

## Formulações Elastoméricas com Óxido de Grafeno e Redução de Carga

### Elastomeric Formulations with Graphene Oxide and Load Reduction

**Mikaela Daros**

[mikaela\\_daros@yahoo.com.br](mailto:mikaela_daros@yahoo.com.br)

Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Curitiba, Paraná, Brasil

**Mauro Cesar Ávila**

[mauro\\_cesaravila@yahoo.com.br](mailto:mauro_cesaravila@yahoo.com.br)

Universidade Federal do Paraná, Curitiba, Paraná, Brasil

**Juliana Regina Kloss**

[Juliana.kloss@gmail.com](mailto:Juliana.kloss@gmail.com)

Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Curitiba, Paraná, Brasil

#### RESUMO

O óxido de grafeno vem sendo utilizado como carga em formulações elastoméricas por promover melhorias nas propriedades mecânicas, óticas, elétricas e estabilidade térmica. Tendo em vista estas melhorias, o objetivo desse trabalho foi preparar e caracterizar compostos elastoméricos substituindo parte do negro de fumo por óxido de grafeno, sendo este obtido pelo método de esfoliação eletroquímica, através da parcela gráfica de pilhas usadas. Nas formulações elastoméricas, foi verificado que a substituição de 10 phr do negro de fumo por 0,05 phr de óxido de grafeno, não alterou as propriedades analisadas, pois os valores obtidos foram próximos ao da formulação padrão, originalmente desenvolvida para a fabricação de bandas de rodagem, o que sugere que o mesmo pode ser utilizado para esta aplicação.

**PALAVRAS-CHAVE:** Elastômeros. Bandas de rodagem. Óxido de grafeno. Pilhas exauridas. Método eletroquímico.

#### ABSTRACT

Graphene oxide has been used as filler in elastomeric formulations for promoting improvements in mechanical, optical, electrical and thermal stability properties. In view of these improvements, the objective of this work was to prepare and characterize elastomeric compounds by replacing part of the carbon black with graphene oxide, which is obtained by electrochemical exfoliation method, through the graphite portion of used batteries. In the elastomeric formulations, it was verified that the substitution of carbon black 10 phr of by graphene oxide 0.05 phr didn't modify the properties analyzed, since the values obtained were close to the original formulation developed for the manufacture of treads, which suggests that it can be used for this application.

**KEYWORDS:** Elastomers. Treads. Graphene oxide. Exhausted batteries. Electrochemical method.

**Recebido:** 31 ago. 2018.

**Aprovado:** 04 out. 2018.

#### Direito autorial:

Este trabalho está licenciado sob os termos da Licença Creative Commons-Atribuição 4.0 Internacional.



## INTRODUÇÃO

O descarte indevido de pilhas esgotadas é um sério problema ambiental, devido ao seu grande potencial poluidor causado pelo descarte impróprio desse tipo de material (MATOS, 2015; RIBAS, 2016). As pilhas alcalinas possuem elementos potencialmente tóxicos em sua composição e, uma vez descartadas em lixo doméstico, são destinadas a aterros comuns, levando a contaminação do solo, do lençol freático, da fauna, da flora e causando, mutagenicidade nos organismos vivos (RIBAS, 2016). Visando auxiliar parte desta questão ambiental, foi utilizado a parcela gráfica de pilhas usadas para obtenção do óxido de grafeno (OG), através do método de esfoliação eletroquímica (MATOS, 2015; RIBAS, 2016; TANG, 2017). O óxido de grafeno possui grupamentos carboxílicos nas bordas, podendo ocorrer interação com diferentes tipos de solventes, inclusive solventes polares, decorrente desta borda ser ionizável, e ainda, grupos hidroxílicos, epóxidos, e fenólicos no plano basal formando uma rede de anéis não oxidados (MATOS, 2015; WEN, 2017).

