

COMPÓSITO DE BORRACHA NATURAL PROVENIENTE DA GUAYULE REFORÇADO COM MICROFIBRAS DE CELULOSE

José A. Malmonge¹, Eliton S. Medeiros^{2,3}, Morsyleide F. Rosa⁴, Delilah F. Wood², Luiz H. C. Mattoso³, Colleen M. McMahan²

¹UNESP – Universidade Estadual Paulista, Campus de Ilha Solteira, Ilha Solteira, SP, Brasil. – mal@dfq.feis.unesp.br

²Western Regional Research Center, USDA-ARS, Albany, CA, USA

³Embrapa Instrumentação Agropecuária, Laboratório Nacional de Nanotecnologia para o Agronegócio, São Carlos, SP, Brasil

⁴Embrapa Agroindústria Tropical, Fortaleza, CE, Brasil

Resumo

Neste trabalho, compósitos de borracha natural proveniente da Guayule (*Parthenium argentatum*) e microfibras de celulose, extraídas de fibras de algodão por hidrólise ácida, foram obtidos e caracterizados por ensaio de tração e microscopia eletrônica de varredura. Os resultados do ensaio de tração mostraram que houve um aumento de até 500% na tensão de ruptura em função do teor de microfibra na matriz, atingindo aproximadamente 2.5 MPa para o compósito com 15% de microfibra. Por outro lado, a deformação decresceu com o aumento do teor de fibras de até 50% do valor da borracha não reforçada. Através das micrografias foi possível observar a boa molhabilidade e dispersão das fibras na matriz de borracha, proporcionando uma boa transferência de tensão entre as interfaces.

Palavras-chave: microfibras de celulose, borracha natural, Guayule, compósito.

Composite of natural rubber extracted from Guayule reinforced with cellulose microfibers

In this work composites of natural rubber extracted from Guayule (*Parthenium argentatum*) and cellulose microfibers, extracted from cotton fibers by acid hydrolysis, were obtained. The effects of the microfiber content on the mechanical properties of the composites were investigated by tensile tests and scanning electron microscopy. Deformation at break and tensile modulus increased as a function of microfiber content. For the composite with 15% wt% of fiber an increase in the rupture at break up to 500% was obtained. On the other hand, deformation at break decreased by 50% of its value for non-reinforced rubber. SEM micrographs showed good adhesion between fibers and the rubber matrix, which helped impart a good stress between the interfaces.

Keywords: cellulose microfiber, natural rubber, Guayule, polymer composites.

Introdução

Suspensões aquosas de microcristais de celulose, podem ser preparadas por hidrólise ácida da biomassa. Esses microcristais, denominados de nanofibras ou Whiskers, apresentam aspecto físico de finas hastes/bastões de dimensões nanométricas com razão comprimento/diâmetro que pode chegar à aproximadamente 100, dependendo da fonte de celulose¹ e de condições de preparo². As nanofibras apresentam alto valor axial do módulo de Young (similar do Kevlar)⁴ e, por serem oriundas de fontes renováveis, têm despertado grande interesse da comunidade científica na obtenção de nanocompósitos puramente oriundos de fontes renováveis e biodegradáveis⁵⁻⁸. As nanofibras de celulose podem ser utilizadas, como reforço, em várias matrizes poliméricas como por exemplo a borracha natural. Dentre as fontes renováveis que produzem borracha tem-se a Guayule^{9,10} (*Parthenium argentatum conhecida como Guayule*). Este arbusto originário das regiões sul do Texas (EUA) e norte do México produz um látex com baixo teor de proteínas não causando

alergia em pessoas que são alérgicas ao látex proveniente da Seringueira¹¹. A borracha extraída da guayule é um polímero linear composto de unidades isoméricas do tipo isoprênica cis-1,4, que possui peso molecular próximo a borracha da seringueira. Na Guayule, o látex é encontrado nas raízes, tronco e galhos e para sua extração toda a planta tem que ser processada. O látex encontra-se em micro células que não são interligadas não podendo assim ser sangrado igual a Seringueira. Neste trabalho, compósitos elaborados com borracha, obtida da Guayule, e reforçados com microfibras de celulose, obtidas do algodão através de hidrólise ácida, foram estudados utilizando ensaios de tensão deformação e microscopia eletrônica. Até onde temos conhecimento este é o primeiro trabalho onde a borracha da Guayule é reforçada com fibras de celulose.

