

**UFRRJ**

**INSTITUTO DE TECNOLOGIA  
CURSO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA  
QUÍMICA**

**DISSERTAÇÃO**

**Monitoramento em Tempo Real da Preparação das  
Misturas de NR/PMMA e NBR/PMMA em um  
Reator de Batelada**

**Paula Aurora Moreira Alves**

**2017**



**UNIVERSIDADE FEDERAL RURAL DO RIO DE JANEIRO  
INSTITUTO DE TECNOLOGIA  
CURSO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA**

**MONITORAMENTO EM TEMPO REAL DA PREPARAÇÃO DAS  
MISTURAS DE NR/PMMA E NBR/PMMA EM UM REATOR DE  
BATELADA**

**PAULA AURORA MOREIRA ALVES**

Sob a Orientação do Professor  
**Paulo Jansen de Oliveira**  
Sob a Co-orientação da Professora  
**Carolina Guedes Fioravante Rezende**

Dissertação submetida como requisito parcial para obtenção do grau de **Mestre em Ciências**, no Curso de Pós-Graduação em Engenharia Química, Área de Concentração em Tecnologia Química.

Seropédica, RJ  
Agosto de 2017

**UNIVERSIDADE FEDERAL RURAL DO RIO DE JANEIRO  
INSTITUTO DE TECNOLOGIA  
CURSO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA**

**PAULA AURORA MOREIRA ALVES**

Dissertação submetida como requisito parcial para obtenção do grau de **Mestre em Ciências**, no Curso de Pós-Graduação em Engenharia Química, área de Concentração em Tecnologia Química.

DISSERTAÇÃO APROVADA EM 23/08/2017

---

Paulo Jansen de Oliveira, D.Sc.; DEQ/UFRRJ  
(Orientador)

---

Carolina Guedes Fioravante Rezende, D.Sc.; DEQ/UFRRJ  
(Co-orientadora)

---

Márcia Guedes de Oliveira, D.Sc.; INT

---

Danieli Martins do Carmo, D.Sc.; DEQ/UFRRJ

Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro  
Biblioteca Central / Seção de Processamento Técnico

Ficha catalográfica elaborada  
com os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

Alves, Paula Aurora Moreira, 1990-  
A474m Monitoramento em tempo real da preparação das  
misturas de NR/PMMA e NBR/PMMA em um reator de  
batelada / Paula Aurora Moreira Alves. - 2017.  
71 f. : il.

Orientador: Paulo Jansen de Oliveira.  
Coorientadora: Carolina Guedes Fioravante Rezende.  
Dissertação (Mestrado). -- Universidade Federal  
Rural do Rio de Janeiro, Engenharia Química, 2017.

1. Polimerização in situ. 2. sonda de FBRM. 3.  
compatibilização. 4. misturas poliméricas. I.  
Oliveira, Paulo Jansen de , 1965-, orient. II.  
Rezende, Carolina Guedes Fioravante, 1986-, coorient.  
III Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro.  
Engenharia Química. IV. Título.

**“A mente que se abre para uma nova ideia,  
jamais voltará ao seu tamanho original.”**

**Albert Einstein**

## AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus por me permitir mais uma conquista;

Aos meus pais que mesmo na distância estiveram ao meu lado;

Ao meu orientador, professor Paulo Jansen de Oliveira, meu eterno agradecimento pela oportunidade de estar em seu convívio onde pude aprender e hoje posso alçar voos mais altos. Obrigada por sua orientação, atenção, dedicação, apoio e amizade;

À minha co-orientadora, professora Carolina Guedes Fioravante Rezende, por suas contribuições e sugestões dadas ao longo do desenvolvimento deste trabalho, carinho e dedicação.

À equipe do Laboratório de Escoamento de Fluidos (LEF) a qual me acolheu e proporcionou a realização dos testes de monitoramento de partículas que foram primordiais para realização deste trabalho, em especial ao Engenheiro Sérgio da Cruz Magalhães Filho pelos ensinamentos.

À minha família carioca, por me acolher com tanto amor e amenizar a saudade de pessoas tão amadas;

Aos meus amigos que estão nas mais diferentes maneiras presentes e acrescentando alegrias aos meus dias;

Aos amigos da Rural e companheiros de laboratório pelos momentos que passamos que estarão para sempre registrados na memória e no coração;

Ao programa de Pós Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro pela oportunidade de realização deste trabalho, e aos professores do Departamento de Engenharia Química que contribuíram para a minha formação.

À CAPES pelo suporte financeiro na concessão da bolsa de mestrado.

Parte deste trabalho foi apresentada nas seguintes reuniões científicas:

XXI Congresso Brasileiro de Reologia, Rio de Janeiro, RJ. “Estudo Reológico das Misturas Poliméricas NBR/PMMA e NR/PMMA Preparadas via Polimerização in situ” ALVES, P.A.M.; ALMEIDA, A.; REZENDE, C.G.F.; OLIVEIRA, P.J. 2017.

XXI Congresso Brasileiro de Engenharia Química, Fortaleza, CE; “Monitoramento em tempo real da reação de polimerização para preparação da mistura NR/PMMA num reator de batelada”. ALVES, P.A.M.; FILHO, S.C.M.; ALMEIDA, A.; REZENDE, C.G.F.; OLIVEIRA, P.J. Publicado nos anais, 2016.

IV Fórum de Pós Graduação da Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Seropédica, RJ. “Monitoramento em tempo real da reação de polimerização NR/PMMA num reator de batelada”. ALVES, P.A.M.; OLIVEIRA, P.J. Publicado nos anais do Fórum, 2016.

## RESUMO

Misturas de elastômeros termoplásticos têm inúmeras aplicações tecnológicas. Entretanto, nem todo o par polimérico resulta em misturas com boas propriedades mecânicas, térmicas ou reológicas devido à baixa interação entre os polímeros. Recentemente, uma nova técnica para a preparação de misturas de polímeros usando a estratégia de polimerização *in situ* do monômero na fase elastomérica foi utilizada com sucesso e aparece como uma alternativa para alcançar o nível desejado de interação entre as fases. O objetivo desse trabalho foi desenvolver uma metodologia para o monitoramento em tempo real do processo de obtenção das misturas NR/PMMA e NBR/PMMA a partir da polimerização do monômero, metacrilato de metila (MMA), dentro do látex de borracha, utilizando um reator de batelada. O monitoramento do processo de obtenção das misturas foi realizado utilizando sonda óptica de medição com feixe de refletância focalizado (FBRM). Os resultados obtidos nesse trabalho de dissertação contribuíram para esclarecer e responder diferentes questionamentos sobre o uso das reações de polimerização *in situ* para obtenção de misturas envolvendo elastômeros, nesse caso NBR e NR, e termoplásticos, nesse caso PMMA. Através do monitoramento da distribuição do tamanho das gotas foi possível confirmar a influência do efeito da agitação e do emulsificante na estabilização das gotas de látex. O monitoramento associado ao teste de inchamento mostrou o efeito do monômero na formação das gotas, devido a sua afinidade com a borracha, permitindo confirmar que há transferência de massa do MMA para dentro das gotas de látex (NR e NBR). O aumento no tamanho das partículas após o aquecimento foi observado através do monitoramento feito pela sonda, confirmando o surgimento do PMMA na mistura. Os resultados de FTIR e MEV evidenciaram a presença de PMMA nas misturas.

**Palavras-chaves:** polimerização *in situ*, sonda de FBRM, compatibilização, misturas poliméricas.

## ABSTRACT

Blends of thermoplastic with elastomers have numerous technological applications. However, not all the polymer pair results in blends with good mechanical, thermal or rheological properties due to the low interaction between the polymers. Recently, a new technique for the preparation of polymer blends using the *in situ* polymerization strategy of the monomer in the elastomeric phase has been used successfully and appears as an alternative to reach the desired level of interaction between the phases. The objective of this work was to develop a methodology for the real - time monitoring of the process of obtaining the NR / PMMA and NBR / PMMA blends from the polymerization of the monomer, methyl methacrylate (MMA) inside the rubber latex using a reactor of batch. The monitoring of the blending process was performed using a focused reflectance beam (FBRM) optical probe. The results obtained in this work contributed to clarify and answer different questions about the use of *in situ* polymerization reactions to obtain blends involving elastomers, in this case NBR and NR, and thermoplastics, in this case PMMA. By monitoring the drop size distribution, it was possible to confirm the influence of the agitation and emulsifier effect on the stabilization of the latex drops. The monitoring associated with the swelling test showed the effect of the monomer on the formation of the droplets, due to its affinity with the rubber, allowing to confirm that there is mass transfer of the MMA into the latex (NR and NBR). The increase in particle size after heating was observed through monitoring by the probe, confirming the appearance of the PMMA in the blend. The results of FTIR and SEM showed the presence of PMMA in the blends.

