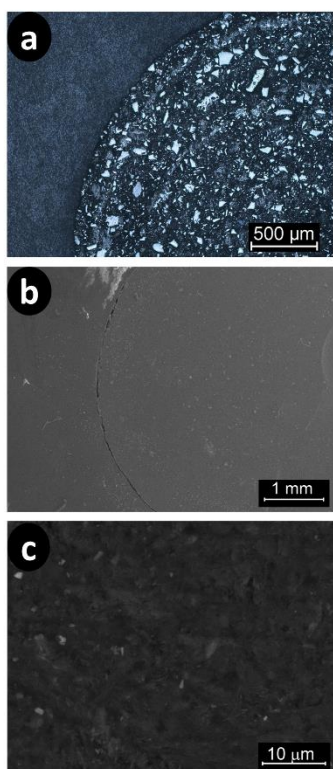


Fonte: Próprio autor (2024)

### Caracterização por microscopia óptica e por microscopia eletrônica de varredura

Após a confecção, polimento e limpeza dos eletrodos, uma inspeção em microscópio óptico foi realizada para verificar a superfície do carbono grafite bem como a selagem da resina epóxi (Fig. 2a).

**Figura 2-** a) Micrografia óptica da superfície do eletrodo de carbono grafite evidenciando a superfície e a selagem com resina epóxi. b) Microscopia Eletrônica de Varredura da superfície do eletrodo de carbono grafite. c) Microscopia Eletrônica de Varredura da superfície do eletrodo de carbono grafite modificado com óxido de grafeno.



Fonte: Próprio autor (2024)

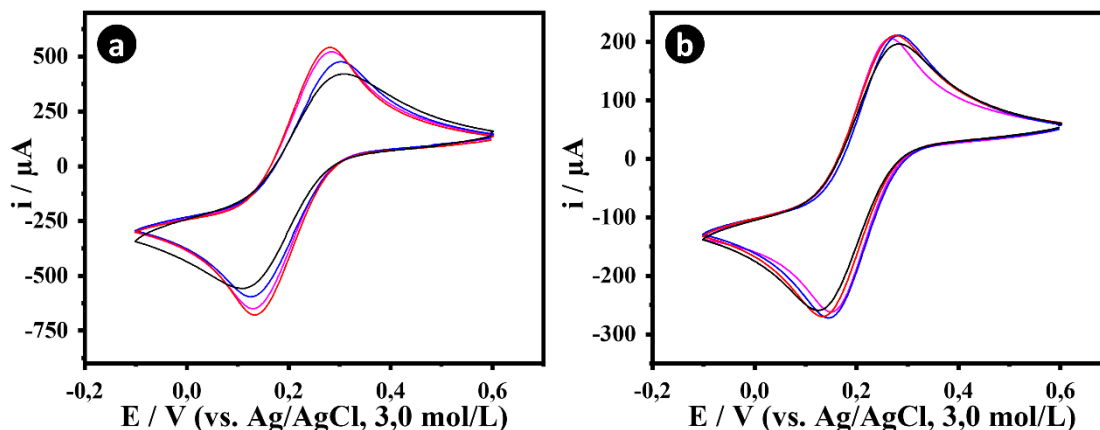
Além disso, microscopia eletrônica de varredura foi utilizada para uma inspeção mais detalhada da superfície de carbono grafite, como pode ser observada na Fig. 2b. Na Figura 2c pode ser observado a **superfície do carbono grafite modificada com adição de 100 mL de suspensão de óxido de grafeno (OG)**.

### Caracterização eletroquímica dos eletrodos de carbono grafite

Os eletrodos de carbono grafite foram então caracterizado por voltametria cíclica em solução contendo  $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$   $10 \text{ mmol L}^{-1}$  e  $\text{KCl}$   $100 \text{ mmol L}^{-1}$ . Na Figura 3 podemos observar as quatro respostas voltamétricas para os eletrodos do modelo 1 (Fig. 3a) e modelo 2 (Fig. 3b). Pelo voltamograma cíclico típico pode ser observado um pico anódico em  $0,30 \text{ V}$  (vs.

Ag/AgCl, KCl (3,0 mol/L) e um pico catódico em 0,15 V (vs. Ag/AgCl, KCl (3,0 mol/L)). Os picos podem ser atribuídos ao par redox ferri/ferro-cianeto ( $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ ) via um elétron.