Experimental

Materiais e reagentes utilizados

O látex da *Parthenium argentatum* foi fornecido pela Yulex Corporation, Maricopa, AZ, EUA, contendo 50% de sólidos. Este material, conservado em KOH e em pH aproximadamente 10, foi utilizado como recebido. A anilina, o oxidante persulfato de amônia, o ácido dodecilbenzeno sulfônico (DBSA) na concentração 70 % em massa em 2-propanol e o ácido sulfúrico foram adquiridos da Aldrich e utilizados sem purificação prévia. As fibras de algodão (Grade CF11) foram adquiridas da Whatman International Ltd, Maidstone, Kent, Reino Unido.

Extração das microfibras

A extração das microfibras foi feita por hidrólise ácida segundo o procedimento adotado por Dong et al² e Medeiros et al³. Nesse caso as fibras foram hidrolisadas numa solução aquosa de ácido sulfúrico na concentração de 60% a 45°C sob agitação constante por tempos pré-determinados (10, 30 e 90 min). A hidrólise foi interrompida adicionando-se água deionizada a baixa temperatura (< 5 °C) à solução contendo as fibras. As microfibras foram então separadas da solução aquosa por centrifugação à temperatura ambiente. Com a centrifugação, as fibras ficam concentradas no fundo do frasco e a parte líquida é descartada. As microfibras foram redispersas em água destilada e centrifugadas novamente. Após repetir este processo 3 vezes, as microfibras foram novamente redispersas em água e colocadas em membranas para diálise até que o pH atingisse um valor constante (por volta de 4). As concentrações das fibras foram então determinadas por gravimetria. A membrana utilizada para diálise foi da Spectra/Por Dialysis Membrane, Houston, TX, EUA, com as seguintes características: Membrana tipo tubo, MWCO:12 -14000, largura achatada de 75mm, vol/comprimento = 18mL/cm, comprimento = 15mm.

Preparação dos compósitos

Os compósitos foram obtidos misturando as fibras dispersas em água com o látex da Guayule nas proporções desejadas. Os filmes foram feitos vertendo as soluções sobre superfície de vidro e deixado secar a temperatura ambiente. Após uma semana os filmes foram destacados do vidro, colocados entre folhas de PET e armazenados à temperatura ambiente para análises posteriores .

Caracterizações

A estimativa das distribuições do tamanho das fibras dispersas em água foi feita usando o analisador de tamanho de partículas da Horiba, modelo LA-900. Os ensaios de tensão deformação foram feitos numa máquina de ensaios da Instron modelo 5500, segundo a norma ASTM D882-95a. A velocidade de deformação utilizada foi de 500mm/min, com uma célula de carga de 100N e distância entre as garras de 20 mm. A largura das amostras foi de 5mm e foram ensaiados no mínimo 5 corpos de provas para cada amostra. As micrografias dos compósitos foram feitas usando um microscópio eletrônico de varredura da marca Hitachi modelo S4700. Sobre os filmes foi depositada uma camada de ouro de aproximadamente 15 nm.