**Keywords:** *in situ* polymerization, FBRM probe, compatibilization, polymer blends.

## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 1:</b> Micrografias ópticas das misturas NR/PS feitas por solução por casting 30/70 com os solventes: (a) CHCl <sub>3</sub> ; (B) CCl <sub>4</sub> ; E (c) C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> (x680) (adaptado de ASALETHA, KUMARANA, THOMAS, 1999) .....	6
<b>Figura 2:</b> Misturador de rolos (NOVAABC, 2016) .....	7
<b>Figura 3:</b> Misturador Banbury (JC.RUBBER, 2016).....	8
<b>Figura 4:</b> Componentes básicos de uma extrusora convencional. (TEODORO, 2016).....	9
<b>Figura 5:</b> Evolução da morfologia no TPV EPDM/PP durante a mistura em extrusora de rosca dupla (adaptado de SENGUPTA, 2004) .....	9
<b>Figura 6:</b> Espectro FTIR da mistura XNBR/PMMA e do PMMA puro .....	10
<b>Figura 7:</b> Microscopia Eletrônica de Varredura; (A) borracha XNBR (B) mistura XNBR/PMMA (adaptado de REZENDE, 2010).....	11
<b>Figura 8:</b> TPV - A (NBR/PS) 0,448g de emulsificante LSS e 400 rpm de agitação (adaptado de CAETANO, 2012) .....	12
<b>Figura 9:</b> TPV - B (NBR/PS), 0,448g de emulsificante LSS e 450 rpm de agitação (adaptado de CAETANO, 2012) .....	12
<b>Figura 10:</b> TPV - C (NBR/PS) 0,896g de emulsificante LSS e 400 rpm de agitação (adaptado de CAETANO, 2012) .....	12
<b>Figura 11:</b> TPV - D (NBR/PS) 0,896g de emulsificante LSS e 620 rpm de agitação (adaptado de CAETANO, 2012) .....	12
<b>Figura 12:</b> Morfologia da mistura NBR/PS produzida pela polimerização dentro do látex da NBR: (a) TPV-A sem extração; amostras extraídas: (b) TPV-D; (c) TPV-B; (d) TPV-A; (e) TPV-C (CAETANO, 2012) .....	14
<b>Figura 13:</b> Representação esquemática das estruturas das emulsões simples e múltiplas mais comuns. A: emulsão simples O/A; B: emulsão simples A/O; C: emulsão múltipla A/O/A; D: emulsão múltipla O/A/O. A: fase aquosa; O: fase óleo. (Adaptado de BOUYER et al. 2012).....	15
<b>Figura 14:</b> Sonda de um equipamento de retroespalhamento a laser (SCOTT, 2008).....	17
<b>Figura 15:</b> Medição do comprimento de corda através da duração do pulso do laser retroespalhado (SCOTT, 2008) .....	17
<b>Figura 16:</b> Mero do PMMA .....	19
<b>Figura 17:</b> Extração do látex através do método de sangria da <i>Hevea Brasilienses</i> .....	20

<b>Figura 18:</b> Estrutura do polímero .....	21
<b>Figura 19:</b> Estrutura básica do copolímero de butadieno e acrilonitrila (OLIVEIRA, 2001) .....	21
<b>Figura 20:</b> Esquema proposto da polimerização do monômero metacrilato de metila dentro das partículas de látex da NBR e NR para a produção das misturas NBR/PMMA e NR/PMMA .....	25
<b>Figura 21:</b> Esquema do reator de polimerização .....	27
<b>Figura 22:</b> ParticleTrack E25 da Mettler Toledo .....	28
<b>Figura 23:</b> A técnica de sonda do método de reflectância do feixe focalizado (FBRM) ...	29
<b>Figura 24:</b> Medição de um comprimento de corda de partícula usando a técnica FBRM (Mettler-Toledo Autochem, Inc.) .....	29
<b>Figura 25:</b> Monitoramento do tamanho das gotas de látex de Borracha Natural .....	32
<b>Figura 26:</b> Monitoramento do tamanho das gotas na faixa de 50 -150 $\mu\text{m}$ e do número total de partículas presentes no látex de Borracha Natural .....	33
<b>Figura 27:</b> FBRM do sistema de NR/PMMA. (A) Adição de Látex; (B) Adição de Monômero; (C) Adição da solução de BPO e LSS; (D) Início do Aquecimento; (E) Adição do Coagulante .....	34
<b>Figura 28:</b> FBRM do sistema de NR/PMMA no intervalo C a D. (C) Adição da solução de BPO e LSS; (D) Início do Aquecimento .....	34
<b>Figura 29:</b> Monitoramento do tamanho das gotas na faixa superior a 50 $\mu\text{m}$ e do número total de partículas presentes no sistema NR/PMMA .....	35
<b>Figura 30:</b> Grumo da mistura NR/PMMA .....	36
<b>Figura 31:</b> FBRM do sistema NBR/PMMA. (A) Adição de Látex; (B) Adição de Monômero; (C) Adição da solução de BPO e LSS; (D) Início do Aquecimento; (E) Adição do Coagulante .....	36
<b>Figura 32:</b> Cinética de inchamento das borrachas NBR e NR em monômero MMA .....	38
<b>Figura 33:</b> FBRM do sistema NBR/PMMA. (A) Adição de Látex; (B) Adição de Monômero; (C) Adição da solução de BPO e LSS; (D) Início do Aquecimento; (E) Adição do Coagulante .....	38
<b>Figura 34:</b> FBRM do sistema de NBR/PMMA no intervalo A a C. (A) Adição de Látex; (B) Adição de Monômero; (C) Adição da solução de BPO e LSS .....	39

<b>Figura 35:</b> Representação da distribuição das gotas nos sistemas com adição simultânea de látex de NBR e MMA e com adição intervalada.....	40
<b>Figura 36:</b> FBRM do sistema de NBR/PMMA no intervalo C a D. (C) Adição da solução de BPO e LSS; (D) Início do Aquecimento .....	41
<b>Figura 37:</b> FBRM do sistema de NR/PMMA no intervalo D a E. (D) Início do Aquecimento; (E) Adição do Coagulante.....	41
<b>Figura 38:</b> Monitoramento do tamanho das gotas nas faixas superiores a 50 $\mu\text{m}$ e do número total de partículas presentes no sistema NBR/PMMA .....	42
<b>Figura 39:</b> Grumos da mistura NBR/PMMA .....	42
<b>Figura 40:</b> Monitoramento do tamanho das gotas de Látex da Borracha Natural. (A) Adição de Látex; (B) Adição de Monômero; (C) Adição da solução de LSS.....	43
<b>Figura 41:</b> FTIR comparativo do sistema NR/PMMA e do Látex Puro da NR.....	44
<b>Figura 42:</b> FTIR comparativo do sistema NBR/PMMA e do PMMA .....	45
<b>Figura 43:</b> Curva de fluxo dos látex de NR e NBR.....	46
<b>Figura 44:</b> Curva de fluxo das misturas de NR/PMMA e NBR/PMMA .....	46
<b>Figura 45:</b> Curva de fluxo dos pontos coletados A-D da mistura NBR/PMMA .....	47
<b>Figura 46:</b> Curva de viscosidade dos pontos coletados A-D da mistura NBR/PMMA .....	47
<b>Figura 47:</b> Curva de fluxo dos pontos coletados 1-5 da mistura NBR/PMMA .....	48
<b>Figura 48:</b> Curva de viscosidade dos pontos coletados 1-5 da mistura NBR/PMMA .....	48
<b>Figura 49:</b> Microscopia MEV da mistura NR/PMMA (a) 100 $\mu\text{m}$ , (b) 200 $\mu\text{m}$ e (c) 500 $\mu\text{m}$ .....	50
<b>Figura 50:</b> Microscopia MEV da mistura NBR/PMMA (a) 100 $\mu\text{m}$ , (b) 200 $\mu\text{m}$ e (c) 500 $\mu\text{m}$ .....	51