**Figura 3** - Voltamogramas cíclicos característico obtido com eletrodo de carbono grafite em solução de  $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  10 mmol/L em KCl 100 mmol/L. a) modelo 1 e b) modelo 2.  $n = 100$  mV/s.



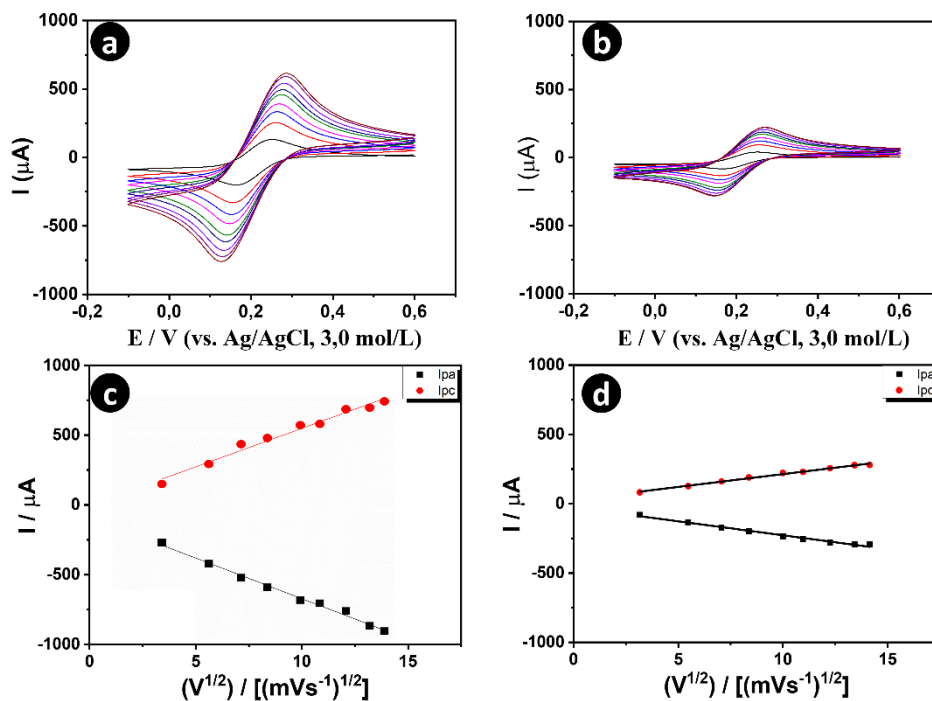
Fonte: Próprio autor (2024)

Para a avaliação do regime de difusão, foram realizados voltamogramas cíclicos em solução contendo o mediador redox  $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  10 mmol  $\text{L}^{-1}$  + KCl 100 mmol  $\text{L}^{-1}$  sob diferentes velocidades de varredura (Figura 3) para os modelos 1 e 2, a e b respectivamente. Observa-se, então um aumento das intensidades dos picos anódico e catódico com o aumento da velocidade de varredura (10 a 200  $\text{mVs}^{-1}$ ). Também foi possível observar que os voltamogramas obtidos são característicos de um sistema reversível. Assim, sistemas reversíveis controlados por difusão podem ser descritos pela equação de Randles-Sevcik (Equação 1):

$$i_p = (2,69 \times 10^5) n^{3/2} A D^{1/2} C v^{1/2} \quad \text{equação 1}$$

Onde:  $n$  = número de elétrons envolvidos;  $A$  = área do eletrodo ( $\text{cm}^2$ );  $D$  = coeficiente de difusão da espécie eletroativa ( $\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$ );  $C$  = concentração da espécie eletroativa no seio da solução ( $\text{mol cm}^{-3}$ );  $v$  = velocidade de varredura ( $\text{V s}^{-1}$ )

**Figura 4** – Voltamogramas cíclicos obtidos com eletrodos de carbono grafite em solução de  $K_3[Fe(CN)_6]$  10 mmol/L em KCl 100 mmol/L. a) modelo 1 e b) modelo 2 Velocidade de varredura de 100 mV/s.



Fonte: Próprio autor (2024)

Com base nas equações geradas para cada modelo de eletrodo, modelo 1.3 e modelo 2.1 como exemplo do tratamento de dados mostrado nas Figuras 4c e 4d, respectivamente, foi possível calcular as áreas eletroativas de cada eletrodo conforme pode ser observado na Tabela 1.