Resultados e Discussão

O tamanho das fibras é dependente do tempo de hidrólise, como mostra a figura 1. Observa-se que com 10 min e 30 min de hidrólise as curvas de distribuição de “tamanhos” das microfibras apresentam dois máximos, um em torno de 1 μm para ambos os tempos de hidrólise e o outro em 20 μm e 10 μm para os tempos de hidrólise de 10 minutos e 30 minutos, respectivamente. Para 90 min a distribuição de tamanho de partícula apresenta um pico intenso centrado em 0.1 μm e um ombro em 0.3 μm . A estrutura das fibras de celulose é composta de regiões cristalinas e amorfas¹² e o ácido ataca a parte amorfa das fibras separando os cristalitos (também conhecido com *whiskers*). Dependendo do tempo de permanência da fibra na solução ácida (tempo de hidrólise ou de extração), é possível obter microfibras de diferentes tamanhos, chegando até a escala nano. No nosso caso, como o tempo de extração não é muito longo é possível verificar a existência de fibras com diferentes tamanhos. Evidentemente essa medida de distribuição de partículas não fornece o tamanho real das fibras, mas sim uma medida indireta feita através do seu raio de giração, além disso pode ocorrer pequenos aglomerados e também pelo fato das microfibras apresentarem uma razão de aspecto grande. A figura 2 mostra fibras menores junto com fibras maiores ilustrando o processo de extração.

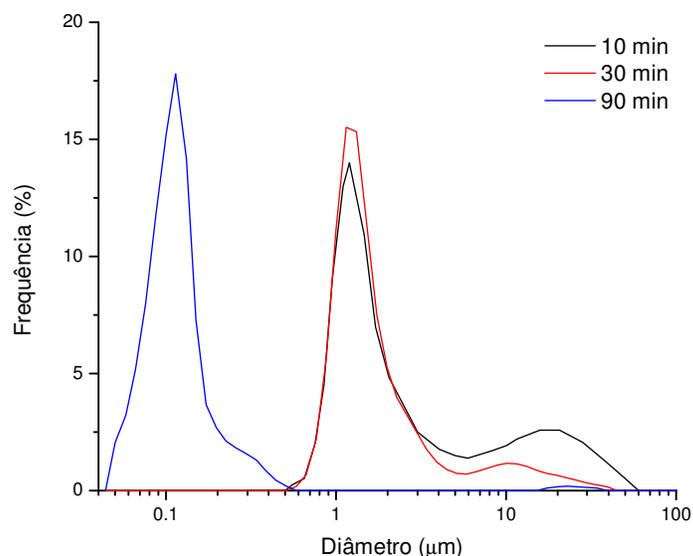


Figura 1 Estimativa para o tamanho das fibras de algodão para extração de ; a) 10 minutos , b) 30 minutos e c) 90 minutos.

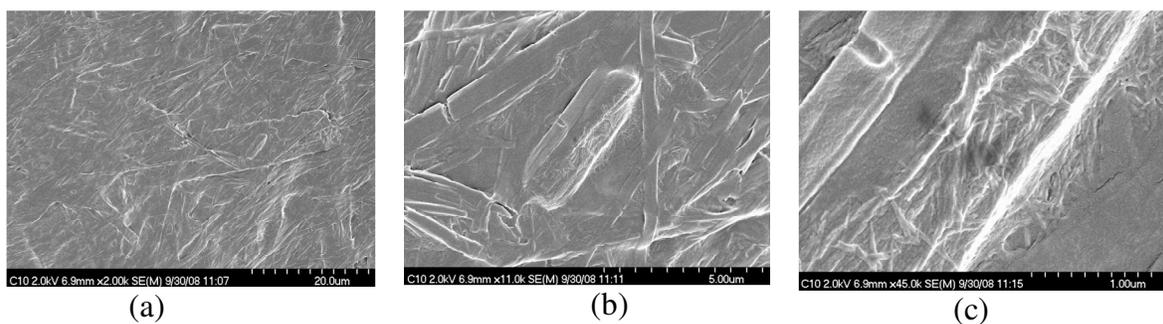


Figura 2- Micrografias de fibras extraídas por 10 min. a), b) e c) são micrografias tiradas da mesma amostra com magnitudes diferentes.