## LISTA DE TABELAS

<b>Tabela 1:</b> Evolução da produção de TPEs (BHOWMICK, 2008 apud REZENDE, 2010) .	5
<b>Tabela 2:</b> Composição química e condições das reações de preparação dos TPVs .....	11
<b>Tabela 3:</b> Teor de gel da NBR e dos TPVs NBR/PS – 5 horas de reação.....	13
<b>Tabela 4:</b> Macroemulsão versus Microemulsão .....	15
<b>Tabela 5:</b> Dados referentes a coagulação das borrachas .....	28
<b>Tabela 6:</b> Posições de coleta das alíquotas da mistura NBR/PMMA.....	30

## LISTA DE ABREVIACÕES, SIGLAS OU SÍMBOLOS

BPO	Peróxido de Benzoíla
DTG	Distribuição de Tamanho de Gota
EPDM	Termopolímero de Etileno - Propileno – Dieno
FBRM	Medição com Feixe de Reflectância Focalizado
FTIR	Espectrometria de Infravermelho com Transformada de Fourier
LSS	Lauril Sulfato de Sódio
MEK	Metil - Etil- Cetona
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
MMA	Metacrilato de Metila
NBR	Copolímero de Butadieno – Acrilonitrila
NR	Borracha Natural
PMMA	Poli (metacrilato de metila)
PP	Polipropileno
PU	Poliuretano
PVC	Poli (Cloro de Vinilideno)
TPE	Termoplástico Elastomérico
TPV	Termoplástico Vulcanizado
rpm	Rotações por minuto
XNBR	Copolímero de Butadieno-Acrilonitrila Carboxilado

## SUMÁRIO

<b>1 INTRODUÇÃO .....</b>	<b>1</b>
<b>2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....</b>	<b>3</b>
2.1 Misturas Poliméricas: Elastômeros Termoplásticos.....	3
2.2 Métodos e Processos Utilizados para Preparação de Misturas entre Borrachas e Plásticos.....	5
2.2.1. Preparação de Misturas em Solução por Casting .....	6
2.2.2 Mistura de Látex em Solução .....	6
2.2.3 Misturas Mecânicas .....	7
2.2.3.1 Misturadores .....	7
2.2.3.2 Extrusoras .....	8
2.3 Polimerização <i>in situ</i> .....	10
2.4 Emulsões.....	14
2.4.1 Importância da Caracterização do Tamanho de Gotas .....	16
2.4.2 Caracterização da Distribuição de Tamanho de Gotas por Retroespalhamento.....	16
2.5 Polimetacrilato de Metila (PMMA).....	18
2.6 Borracha Natural.....	19
2.7 Borracha Nitrílica .....	21
<b>3 OBJETIVO .....</b>	<b>23</b>
3.1 Objetivos Específicos .....	23
<b>5 MATERIAIS E MÉTODOS.....</b>	<b>26</b>
5.1 Materiais .....	26
5.2 Métodos .....	27
5.2.1 Reação de Polimerização <i>in situ</i> .....	27
5.2.2 Teste de Inchamento.....	27
5.2.3 Ensaio de Medição com Feixe de Refletância Focalizado .....	28
5.2.4 Espectroscopia na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier .....	30
5.2.5 Ensaio de Reologia .....	30
5.2.6 Microscopia Eletrônica de Varredura.....	30
<b>6 RESULTADOS E DISCUSSÃO .....</b>	<b>32</b>
6.1 Ensaio de Medição com Feixe de Refletância Focalizado.....	32
6.1.1 Estudo da Estabilização do Látex de NR por Ensaio de Medição – FBRM .....	32
6.1.2 Monitoramento da Formação das Gotas e da Reação de Polimerização <i>in situ</i> do MMA: Preparação da Mistura NR/PMMA .....	33
6.1.3 Monitoramento do Processo de Preparação da Mistura NBR/PMMA – Efeito do Tempo de Adição dos Componentes .....	36
6.1.4 Monitoramento da Influência da Agitação .....	42
6.2 Espectroscopia na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier .....	43
6.3 Ensaio Reológico.....	45
6.4 Microscopia Eletrônica de Varredura.....	49
<b>7 CONCLUSÃO.....</b>	<b>51</b>
<b>8 REFERÊNCIAS .....</b>	<b>52</b>



## 1 INTRODUÇÃO

Misturas poliméricas são materiais de grande importância econômica e podem ser utilizadas em várias aplicações tecnológicas. Após a Segunda Guerra Mundial, a demanda por novos polímeros que pudessem exibir duas ou mais propriedades físico-mecânicas em um único material, catalisou o desenvolvimento de novos processos de produção de polímeros com propriedades especiais. Essa busca resultou na estratégia da preparação de misturas poliméricas, que são materiais gerados a partir da combinação de dois ou mais polímeros já existentes e com propriedades conhecidas, com objetivo de reunir em um mesmo material, todas as propriedades físico-mecânicas necessárias para aplicação tecnológica desejada (KRESGE, 1978; MARK, 2004; FERNANDES, 2005).

Essa estratégia trouxe consigo outro aspecto econômico relevante que consistiu na possibilidade de se utilizar os mesmos equipamentos, usualmente utilizados na preparação de plásticos e borrachas, tais como misturadores internos e extrusoras; não havendo assim a necessidade de investimentos em novas unidades de processamento (DROBNY, 2007; SENGUPTA, 2004; CORAN, PATEL, 1996).

Atualmente, os materiais de engenharia fabricados a partir de misturas entre termoplásticos e elastômeros, também conhecidos como elastômero termoplásticos (TPEs) e/ou elastômeros termoplásticos vulcanizados (TPVs), estão entre os materiais mais versáteis e utilizados pelas indústrias na fabricação de peças e equipamentos. Pesquisas a cerca dos TPEs e TPVs são extensivamente conhecidas na literatura. Vários trabalhos apontam que, embora existam uma variedade de materiais termoplásticos e elastômeros disponíveis, a maioria das misturas resultantes da combinação desses pares poliméricos, apresentam baixas propriedades físico-mecânicas, impossibilitando sua aplicação tecnológica (MARSON, 1976). As baixas propriedades físico-mecânicas apresentadas por essas misturas são atribuídas a vários fatores, dentre os quais se destacam: a fraca interação interfacial, a diferença de viscosidade entre as fases e os métodos usados na preparação de misturas poliméricas. Vários trabalhos da literatura têm mostrado que os métodos e as condições de processo utilizadas na preparação de misturas poliméricas são aspectos relevantes para o resultado final das propriedades físico-mecânicas. Os métodos de preparação tradicionalmente conhecidos são: mistura em solução e misturas mecânicas utilizando misturadores internos e extrusoras. Os resultados desses estudos mostraram que em certas situações, para determinados pares poliméricos, muitas vezes esses métodos de preparação são ineficientes para garantir uma boa interação e dispersão entre as fases (GEORGE, et al, 2000; CORAN, 1987; FISHER, 1973). Nesse contexto, a busca por novos processos de preparação de misturas poliméricas que possam suprir as limitações apresentadas pelos métodos convencionais, e que ao mesmo tempo possam melhorar a interação, a adesão ou a dispersão entre as fases, se põe como uma demanda atual.

Nesse contexto o laboratório de polímeros da UFRRJ, vem estudando a produção de misturas entre termoplásticos e borrachas por meio da polimerização *in situ*. Esse estudo teve início com o trabalho de Rezende e colaboradores em 2011 em que os autores apresentaram uma metodologia alternativa para preparação da mistura entre a borracha nitrílica carboxilada e poli(metacrilato de metila) (XNBR/PMMA), via polimerização *in situ*. Os pesquisadores mostraram que, nesse processo, a estratégia de melhorar a interação e a dispersão entre as fases foi realizada através produção do poli(metacrilato de metila) dentro das partículas de borracha nitrílica carboxilada, previamente reticulada.