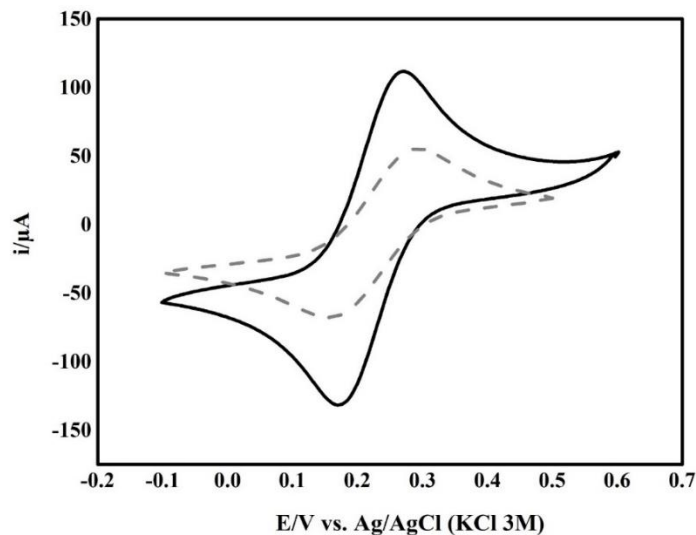
**Tabela 1** – Resultado de corrente e potencial de pico para quatro determinações sucessivas utilizando voltametria cíclica e eletrodos de carbono grafite para determinação da área eletroativa do sensor (modelo 1 e modelo 2) em solução de  $K_3[Fe(CN)_6]$  10 mmol/L em KCl 100 mmol/L.  $n = 10$  a  $200\text{ mVs}^{-1}$ . ( $n = 4$ )

<b>Eletrodo</b>	<b><math>I_{pa}</math> (<math>\mu\text{A}</math>)</b>	<b><math>I_{pc}</math> (<math>\mu\text{A}</math>)</b>	<b><math>E_{pa}</math> (V)</b>	<b><math>E_{pc}</math>(V)</b>	<b>Area (<math>\text{cm}^2</math>)</b>
1.1	<b>-588.49</b>	<b>555.27</b>	<b>0.134</b>	<b>0.29</b>	<b>0.4981</b>
1.2	<b>-612.22</b>	<b>560.01</b>	<b>0.130</b>	<b>0.30</b>	<b>0.5023</b>
1.3	<b>-649.70</b>	<b>679.02</b>	<b>0.136</b>	<b>0.28</b>	<b>0.609</b>
1.4	<b>-606.92</b>	<b>501.97</b>	<b>0.122</b>	<b>0.31</b>	<b>0.45025</b>
Desvio padrão	<b>30.86132</b>	<b>74.75301</b>	<b>0.006191</b>	<b>0.01291</b>	<b>0.067021</b>
Valor médio ( $\bar{x}$ )	<b>-616.803</b>	<b>574.0675</b>	<b>0.1305</b>	<b>0.296667</b>	<b>0.514913</b>
<b>Eletrodo</b>	<b><math>I_{pa}</math> (<math>\mu\text{A}</math>)</b>	<b><math>I_{pc}</math> (<math>\mu\text{A}</math>)</b>	<b><math>E_{pa}</math> (V)</b>	<b><math>E_{pc}</math>(V)</b>	<b>Area (<math>\text{cm}^2</math>)</b>
2.1	<b>-271.6</b>	<b>238.75</b>	<b>0.1504</b>	<b>0.26</b>	<b>0.21415</b>
2.2	<b>-260.6571</b>	<b>223.4204</b>	<b>0.138</b>	<b>0.28</b>	<b>0.20040</b>
2.3	<b>-270.879</b>	<b>245.3243</b>	<b>0.134</b>	<b>0.277</b>	<b>0.22005</b>
2.4	<b>-258.467</b>	<b>212.4684</b>	<b>0.126</b>	<b>0.283</b>	<b>0.19058</b>
Desvio padrão ( $\sigma$ )	<b>6.807374</b>	<b>14.85535</b>	<b>0.010174</b>	<b>0.010296</b>	<b>0.013324</b>
Valor médio ( $\bar{x}$ )	<b>-265.401</b>	<b>229.991</b>	<b>0.137</b>	<b>0.275</b>	<b>0.206295</b>

Fonte: Próprio autor (2024)

Com base nos dados obtidos pode-se observar um baixo desvio padrão dos valores de área calculados para ambos os modelos de eletrodos de carbono grafite fabricado. Este dado evidencia a reprodutibilidade na construção dos sensores eletroquímicos aliado a facilidade de construção e o baixo custo se comparado com eletrodos comerciais. A título de comparação a Figura 5 mostra os perfis voltamétricos de um eletrodo comercial de carbono vítreo, amplamente utilizado na literatura para determinações eletroanalíticas, e o eletrodo fabricado neste projeto em solução de  $K_3[Fe(CN)_6]$  10 mmol/L em KCl 100 mmol/L.