Na figura 3 e na tabela 1, tem-se os resultados do comportamento mecânico dos compósitos obtidos com as microfibras com tempo de extração de 10 minutos. Observa-se que com o aumento do teor de fibras ocorre um aumento considerável na tensão de ruptura e também no módulo de Young mostrando que as fibras agem como reforço e não simplesmente como uma carga não reforçante. Por outro lado o compósito perde parte de sua ductibilidade. No entanto, esse resultado é de certa forma esperado no sentido de que a adição de um componente (neste caso as fibras de celulose) mais rígido pode provocar um aumento no módulo elástico dos compósitos e, ao mesmo tempo, uma redução na deformação na ruptura. O efeito reforçante ocorre devido à boa molhabilidade das fibras como pode ser visto na figura 4, obtidas da superfície de fratura das amostras após o ensaio mecânico. Observa-se que não há vazios entre as fibras e a borracha como também o número de fibras puxadas da matriz (fiber pullout) e seu comprimento é baixo. Este comportamento é característico de compósitos com boa interação entres os componentes e é

reponsável por promover, normalmente, uma boa transferência de tensão entre as fibras e a matriz. Outro fator importante que também pode ter contribuído para o aumento no efeito reforçante foi a boa dispersão das fibras na matrix elastomérica, como pode ser visto nas micrografias da figura 4.

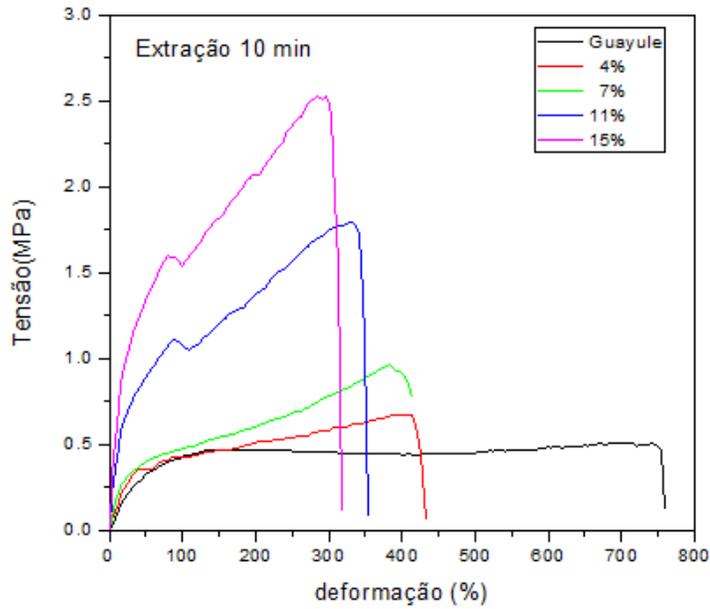
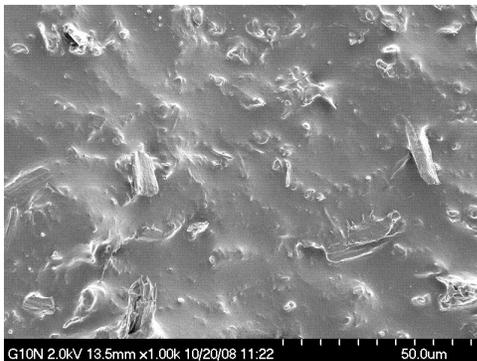


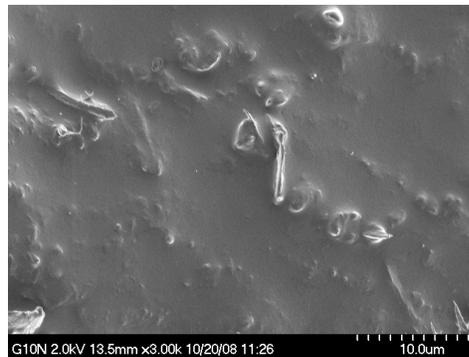
Figura 3- Curvas representativas de tensão vs. deformação para os compósitos com diferentes teores de microfibras de celulose extraídas por 10 minutos.