Em 2012 Caetano realizou uma melhoria na metodologia proposta por Rezende e colaboradores em 2011, a autora buscou explorar uma nova rota para preparação da mistura NBR/PS. Este processo consistiu na polimerização do monômero estireno diretamente nas

gotas de látex de NBR emulsificadas, utilizando água como solvente, baixa temperatura e agitação. A pesquisadora mostrou ser possível a preparação da mistura de NBR/PS, entretanto, vários fatores tais como o efeito da temperatura, da agitação, da quantidade de emulsificante, da transferência de massa do monômero para gota de látex ainda necessitam ser compreendidos para o controle e preparação dessas misturas com composição mássica definida.

Para esclarecer responder diferentes questionamentos sobre o uso das reações de polimerização *in situ* para obtenção de misturas envolvendo elastômeros e termoplásticos, esse trabalho se propôs a desenvolver uma metodologia para monitorar em tempo real a preparação das misturas NR/PMMA e NBR/PMMA através do método de preparação de misturas desenvolvido por Caetano em 2012, e responder os efeitos causados pela temperatura, pela agitação, pela adição de emulsificante, como também entender a transferência de massa do monômero para gota de látex. Para isso, o monitoramento da reação foi realizado utilizando uma sonda óptica de Medição com Feixe de Refletância Focalizado (FBRM) que permitiu o monitoramento em tempo real da transferência de massa do monômero para as gotas de NR (látex) e NBR (látex), da formação das gotas e da formação das partículas durante a reação.

## 2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1 Misturas Poliméricas: Elastômeros Termoplásticos

A estratégia de se produzir artefatos a partir de uma mistura combinando dois ou mais polímeros, sem dúvida alguma trouxe novos conceitos e aplicações tecnológicas para os materiais de engenharia que conhecemos hoje em dia. Através dessa estratégia, a possibilidade de se combinar propriedades atrativas de dois ou mais polímeros ou melhorar propriedades dos polímeros constituintes da mistura se tornou vantajosa (KRESGE, 1978; MARK, 2004, FERNANDES, 2005). Com as misturas poliméricas foi possível a obtenção de artefatos com diferentes formatos e design que até então não era possível de se obter com os materiais metálicos, fato que capitalizou os investimentos nesse setor (KRESGE, 1978). Além disso, trouxe consigo outro aspecto econômico muito relevante que consiste na possibilidade de se fabricar esses artefatos, usando os mesmos equipamentos usualmente utilizados no processamento e moldagem de plásticos e borrachas, tais como misturadores internos e extrusoras, não havendo assim a necessidade de investimentos em novas unidades de processamento (DROBNY, 2007; SENGUPTA, 2004; CORAN, PATEL, 1996). Essa nova etapa para produção de materiais deu origem a misturas que conhecemos atualmente como elastômeros termoplásticos (MARSON, 1976).

Elastômeros termoplásticos são definidos, de acordo com a ASTM D 156, como uma família de materiais semelhantes à borracha, mas que ao contrário da borracha vulcanizada convencional podem ser processados e reciclados como materiais termoplásticos. (PAYNE, RADER, 1993).

A história de sucesso dos TPEs, Tabela 1, iniciou em 1920 quando Waldo Semon na empresa B. F. Goodrich criou a plastificação do PVC iniciando o desenvolvimento dos materiais termoplásticos com características elásticas (DROBNY, 2007). Essa invenção despertou um grande interesse no desenvolvimento de plásticos com características flexíveis, tal fato resultou no desenvolvimento da mistura PVC/NBR. A mistura PVC/NBR originou um material com propriedades físico-mecânicas híbridas entre o PVC plastificado e a NBR vulcanizada. Essa mistura é considerada a precursora dos TPEs (DROBNY, 2007).

A descoberta da reação do diisocianato aconteceu em 1937 e foi outro importante avanço para o desenvolvimento dos TPEs (BAYER, 1937 apud DROBNY, 2007). A sua aplicação foi direcionada para a produção de fibras de poliuretano e para o desenvolvimento de alguns poliuretanos elastoméricos pela DuPont e ICI (CHRIST, HANFORD, 1940 apud DROBNY, 2007 HANFORD, HOLMES, 1942 apud DROBNY, 2007). O desenvolvimento de poliuretanos termoplásticos continuou até 1960. Em 1960, a fibra elástica de poliuretano comercial foi introduzida no mercado pelas empresas B.F. Goodrich, Mobay e Upjohn nos Estados Unidos, e A.G. Bayer e Elastogran na Europa (SCHOLLENBERGER, 1959 apud DROBNY, 2007).

No ano de 1965, a empresa Shell, produziu um novo tipo de TPE, o copolímero em bloco de estireno-butadieno, comercialmente conhecido como Kraton®. Na década de 70 despontaram o elastômero copoliéster Hytrel® da empresa Du Pont e a mistura de PP/EPDM da Uniroyal (THERAVALAPPIL, 2012).

Pesquisas realizadas nas décadas de 70 e 80 pela companhia Monsanto levaram a um novo material, uma classe de TPE, os elastômeros termoplásticos vulcanizados (TPVs) (CORAN, PATEL, 1978, 1980, 1981, 1982, 1983 apud DROBNY, 2007; CORAN et al., 1985, 1987 apud DROBNY, 2007). No início da década de 80 a empresa Mosanto Company desenvolveu duas misturas: a primeira conhecida como Santoprene, resultado da mistura de

EPDM e polipropileno (EPDM/PP), e a segunda a mistura de NBR/PP vulcanizada dinamicamente, conhecida comercialmente como Geolast (CORAN, 1980).

Outros produtos comerciais desse tipo foram surgindo, Tabela 1, cerca de 60 produtos por ano entre 1980 e 1985 (CORAN e PATEL, 1996; RADER, 1988; KRESGE, 1978).

A partir daí, os TPVs passaram a ser amplamente consumidos devido as suas mais diversas propriedades físico-mecânicas. Em 2004, a produção anual estimada foi de 162.000 toneladas, e as projeções apontam que para o ano de 2019, a produção atinja 6,7 milhões de toneladas. (WORLD THERMOPLASTIC ELASTOMERS, Report, 2005, apud DROBNY, 2007).

De acordo com a literatura as misturas poliméricas podem ser classificadas, como misturas miscíveis e imiscíveis. Entretanto misturas envolvendo elastômeros e termoplásticos geralmente resultam em misturas imiscíveis com baixas propriedades físico-mecânicas (CORAN, 1987). Em muitos trabalhos existe um consenso a respeito dos fatores que contribuem para manifestação do sinergismo de propriedades físicas das misturas imiscíveis, tais como: (a) redução da tensão interfacial, como por exemplo, a compatibilização reativa e não reativa (BROWN, 2002; UTRACKI, 2002; KONING, et al, 1998); (b) melhoria da adesão entre as fases imiscíveis, como por exemplo, o uso de copolímeros em bloco, agentes de reticulação e adição de carga (YOUSFI, et al, 2012); (c) modificação das condições de processamento e preparo das misturas, como por exemplo, o tempo de mistura, temperatura, pressão, cisalhamento e modelos de misturadores (BROWN, 1992).

A literatura científica registra inúmeros trabalhos voltados para melhoria das propriedades físico-mecânicas, térmicas e reológicas de misturas poliméricas, principalmente misturas envolvendo elastômeros e termoplásticos, entretanto nos últimos anos pouca atenção tem sido dada ao desenvolvimento de novos processos de preparação de mistura. Por esse motivo, esta dissertação terá seu foco principal voltado para discussão dos efeitos e limitações das condições de processamento na preparação de misturas de TPEs.