O OG pode ser utilizado em diversas aplicações, dentre elas, nas formulações elastoméricas para se obter melhorias nas propriedades mecânicas, térmicas e de barreira a gás (FARIA, 2018; LIU, 2017; RIBAS, 2016; TANG, 2017; WU, 2017; YANG, 2016; YARAGALLA, 2015; ZHANG, 2017; ZHANG, 2018). Este material reduzido pode atuar como antioxidante em elastômeros, aumentando a resistência ao oxigênio e, conseqüentemente, a resistência ao envelhecimento, aumentando a sua durabilidade (FARIA, 2018; WU, 2017; ZHANG, 2018). Segundo a literatura, alguns elastômeros não possuem boas propriedades mecânicas por degradarem facilmente com o aquecimento, apresentarem baixa dureza e alta resiliência, dessa forma, a adição de carga é fundamental na preparação de formulações envolvendo estes polímeros (MATOS, 2015; ZHANG, 2018). A fabricação de materiais elastoméricos com bom desempenho mecânico vem sendo objetivo de muitos estudos (FARIA, 2018; LIU, 2017; MATOS, 2015; RIBAS, 2016; TANG, 2017; WEN, 2017; WU, 2017), em paralelo se tem a preocupação com as questões ambientais, em que se buscam menores danos ao meio ambiente (MATOS, 2015).

Diante do exposto, o objetivo desse trabalho foi preparar e caracterizar composições elastoméricas, cuja formulação é indicada para uso em bandas de rodagem, nas quais foi substituído parte do negro de fumo (10 phr - partonehundred rubber) por OG (0,05 phr), obtido pelo método de esfoliação eletroquímica.

## MÉTODOS

### MATERIAIS

Para a preparação dos compostos foi utilizado borracha de poliestireno butadieno (SBR) 1502 Mooney 50, borracha de polibutadieno (BR) Buna CB 40 Mooney 44,5, ambas fornecidas pela empresa Lanxess, e borracha natural (NR) GEB1 Mooney 87, fornecida pela empresa Globorr. As cargas empregadas foram o negro de fumo N220, fornecido pela Cabot, e o OG, obtido pelo método de Hummers, da Universidade Federal da Santa Catarina e pelo método de esfoliação eletroquímica, cedido pelo Grupo de pesquisa de Geração e

Armazenamento de Energia e de Tratamento de Superfície (GGAETS), da Universidade Estadual de Ponta Grossa (UEPG). Os aditivos de proteção, auxiliares de fluxo, ativadores, plastificante, agentes de vulcanização e aceleradores utilizados, foram todos de uso comercial.

### PREPARAÇÃO DAS FORMULAÇÕES ELASTOMÉRICAS

Foram desenvolvidas cinco formulações elastoméricas (Tabela 1), sendo denominada T1 a amostra padrão, T2 com redução de 10 phr (*partonehundred rubber*) de negro de fumo e T3 com redução de 20 phr, acrescentado 0,05 phr de OG, obtido pelo método de esfoliação eletroquímica.

Tabela 1. Formulações elastoméricas desenvolvidas, quantidades expressas em phr.

| Componentes da Formulação | Material         | T1 (phr) | T2 (phr) | T3 (phr) |
|---------------------------|------------------|----------|----------|----------|
| Elastômeros               | SBR              | 60,0     | 60,0     | 60,0     |
|                           | BR               | 40,0     | 40,0     | 40,0     |
| Cargas                    | Negro de fumo    | 40,0     | 30,0     | 20,0     |
|                           | Óxido de grafeno | 0,0      | 0,05     | 0,05     |
|                           | Óleo aromático   | 10,0     | 10,0     | 10,0     |
|                           | Óxido de zinco   | 3,0      | 3,0      | 3,0      |
|                           | Estearina        | 2,0      | 2,0      | 2,0      |
| Aditivos                  | Antiozonante     | 1,0      | 1,0      | 1,0      |
|                           | Antioxidante     | 1,0      | 1,0      | 1,0      |
|                           | Enxofre          | 1,8      | 1,8      | 1,8      |
|                           | Acelerador 1     | 1,5      | 1,5      | 1,5      |
|                           | Acelerador 2     | 0,3      | 0,3      | 0,3      |

Fonte: Autoria própria (2017).