Tabela 1- Teor de fibras em massa (T_f), tensão na ruptura (σ_r), deformação na ruptura (ϵ_r) e módulo elástico na deformação de 50% (E), dos compósitos de borracha com microfibras de celulose.

T_f (%)	σ_r (MPa)	ϵ_r (%)	E (MPa)
0	$0,50 \pm 0,03$	$748,6 \pm 37,9$	$0,84 \pm 0,09$
4	$0,66 \pm 0,02$	$401,3 \pm 40,2$	$0,73 \pm 0,06$
7	$0,89 \pm 0,05$	$406,1 \pm 27,3$	$0,78 \pm 0,03$
11	$1,7 \pm 0,2$	$348,5 \pm 27,7$	$1,7 \pm 0,1$
15	$2,5 \pm 0,1$	$297,7 \pm 19,2$	$2,5 \pm 0,1$



(a)



(b)

Figura 4. Micrografias da superfície de fratura dos compósitos. Micrografias tiradas da mesma amostra, com magnitudes diferentes. Fibras extraídas por 10 minutos e compósito contendo 10% em massa de fibra.

Conclusão

Compósitos de borracha, proveniente do látex da Guayule, com microfibras de celulose foram obtidos. A tensão de ruptura aumentou significativamente com o aumento do teor de microfibras atingindo aproximadamente 500% para 15% em massa do conteúdo de microfibras. Por outro lado, a deformação decresceu com o aumento do teor de fibras de até 50% do valor da borracha não reforçada. Através das micrografias foi possível observar a boa molhabilidade e dispersão das fibras na matriz de borracha, proporcionando uma boa transferência de tensão entre as interfaces.

Agradecimentos: Os autores J.A. Malmonge e M.F. Rosa agradecem a Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) e o autor J.A.Malmonge agradece a Pró-Reitoria de Pesquisa (PROPe) da UNESP pelo financiamento em forma de bolsa de estudo.

Referências Bibliográficas

1. M.A.S.A Samir; F. Alloin; A. Dufresne *Biomacromolecules* 2006, 6, 612.
2. X.M. Dong; J.F. Revol; G.G. Derek *Cellulose* 1998, 5, 19.
3. J. William; O.W. Orts; J. Shey; S.H. Imam; G.M. Glenn; M.E. Guttman; J.F. Revol. *J. Polym. Environ* 2005, 13, 301.
4. E.S. Medeiros; L.H.C. Mattoso; R. Bernardes-Filho; D.F. Wood; W. J. Orts *Colloid Polym Sci* 2008, 286, 1265.
5. M. Grunert, W.T. Winter *J Polym. Environ.* 2002,10, 27.
6. A. Dufresne; M.B. Kellerhals, B. Witholt *Macromolecules* 1999, 32, 7396..
7. K. Oksman, A.P. Mathew, D. Bondeson, I. Kvien *Compos Sci Technol.* 2006, 66, 2776.
- 8 M.N. Anglès, A. Dufresne. *Macromolecules* 2001 34, 2921.
- 9 D.A. Dierig; D.T. Ray, T.A. Coffelt, F.S. Nakayama, G.S. Leake, G. Lorenz *Ind. Crops Prod.* . 2001, 13, 229.
10. K. Cornish, J.L Bricht *J. Polym. Environ,* 2002, 10, 13.
11. C.M. McMahan, K. Cornish, T.A. Coffelt, F.S. Nakayama, R.G. McCoy III, J.L. Brichta, D.T. Ray *Ind. Crops Prod* 2006, 24, 321.
12. S.J.Eichhorn, C.A. Baillie, N. Zafeiropoulos, L.Y. Mwaikambo, M.P. Ansell et al s. *J. Mater. Sci* 2001, 36, 2107