**Tabela 1:** Evolução da produção de TPEs (BHOWMICK, 2008 apud REZENDE, 2010)

<b>Pioneirismo no estudo dos TPEs</b>	
1920	Semon: PVC flexível, patente da Goodrich
1940	Henderson: mistura PVC/NBR, patente da Goodrich
1947	Misturas PVC/NBR comerciais, Goodrich
1952	Snyder: fio elástico de copoliéster linear, patente da Du Pont
1954	Fibra PU Spandex, patente da Du Pont
1955-57	Schollenberger: TPE tipo poliuretano, artigo e patente da Goodrich
1957	Bateman, Merrett: NR-g-PMMA, BRPRA
<b>1ª Década de desenvolvimento dos TPEs</b>	
1958-59	Sugestão de Tobolsky de copolímeros de poliolefinas amorfas e cristalinas
1959	Fibra elástica de poliuretano comercial, Du Pont. <b>Lycra®</b>
1960	TPE tipo poliuretano comercial
1961	TPE tipo ionômero, Du Pont (Surlyn)
1962	Kontos: pesquisa de TPEs de $\alpha$ -olefinas, Uniroyal
1962	Gessler: patente sobre mistura PP/CIIR vulcanizadas dinamicamente
1965	TPE tipo tribloco comerciais, Shell (Kraton)
1967	Simpósio sobre a teoria dos TPEs, California Institute of Technology e ACS
1967	Pesquisas Acadêmicas
<b>2ª Década de desenvolvimento dos TPEs</b>	
1968	Copolímeros em bloco estirênicos radiais, Phillips (Solprene)
1972	Misturas de poliolefinas, Uniroyal (TPOs)
1972	TPE tipo copoliéster, Du Pont (Hytrel)
1972	TPEs tipo copolímeros S-EB-S, Shell (Kraton G)
1968-77	Pesquisas acadêmicas
<b>3ª Década de Desenvolvimento dos TPEs</b>	
1978	Pesquisa de A.Y. Coran em vulcanização dinâmica em misturas de elastômeros e termoplásticos
	Misturas PP/EPDM dinamicamente vulcanizadas comerciais, Monsanto
1981	(Santoprene)
1982	TPE tipo poliamida, Atochem(Pebax)
1985	Misturas NBR/PP vulcanizadas dinamicamente comerciais, Monsanto (Geolast)
1988	TPEs estirênicos hidrogenados funcionalizados, Shell (Kraton FG)
1978-87	Difusão das pesquisas acadêmicas pelo mundo
<b>4ª Década de desenvolvimento dos TPEs</b>	
1988-95	Misturas de TPEs com polímeros existentes para melhoria de propriedades.
1995-atual	Pesquisas Acadêmicas de TPEs em várias áreas

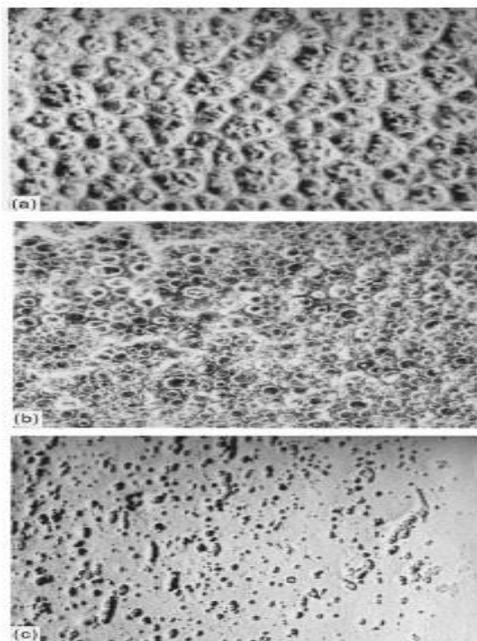
## **2.2 Métodos e Processos Utilizados para Preparação de Misturas entre Borrachas e Plásticos**

De acordo com Utracki (1989), existe uma variedade das técnicas experimentais que podem ser utilizadas para a preparação e caracterização de misturas poliméricas. Essas técnicas são: (a) dissolução dos polímeros em solvente apropriado, e a formação de filmes através da evaporação do solvente “casting”; (b) mistura de látex; (c) mistura mecânica através da fusão dos polímeros e posterior prensagem.

### 2.2.1. Preparação de Misturas em Solução por Casting

Misturas poliméricas por meio de solução podem ser obtidas através da preparação dessas soluções individuais num solvente comum, seguido de uma mistura das soluções. O aquecimento pode ser utilizado com o intuito de aumentar o grau de solubilidade dos componentes individuais ou da mistura. A etapa mais importante desse processo é a evaporação do solvente, que geralmente resulta na formação de um filme, seja a temperatura ambiente, em estufa ou sob vácuo (FORATO, et al. 2013; HAGE, PESSAN, 2001; UTRACKI, 1989).

Asaletha, Kumarana, Thomas em 1999 investigaram a preparação da mistura NR/PS utilizando três diferentes solventes: clorofórmio, benzeno e tetracloreto de carbono. Eles constataram que a mudança de solvente acarretou numa alteração da morfologia final da mistura. A ocorrência da dispersão foi mais elevada para as amostras com solvente de  $\text{CHCl}_3$  e a mais baixa para as amostras de  $\text{C}_6\text{H}_6$ , Figura 1. Apesar disso, as misturas obtidas com os solventes  $\text{CCl}_4$  e  $\text{C}_6\text{H}_6$  apresentam propriedades físico-mecânica inferiores em comparação com as misturas moldadas com  $\text{CHCl}_3$ . De acordo com os autores isso pode estar associado à obstrução provocada pelos solventes devido ao alto ponto de ebulição.



**Figura 1:** Micrografias ópticas das misturas NR/PS feitas por solução por casting 30/70 com os solventes: (a)  $\text{CHCl}_3$ ; (B)  $\text{CCl}_4$ ; E (c)  $\text{C}_6\text{H}_6$  (x680) (adaptado de ASALETHA, KUMARANA, THOMAS, 1999)

### 2.2.2 Mistura de Látex em Solução

Misturas poliméricas podem ser obtidas a partir de misturas de látex em solução, nesse caso ocorrem dispersões aquosas dos dois polímeros. Um exemplo é a reação entre o estireno-acrilonitrila, SAN, e o butadieno-acrilonitrila, AB, na formação do copolímero ABS, estireno-butadieno-acrilonitrila (UTRACKI, 1989).

### 2.2.3 Misturas Mecânicas

As misturas mecânicas, melt blending, são obtidas através da mistura em estado fundido dos componentes poliméricos. A mistura mecânica requer aquecimento e alto cisalhamento, sendo o método mais utilizado industrialmente, pois permite a mistura de polímeros em grande escala. (HAGE, PESSAN, 2001; UTRACKI, 1989).

As misturas poliméricas podem ser preparadas utilizando vários equipamentos, tais como misturador de rolos, misturador interno, extrusora, (DROBNY, 2007). Adiante serão descritos os principais equipamentos que são utilizados nas misturas mecânicas.

#### 2.2.3.1 Misturadores

Os misturadores descontínuos são os mais antigos e os mais simples. Nesses equipamentos, a mistura ocorre dentro de um volume único e isolado, a dispersão e homogeneização das fases é realizada por rotores. Misturadores descontínuos podem ser divididos em máquinas abertas para a atmosfera, como o misturador de rolos, e máquinas fechadas com câmaras de mistura ou misturador interno, como o misturador Banbury (DROBNY, 2007).

Dentre os equipamentos de mistura o misturador de rolos é o mais simples deles, Figura 2. O equipamento consiste em dois ou mais rolos dispostos horizontalmente, geralmente do mesmo tamanho, com ordenação paralela, girando em sentidos contrários em velocidades diferentes (DROBNY, 2007).



**Figura 2:** Misturador de rolos (NOVAABC, 2016)

Misturadores internos são modelos de misturadores descontínuos. Esses equipamentos consistem geralmente de dois rotores fechados em uma câmara de mistura. O misturador Banbury mostrado na Figura 3 é um dos mais utilizados. Nesse modelo, os rotores maciços giram um contra o outro em velocidades ligeiramente diferentes (DROBNY, 2007).