O OG foi previamente adicionado no óleo aromático (aditivo), a mistura permaneceu sob agitação mecânica por 30 minutos, a 2000 rpm. Posteriormente, foi transferida para o ultrassom, modelo USC-2800, durante 10 minutos, em 40 KHz e 130 W (MATOS, 2015). Após essa pré-mistura as amostras foram processadas conforme a norma ASTM D 3182.

Primeiramente foi realizado o preparo das amostras e caracterização das mesmas pelas análises de reometria de torque (ASTM D 2084), em triplicata, na qual foi calculada a velocidade de cura (CRI). Posteriormente, foram realizadas as análises de resiliência (ASTM D 2632), dureza Shore A (ASTM 2240), densidade (ASTM D 297), abrasão (ASTM D 5963).

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

### CARACTERIZAÇÃO DAS FORMULAÇÕES ELASTOMÉRICAS

#### Reometria

Na Tabela 2 encontram-se os valores referentes à análise de reometria, em que foi verificado que houve pequenas alterações nos valores dos torques máximo e mínimo, quando se adiciona o OG às formulações.

Tabela 2. Análise de reometria das formulações preparadas.

| Reometria                  | T1 (phr) | T2 (phr) | T3 (phr) |
|----------------------------|----------|----------|----------|
| Torque Máximo (dN.m)       | 33,9     | 33,9     | 31,6     |
| Torque Mínimo (dN.m)       | 5,65     | 5,54     | 5,20     |
| T <sub>2</sub> (segundos)  | 120      | 132      | 138      |
| T <sub>90</sub> (segundos) | 210      | 186      | 204      |
| CRI                        | 1,11     | 1,85     | 1,52     |

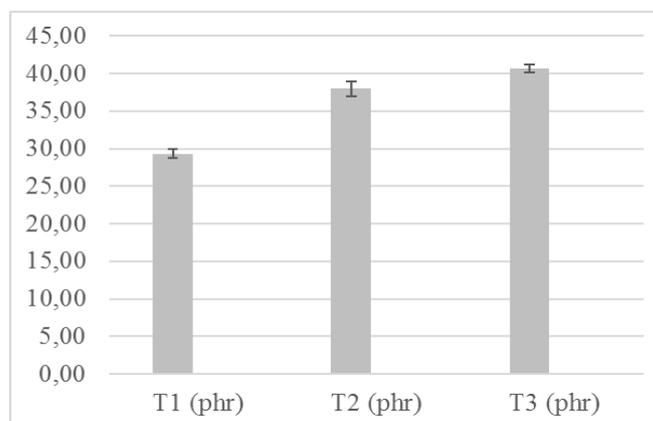
Fonte: Autoria própria (2017).

Através dos resultados, o T90 teve uma diminuição na amostra T3, no entanto, através dos dados de CRI verificou-se que a presença do óxido e diminuição do negro de fumo, não interferiu na cinética da reação de vulcanização dos materiais.

#### Resiliência

Na Figura 1 encontram-se os dados da análise de resiliência das amostras preparadas.

Figura 1. Valores das análises de resiliência das formulações preparadas.



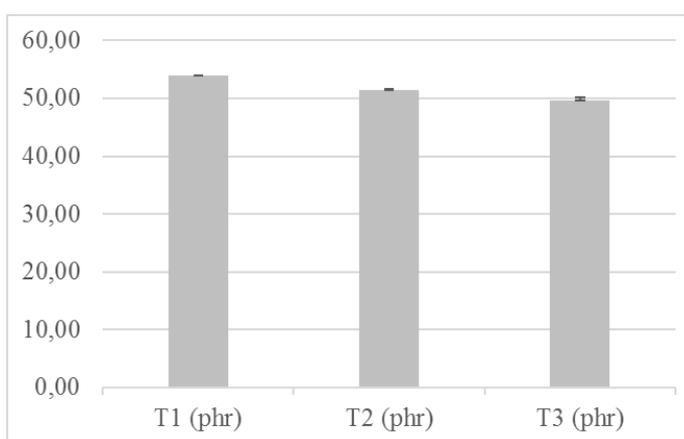
Fonte: Autoria própria (2018).