**Figura 5** - Voltamogramas cíclicos dos eletrodos de carbono vítreo (—) e carbono grafite (---) em solução de  $(K_3[Fe(CN)_6])$  10 mmol/L em KCl 100 mmol/L.  $n = 30$  mVs-1



Fonte: Próprio autor (2024)

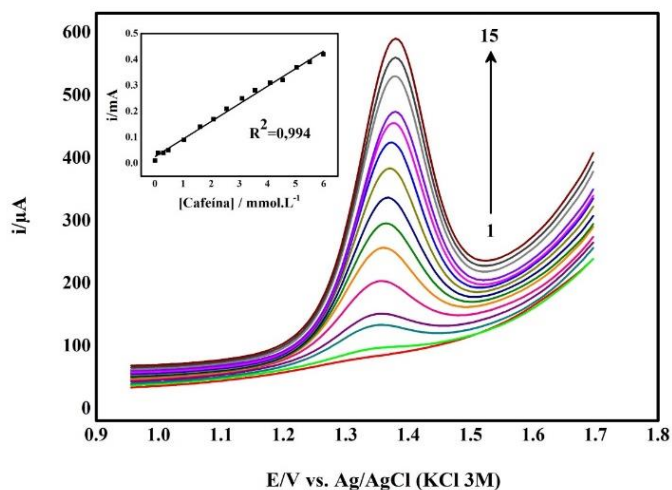
Foram realizados dois voltamogramas cíclicos utilizando eletrodos de carbono vítreo e de carbono grafite com o objetivo de comparar os sinais eletroquímicos obtidos e verificar se o desempenho do eletrodo desenvolvido em laboratório era comparável ao de um eletrodo comercial. O eletrodo de carbono vítreo é amplamente utilizado como padrão de referência em estudos eletroanalíticos devido à sua reprodutibilidade e estabilidade. Esses resultados indicam que o eletrodo desenvolvido possui um desempenho comparável ao do eletrodo comercial, sendo, portanto, adequado para uso em aplicações eletroanalíticas, como a determinação de espécies redox e estudos de mecanismos de reação eletroquímica.

#### **Aplicação eletroanalítica do eletrodo de carbono grafite**

A Figura 6 mostra uma curva de calibração analítica utilizando voltametria de pulso diferencial para a cafeína na faixa de concentração entre  $0,1 \text{ mmol L}^{-1}$  a  $6,0 \text{ mmol L}^{-1}$  em tampão fosfato  $0,1 \text{ mol/L}$  pH 2,5.



**Figura 6:** Voltametria de pulso diferencial do eletrodo de carbono grafite em tampão fosfato 0,1 mol/L pH 2.5, contendo adições sucessivas de cafeína: (branco, 0.10, 0.29, 0.47, 1.03, 1.60, 2.08, 2.55, 3.09, 3.56, 4.09, 4.59, 5.03, 5.55, e 5.99 mmol/L. Parâmetros operacionais: janela de potencial: 0.95 to 1,70 V; amplitude de pulso: 50 mV; período de pulso: 400 ms; velocidade de varredura: 200 mVs<sup>-1</sup>.



Fonte: Próprio autor (2024)

Foram realizadas voltametrias de pulso diferencial (DPVs) utilizando um eletrodo de carbono grafite para a determinação de cafeína como analito. Essa técnica é amplamente utilizada na eletroanalítica para detectar e quantificar espécies químicas devido à sua alta sensibilidade e capacidade de resolução de picos. Os resultados obtidos mostraram picos bem definidos para a cafeína, indicando uma boa resposta eletroquímica do eletrodo de carbono grafite. Além disso, o coeficiente de determinação ( $R^2$ ) próximo de 1 sugere uma excelente linearidade na relação entre a corrente de pico e a concentração de cafeína, o que confirma a precisão e a confiabilidade do método analítico empregado. Essas evidências demonstram a eficácia do eletrodo de carbono grafite para a determinação de cafeína, validando seu uso em aplicações eletroanalíticas para a detecção e quantificação de analitos em diversas matrizes.