**Figura 3:** Misturador Banbury (JC.RUBBER, 2016)

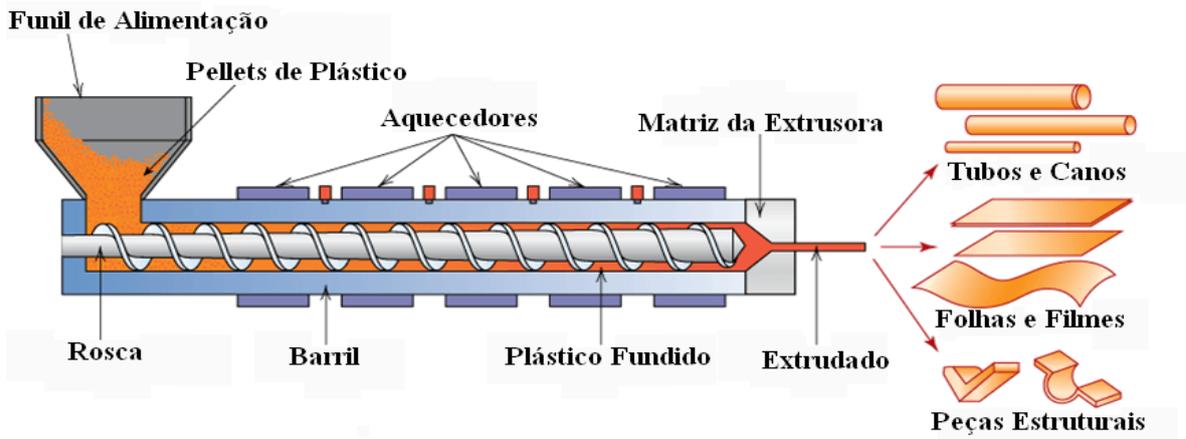
Shundo, Imoto, Minoura em 1966 estudaram as relações entre as propriedades físico-mecânicas das misturas de borracha natural (NR) e borracha de estireno-butadieno (SBR) preparadas por meio de mistura de solução, mistura de látex e misturas mecânicas realizadas por misturador de rolos e Banbury. Na prática, tais métodos de mistura de borracha como misturador de rolos são mais efetivos para a obtenção de misturas uniformes quando comparado ao misturador Banbury. As misturas realizadas por misturas de solução de látex foram facilmente obtidas e apresentaram uniformidade na morfologia. Entretanto os autores verificaram que as propriedades físico-mecânicas das misturas NR/SBR mostraram uma relação direta com suas proporções de mistura, independentemente do método de mistura utilizado.

#### 2.2.3.2 Extrusoras

A extrusão é um processo contínuo muito utilizado para conformação de polímeros devido ao seu baixo custo e simplicidade do processo (COVAS, GASPARG-CUNHA, 2001). O polímero é alimentado através de um funil para o canhão ou barril sob a forma de grãos (pellets) ou em pó. No canhão o material é fundido e posteriormente bombeado para dentro da matriz por meio de um parafuso ou rosca sem fim. A extrusora fornece a energia térmica necessária para fundir o polímero, sendo responsável também pela mistura e homogeneização do material (BRETAS, 2005). A Figura 4 ilustra os componentes da extrusora.

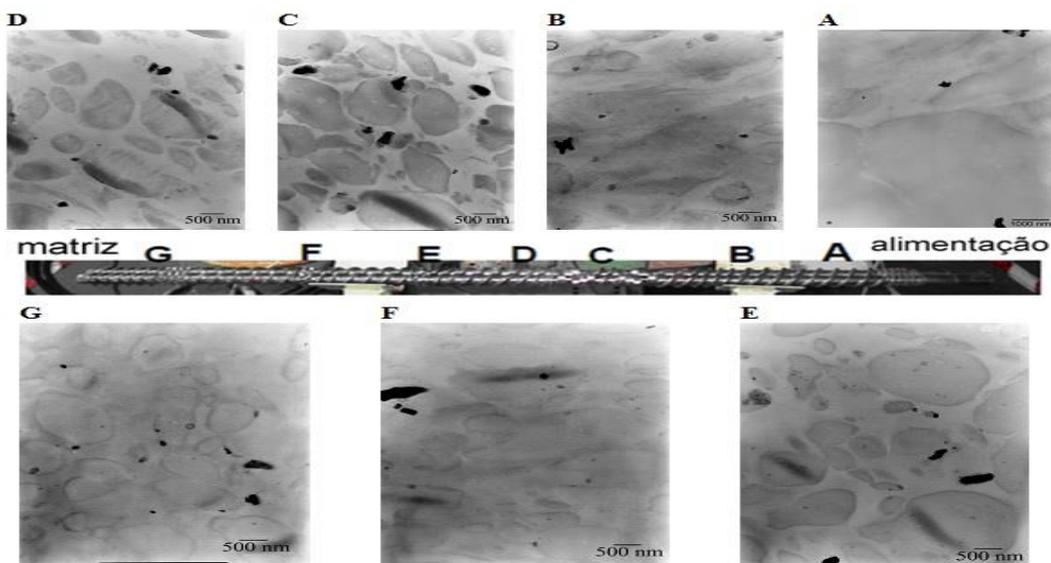
Na etapa final do processo de extrusão, o polímero sofre uma acentuada deformação por cisalhamento no momento em que ele é forçado a passar por uma matriz ou orifício que apresenta um diâmetro inferior ao da extrusora. Nessa etapa, as cadeias poliméricas são orientadas na direção do escoamento (MANRICH, 2005).

Uma das vantagens em se utilizar a extrusora quando essa é comparada aos demais misturadores (rolos e interno) é o elevado cisalhamento que os componentes da mistura são submetidos, o que melhora a interação/dispersão favorecendo uma morfologia homogênea, a um tempo de mistura reduzido. Contudo, o processo apresenta como desvantagem, a dificuldade de adaptar o tempo de processamento das misturas dentro do equipamento, ao tempo de segurança obtido para mistura, para que as reações de pré-cura pudessem ser evitadas (CORAN, PATEL, 1996).



**Figura 4:** Componentes básicos de uma extrusora convencional. (TEODORO, 2016)

Sengupta em 2004 investigou em seu trabalho a evolução da morfologia com o tempo de residência dentro de uma extrusora do tipo dupla rosca, para a mistura de etileno-propileno-dieno/polipropileno (EPDM/PP). A Figura 5 ilustra a evolução da morfologia durante o decorrer do processo, com referência a posição onde foram coletadas as amostras do TPV. A micrografia obtida próxima à alimentação, ponto **A**, mostra uma fusão parcial dos grânulos de EPDM e PP, é possível perceber na imagem que as partículas de borracha estão mal distribuídas na matriz de PP. A micrografia obtida no ponto **B** mostra os domínios de EPDM mais alongados e menores que na posição **A**. O tamanho das partículas de EPDM sofre uma diminuição e estão mais dispersas na matriz termoplástica, no ponto **C**. Completando assim a inversão de fases. Nas posições **D**, **E**, **F**, e **G** o autor não observou mudanças significativas no tamanho das fases. Esses resultados mostram que a morfologia dos TPVs, em extrusoras de dupla rosca, se desenvolve em baixo tempo de residência, nas primeiras etapas do parafuso, e se mantém inalterada nos estágios seguintes.

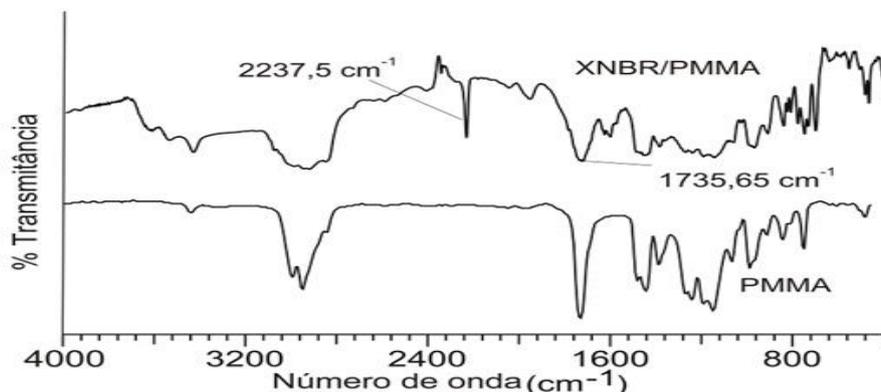


**Figura 5:** Evolução da morfologia no TPV EPDM/PP durante a mistura em extrusora de rosca dupla (adaptado de SENGUPTA, 2004)

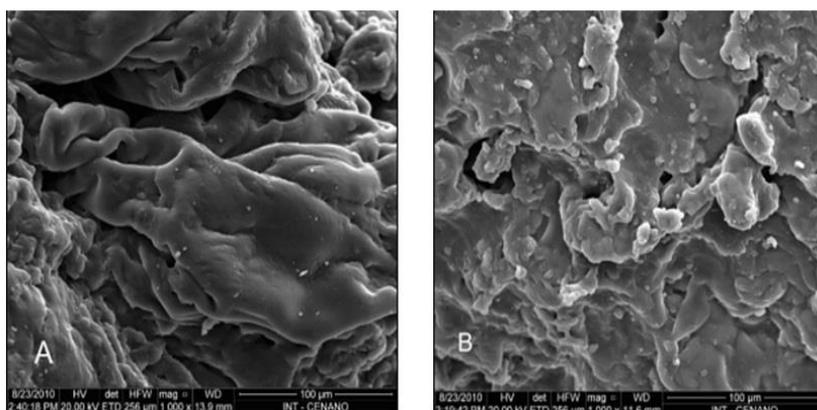
### 2.3 Polimerização *in situ*

A polimerização *in situ* possui como vantagem permitir o alcance de uma dispersão e adesão entre as fases poliméricas sem o uso de aditivos, cargas, agentes de processamento ou de agentes compatibilizantes (REZENDE, 2011).