Foi verificado que os valores de resiliência, que determinam a quantidade de energia após a deformação, aumentaram com a redução da quantidade de negro de fumo e o acréscimo de OG, tanto na amostra T2 quanto em T3, possivelmente, devido à evidência da fração polimérica na formulação (ZANG, 2018).

### Dureza

Na Figura 2 encontram-se os dados da análise de resiliência das amostras preparadas.

Figura 2. Valores das análises de abrasão e densidade das formulações preparadas.



Fonte: Autoria própria (2018).

Os valores de dureza diminuíram, mas estão dentro da faixa especificada em norma (nominal  $\pm 5$  pontos), sugerindo que não houve interferência no comportamento rígido do material (LOVISON, 2008; TANG, 2017; YANG, 2016).

### Densidade

Na Tabela 3 encontram-se os dados referentes a análise de densidade das formulações preparadas.

Tabela 3. Análise de densidade das formulações preparadas.

|   | T1 (phr)        | T2 (phr)        | T3 (phr)        |
|---|-----------------|-----------------|-----------------|
| Densidade ( $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ ) | 1,06 $\pm$ 0,01 | 1,02 $\pm$ 0,01 | 1,01 $\pm$ 0,02 |

Fonte: Autoria própria (2018).

Os valores de densidade das amostras estão próximos aos da formulação padrão, indicando que as massas dos materiais com OG estão semelhantes à amostra padrão, questão favorável para a produção de materiais mais leve e para manter o deslocamento e a locomoção dos pneus que utilizarão esta formulação para preparação da respectiva banda de rodagem (LOVISON, 2008; TANG, 2017).

## Abrasão

Na propriedade de abrasão (Tabela 4) foi verificado que a amostra T2 apresentou valor muito próximo à formulação padrão e a T2 diminuiu, sugerindo possível redução do desgaste desse material. A amostra T3 apresentou aumento nos valores, possivelmente, em função do efeito de pós-cura, uma vez que o teste se dá em temperatura de 100 °C (LOVISON, 2008; TANG, 2017; YANG, 2016).

Tabela 4. Análise de densidade das formulações preparadas.

|                                | T1 (phr) | T2 (phr) | T3 (phr) |
|--------------------------------|----------|----------|----------|
| Abrasão (mm <sup>3</sup> /40m) | 57,4±0,2 | 55,3±0,4 | 63,5±0,1 |

Fonte: Autoria própria (2018).

Com base no conjunto de resultados, a substituição de parte do negro de fumo (10 phr - partonehundred rubber) por OG (0,05 phr) não acarretou em perda relevante nas propriedades das composições (T2 e T3) quando comparado à formulação padrão.

## CONCLUSÃO

Visto o grande potencial poluidor das pilhas exauridas, a utilização do OG obtido pelo método de esfoliação eletroquímica se mostrou vantajoso frente a essa problemática. E foi observado que utilização de 0,05 phr de OG em substituição de 10 phr do negro de fumo nas formulações desenvolvidas, não alterou significativamente as propriedades analisadas. Pois os valores obtidos foram próximos aos da formulação padrão, originalmente desenvolvida para a fabricação de bandas de rodagem, o que sugere que os mesmos podem ser utilizados para esta aplicação. Além disso, a utilização do grafite para obtenção do OG se apresentou uma ideia promissora para a problemática do descarte das pilhas.

## REFERÊNCIAS

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. ASTM D 3182: **Standard practice for rubber: materials, equipment, and procedures for mixing standard compounds and preparing standard vulcanized sheets**. West Conshohocken: ASTM, 2007.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. ASTM D 297: **Standard test methods for rubber products: chemical analysis**. West Conshohocken: ASTM, 2006.

- AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. ASTM D 5963: **Standard test method for rubber property: abrasion resistance.** West Conshohocken: ASTM, 2004.
- AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. ASTM D 2240: **Standard test methods for rubber property: durometer hardness.** West Conshohocken: ASTM, 2002.
- AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. ASTM D 2632: **Standard test method for rubber property: resilience by vertical rebound.** West Conshohocken: ASTM, 2008.
- AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. ASTM D 2084: **Standard test methods for rubber property: vulcanization using oscillating cure meter.** West Conshohocken: ASTM, 2001.
- FARIA, G. S. et al. Produção e caracterização de óxido de grafeno e óxido de grafeno reduzido com diferentes tempos de oxidação. **Matéria**, vol. 22, suppl.1, 2018.
- GRISON, E.C.; BECKER, E.J.; SARTORI, A.F. **Borrachas e seus aditivos: Componentes, Influências e Segredos**, Porto Alegre, 2010.
- KANG, H. et al. Fabrication of graphene/ natural rubber nanocomposites with high dynamic properties through convenient mechanical mixing. **Composites Part B**, v. 112, p. 1-7, 2017.
- LIU, P. et al. High mechanical properties, thermal conductivity and solvent resistance in graphene oxide/styrene- butadiene rubber nanocomposites by engineering carboxylated acrylonitrile- butadiene rubber. **Composites Part B**, v. 130, p. 257-266, 2017.
- LOVISON, V.M.H.; BRITO, K.J.S.; PACHECO, G.S. **Metodologia e ensaios básicos na indústria de borrachas.** São Leopoldo: Centro Tecnológico de Polímeros SENAI, 2008.
- MATOS, C.F. **Materiais nanocompósitos multifuncionais formados por látices poliméricos e grafeno ou óxido de grafeno: síntese, caracterização e propriedades.** Tese apresentada à Universidade Federal do Paraná, Curitiba – PR, 2015.
- RIBAS, A. S. Preparação de compósitos de óxido grafeno/polímero condutor utilizando óxido de grafeno obtido por esfoliação eletroquímica: aplicação em supercapacitores de alta performance. In **XXV Encontro Anual de Iniciação Científica e II Encontro Anual de Iniciação Científica Júnior**, Ponta Grossa, 2016.
- TANG, Z. et al. A slurry compounding route to disperse graphene oxide in rubber. **Materials Letters**, v. 191, p. 93-96, 2017.
- WEN, Y. et al. Tailoring rubber- filler interfacial interaction and multifunctional rubber nanocomposites by usage of graphene oxide with different oxidation degrees. **Composites Part B**, v. 124, p. 250-259, 2017.
- WU, Y. et al. Understanding the mechanical and tribological properties of solution styrene butadiene rubber composites based on partially graphene oxide. **European Polymer Journal**, v. 89, p. 150-161, 2017.



YANG, Z. et al. Rational design of covalent interfaces for graphene/elastomer nanocomposites. **Composites Science and Technology**, v. 132, p. 68-75, 2016.

YARAGALLA, S. et al. Chemistry associated with natural rubber–graphene nanocomposites and its effect on physical and structural properties. **Industrial Crops & Products**, v. 74, p. 792-802, 2015.

ZHANG, X. et al. Enhanced compatibility and mechanical properties of carboxylated acrylonitrile butadiene rubber/ styrene butadiene rubber by using graphene oxide as reinforcing filler. **Composites Part B**, v. 111, p. 243-250, 2017.

ZHANG, L. et al. Functionalized graphene as an effective antioxidant in natural rubber. **CompositesPart A**, v. 107, p. 47-54, 2018.

### AGRADECIMENTOS

Ao Laboratório de Materiais Poliméricos da Universidade Tecnológica Federal do Paraná (LaMaPo-UTFPR), a Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC), ao Grupo de pesquisa de Geração e Armazenamento de Energia e de Tratamento de Superfície (GGAETS) da Universidade Estadual de Ponta Grossa (UEPG) e a Empresa Tecnol -Tecnologia em Polímeros.