## Conclusões

A metodologia de fabricação de eletrodos utilizando impressão 3D mostrou-se uma tecnologia acessível, barata e de alta reprodutibilidade. A reciclagem das pilhas e reutilização das hastas de carbono grafite pode ser considerada uma alternativa eficaz dentro da temática de economia circular, visto que atualmente este resíduo não tem nenhuma aplicabilidade e acaba indo na maioria das vezes para o aterro sanitário. A caracterização da superfície de carbono grafite mostrou a eficiência na selagem em resina epóxi bem como possibilidade de modificação eletródica utilizando suspensão de óxido de grafeno. O baixo desvio padrão na obtenção da área eletroativa evidencia a reprodutibilidade na metodologia de fabricação e abre caminhos para a utilização destes dispositivos em trabalhos envolvendo a eletroanálise de diversas espécies de interesse farmacêutico e ambiental.

## Perspectivas

Os próximos passos do projeto envolvem o desenvolvimento de metodologias analíticas para a determinação fácil, rápida e utilizando baixos volumes de amostras de espécies de interesse farmacêutico e ambiental. Esse trabalho permitirá validar o uso dos eletrodos de carbono grafite reciclados como uma alternativa confiável para diversas análises utilizando sensores eletroquímicos reciclados, contribuindo para o desenvolvimento de métodos analíticos acessíveis e eficientes.

### Agradecimentos

Os autores gostariam de agradecer à Central Analítica do Instituto de Química e ao Laboratório de Eletroquímica Ambiental e Aplicada (LEAA) pela infraestrutura e equipamentos utilizados no projeto.

### Referências

- Ambrosi, A., & Pumera, M. (2016). 3D-printing technologies for electrochemical applications. In *Chemical Society Reviews* (Vol. 45, Issue 10, pp. 2740–2755). Royal Society of Chemistry. <https://doi.org/10.1039/c5cs00714c>
- Assaf, H. F., Salah, H., Hashem, N., Khodari, M., & Toghan, A. (2021). Fabrication of an electrochemical sensor based on copper waste wire recycling and its application. *Sensors and Actuators, A: Physical*, 331, 112962. <https://doi.org/10.1016/j.sna.2021.112962>
- Bilge, S., Karadurmus, L., Atici, E. B., Sinağ, A., & Ozkan, S. A. (2022). A novel electrochemical sensor based on magnetic Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles/carbon recycled from waste sponges for sensitive determination of anticancer drug ruxolitinib. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 367(May). <https://doi.org/10.1016/j.snb.2022.132127>
- Cardoso, R. M., Kalinke, C., Rocha, R. G., dos Santos, P. L., Rocha, D. P., Oliveira, P. R., Janegitz, B. C., Bonacin, J. A., Richter, E. M., & Munoz, R. A. A. (2020). Additive-manufactured (3D-printed) electrochemical sensors: A critical review. In *Analytica Chimica Acta* (Vol. 1118, pp. 73–91). Elsevier B.V. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2020.03.028>
- Carla, A. & G. L. & D. M. Silvana. (2006). pilhas e efeitos nocivos. <https://www.researchgate.net/publication/237804740>
- Conte, A. A. (2016). Ecoeficiência, logística reversa e a reciclagem de pilhas e baterias: revisão. *Revista Brasileira de Ciências Ambientais (Online)*, 39, 124–139. <https://doi.org/10.5327/Z2176-947820167114>
- Humberto da Silva Junior, J. (dissertação de mestrado - PPGQ). universidade federal do rio grande do norte centro de ciências exatas e da terra instituto de química programa de pós-graduação em química.
- Luiz Ricardo Guterres e Silva. (2024). (Bio)sensores eletroquímicos impressos em 3D e novos filamentos condutivos aplicados a química analítica Tese.
- Natume, R. Y., & Sant'anna, F. S. P. (2011). Resíduos Eletroeletrônicos: Um Desafio Para o Desenvolvimento Sustentável e a Nova Lei da Política Nacional de Resíduos Sólidos.
- Siwal, S. S., Kaur, H., Deng, R., & Zhang, Q. (2023). A review on electrochemical techniques for metal recovery from waste resources. *Current Opinion in Green and Sustainable Chemistry*, 39, 100722. <https://doi.org/10.1016/j.cogsc.2022.100722>