O laboratório de polímeros da UFRRJ vem estudando a produção de misturas entre termoplásticos e borrachas por meio da polimerização *in situ*. Esse estudo teve início com o trabalho de Rezende em 2010. A autora desenvolveu uma nova metodologia para a preparação da mistura *in situ* entre borracha nitrílica carboxilada e poli (metacrilato de metila) (XNBR/PMMA). Nesta metodologia, as partículas de borracha nitrílica foram previamente reticuladas com peróxido de benzoíla e, em seguida inchadas com o monômero metacrilado de metila (MMA). Após o inchamento das partículas de XNBR, foi realizada a polimerização do monômero (MMA) no interior da borracha. A mistura obtida foi caracterizada por espectroscopia na região do infravermelho. No resultado de FTIR apresentado pelo autor conforme apresentado na Figura 6 é possível identificar a presença da banda do agrupamento éster em  $1735\text{ cm}^{-1}$  referente ao PMMA. Identifica-se a banda característica do grupamento nitrila ( $2237\text{ cm}^{-1}$ ) da borracha XNBR. Esse resultado mostrou a presença do polímero PMMA na fase XNBR, indicando o sucesso da polimerização. De acordo com a autora a Figura 7 mostra a morfologia da mistura XNBR/PMMA onde é possível observar a presença de duas fases distintas no material, sendo a mais escura atribuída à fase XNBR, enquanto a mais clara, atribuída à presença do poli(metacrilato de metila). Esse resultado juntamente com os da análise de FTIR evidencia a ocorrência da reação de polimerização do PMMA e a obtenção do TPV.



**Figura 6:** Espectro FTIR da mistura XNBR/PMMA e do PMMA puro (adaptado de REZENDE, 2010)



**Figura 7:** Microscopia Eletrônica de Varredura; (A) borracha XNBR (B) mistura XNBR/PMMA (adaptado de REZENDE, 2010)

Considerando que o presente trabalho de dissertação teve como foco principal o estudo do sistema de polimerização desenvolvido por Caetano 2012. Será dada uma maior ênfase na discussão desse trabalho.

Em 2012, Caetano investigando o trabalho realizado por Rezende em 2010, propôs uma nova rota de preparação da mistura NBR/PS. A metodologia apresentada pela autora para obtenção da mistura NBR/PS consistiu em polimerizar o monômero estireno no interior das gotas de látex de NBR, utilizando como iniciador o peróxido de benzoíla, e como emulsificante lauril sulfato de sódio. Essa estratégia visava eliminar a etapa de reticulação da borracha. Nesse trabalho foi investigada a estabilidade da emulsão e a influência de duas variáveis de processo: a agitação do sistema e a quantidade de emulsificante. As condições de processo utilizadas nesse trabalho são apresentadas na Tabela 2. Segundo Caetano (2012), uma das grandes vantagens desse processo é a obtenção de misturas já em forma de pellets, conforme pode ser observado nas Figuras 8-11.

Os resultados obtidos por Caetano (2012) mostraram que a agitação e a quantidade de emulsificante influenciam diretamente na estabilização da emulsão, na coagulação e formação dos tamanhos dos pellets.

**Tabela 2:** Composição química e condições das reações de preparação dos TPVs (adaptado de CAETANO, 2012)

<b>Amostra NBR/PS</b>	<b>Iniciador (g)</b>	<b>Emulsificante (g)</b>	<b>Agitação (rpm)</b>
TPV-A	0,578	0,448	400
TPV-B	0,578	0,448	450
TPV-C	0,578	0,896	400
TPV-D	0,578	0,896	620



**Figura 8:** TPV - A (NBR/PS) 0,448g de emulsificante LSS e 400 rpm de agitação (adaptado de CAETANO, 2012)



**Figura 9:** TPV - B (NBR/PS), 0,448g de emulsificante LSS e 450 rpm de agitação (adaptado de CAETANO, 2012)



**Figura 10:** TPV - C (NBR/PS) 0,896g de emulsificante LSS e 400 rpm de agitação (adaptado de CAETANO, 2012)



**Figura 11:** TPV - D (NBR/PS) 0,896g de emulsificante LSS e 620 rpm de agitação (adaptado de CAETANO, 2012)

Para avaliar o efeito da agitação e da quantidade de emulsificante na reação de polimerização do poliestireno, para produção do TPV, foi avaliado qualitativamente, por Caetano (2012), através do teor de gel das amostras, uma vez que o poliestireno será solúvel no solvente e a borracha nitrílica reticulada insolúvel, Tabela 3. Sendo assim, para mesma quantidade de massa total de TPV, quanto maior a quantidade de poliestireno no TPV, menor será o teor de gel.

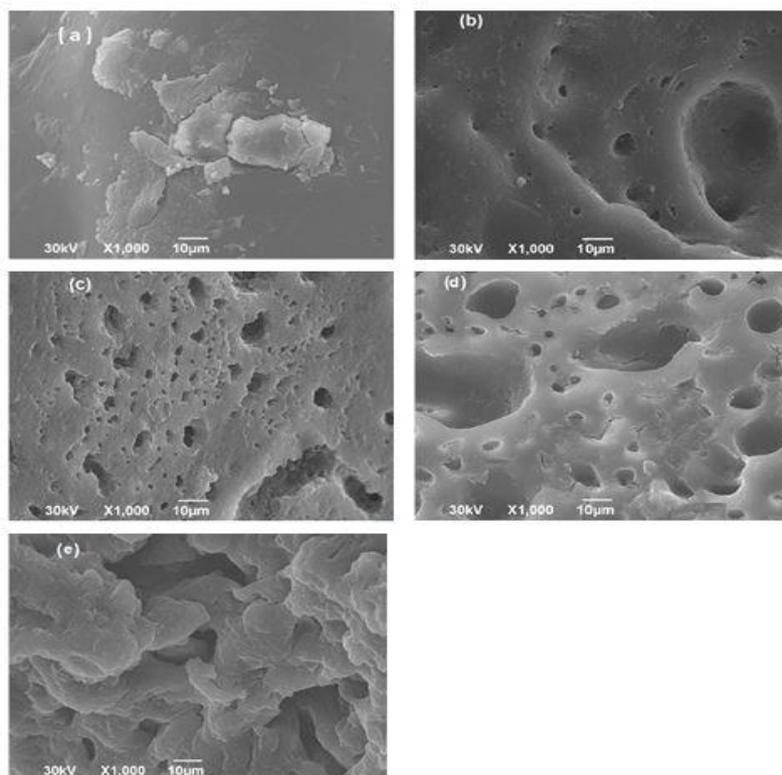
**Tabela 3:** Teor de gel da NBR e dos TPVs NBR/PS – 5 horas de reação (adaptado de CAETANO, 2012)

<b>Amostra</b>	<b>Emulsificante (g)</b>	<b>Agitação (RPM)</b>	<b>Teor de Gel (%)</b>
NBR	0,448	400	100,00 ± 0,1
TPV – A	0,448	400	80,73 ± 1,9
TPV – B	0,448	450	88,24 ± 2,8
TPV – C	0,896	400	68,72 ± 4,4
TPV – D	0,896	620	91,20 ± 0,4

Caetano (2012) observou que o aumento da agitação (TPV-A (400 rpm)) / (TPV-B (450 rpm)), provocou um aumento no teor de gel de 80,73% para 88,24%, indicando uma diminuição da quantidade de poliestireno presente na amostra, menor conversão da reação de polimerização do estireno. Caetano (2012) atribuiu esse resultado, a uma maior desestabilização da emulsão antes da coagulação, fazendo com que parte do monômero presente na emulsão migre para fase aquosa, ou que parte dessa mistura comece a precipitar sobre as paredes do reator, diminuindo assim a conversão do poliestireno. Ao aumentar a agitação do sistema, TPV-D, observou-se que o teor de gel aumentou significativamente, 91,20%, corroborando o fato que o aumento da agitação favorece uma diminuição da quantidade de poliestireno na mistura.

Analisando o efeito da quantidade de emulsificante, Caetano (2012) observou que o aumento da quantidade de emulsificante no TPV-C reduziu significativamente o teor de gel, sugerindo uma maior quantidade de poliestireno na mistura. Esse resultado foi atribuído a uma maior estabilização das gotas presentes no látex durante processo de polimerização. Esse resultado mostra que a quantidade de emulsificante, previamente adicionado antes da coagulação, é um fator importante para a estabilização do sistema. Caetano relatou que, transcorrido um tempo de adição de monômero estireno no látex de NBR, observou-se a precipitação da borracha e a formação de homopolímero (PS) em solução. Esse fato foi atribuído a desestabilização das gotas de látex devido à presença do monômero. Para contornar esse problema, Caetano (2012) propôs adicionar emulsificante no sistema reacional.

Análises de microscopia eletrônica de varredura das amostras foram realizadas para avaliar a morfologia das misturas NBR/PS, Figura 13. Segundo a literatura, morfologias co-contínuas são encontradas ao longo de uma ampla faixa de composições de misturas, especialmente nas composições 60/40 e 50/50 (FOWLER, 1988). A Figura 12a, mostra a morfologia típica de uma mistura não extraída, difícil identificação de contraste entre as fases. As Figuras 12 (b), (c) e (d), mostram morfologias que caracterizam a presença de fases contínua e dispersa (menor teor), indicando a presença de poliestireno na mistura. Para o TPV-C, Figura 13e, observou-se a presença de morfologia característica de fases co-contínuas. Esse resultado qualitativo, juntamente com os resultados obtidos na extração, sugere que a mistura TPV-C tem o maior teor de PS na mistura.



**Figura 12:** Morfologia da mistura NBR/PS produzida pela polimerização dentro do látex da NBR: (a) TPV-A sem extração; amostras extraídas: (b) TPV-D; (c) TPV-B; (d) TPV-A; (e) TPV-C (CAETANO, 2012)

## 2.4 Emulsões

Uma parte do trabalho realizado nesta dissertação é voltada para a preparação da mistura NBR/PMMA e NR/PMMA envolvendo a preparação da mistura dentro de um sistema de polimerização emulsificada. Por isso, serão apresentados alguns aspectos relevantes da polimerização em emulsão para esse contexto.

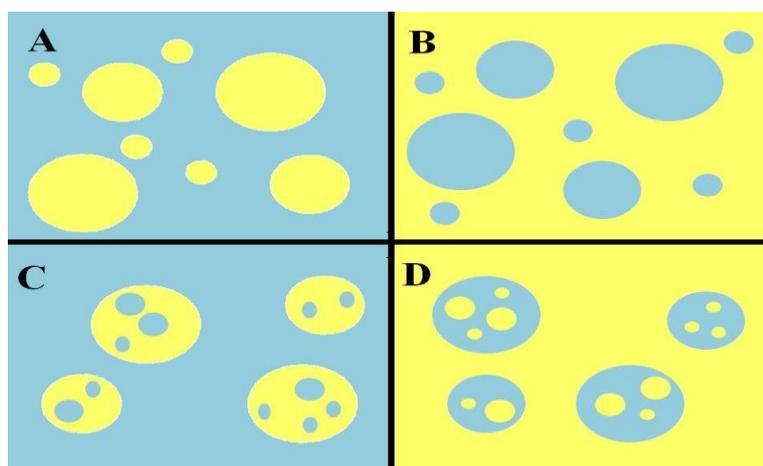
As emulsões podem ser classificadas, de acordo com a sua origem, em naturais e sintéticas. A formação das emulsões sintéticas envolve principalmente a seleção de três fatores: o tipo de surfactante, a concentração dos seus componentes e o processo de emulsificação. Esses três fatores determinam as propriedades das emulsões, tipo de emulsão, a sua estabilidade e a distribuição de tamanho de gotas (MCCLEMENTS, 2010).

A proporção volumétrica referente às fases da emulsão determina a sua classificação em simples e múltiplas. As emulsões simples podem ser água em óleo (A/O) e óleo em água (O/A). Nas emulsões A/O, a água encontra-se dispersa no óleo, que atua como fase contínua. Por outro lado, nas emulsões O/A, o óleo constitui a fase dispersa e a água a fase contínua. Além das emulsões A/O e O/A, existem emulsões com estruturas mais complexas, as emulsões múltiplas. Essas podem ser do tipo água em óleo em água (A/O/A) e óleo em água em óleo (O/A/O). Emulsões A/O/A consiste de uma ou mais gotas pequenas de água enclausuradas em gotas de óleo que por sua vez estão suspensas em fase contínua de água,

assim as emulsões O/A/O são formadas de gotas de óleo dispersas em gotas de água, tendo essas últimas suspensas em fase oleosa, Figura 13 (BOUYER et al., 2012; PAL, 1994).

As emulsões também podem ser classificadas de acordo com tamanho das gotas em macroemulsões e microemulsões. Na fase dispersa das microemulsões, as gotas são inferiores ao comprimento de onda da luz visível (380 a 780 nm). Esse tipo de emulsões são extremamente estáveis devido a existência de baixas tensões interfaciais, menores que  $10^{-2}$  mN/m, que favorecem sua formação e estabilidade. A estabilidade de uma emulsão é regida pelas forças atrativas de van der Waals e as interações repulsivas (elestrostáticas, estéricas e camada de hidratação) entre as gotas. Emulsões O/A podem ser estabilizadas, por exemplo, por repulsão eletrostática entre gotículas de óleo similarmente carregadas, através do uso de surfatantes iônicos (MIRHOSSEIN et al., 2008).

Nas macroemulsões, as gotas apresentam diâmetros superiores a  $0,01 \mu\text{m}$ . Esses sistemas apresentam baixa estabilidade, todavia esse sistema pode se tornar mais estável com a adição de agentes ativos de superfície, como sólidos finamente divididos, surfactantes, entre outros. A Tabela 4 apresenta semelhanças e diferenças entre macroemulsões e microemulsões referentes a algumas propriedades.



**Figura 13:** Representação esquemática das estruturas das emulsões simples e múltiplas mais comuns. A: emulsão simples O/A; B: emulsão simples A/O; C: emulsão múltipla A/O/A; D: emulsão múltipla O/A/O. A: fase aquosa; O: fase óleo. (Adaptado de BOUYER et al. 2012)

**Tabela 4:** Macroemulsão versus Microemulsão

Propriedades	Macroemulsão	Microemulsão
Componentes	Óleo, água, surfactante	Óleo, água, surfactante
Número de surfactante	Um ou mais de um	Um ou mais de um
Tipo de surfactante	Todos	Todos
Concentração de surfactante	Muito baixo	Muito alto
Tamanho de gota	Micrômetros	$0,01 - 0,001 \mu\text{m}$
Estabilidade termodinâmica	Instável	Estável
Estabilidade de armazenamento	Função da formulação	Infinito

#### 2.4.1 Importância da Caracterização do Tamanho de Gotas

O entendimento do tamanho de gota em uma emulsão e sua distribuição estatística corrobora para a caracterização e levantamento de propriedades macroscópicas como cor, opacidade, reologia e a estabilidade da emulsão. O conhecimento sobre as propriedades físico-químicas é importante assim como a distribuição de tamanho de gotas (DTG), pois essas são predominantes sobre as características da emulsão (CHANAMAI, HERRMAN, MCCLEMENTS, 1998).

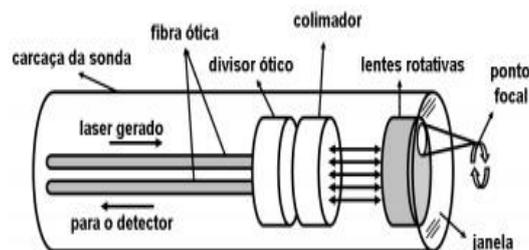
A caracterização da DTG, normalmente impacta nas formas de monitoramento e controle em processos de produção. A DTG é afetada por temperatura, tensão interfacial, turbulência, cisalhamento imposto no sistema dentre outros fatores (CHANAMAI, HERRMAN, MCCLEMENTS, 1998).

Pesquisas iniciais realizadas por Littleton e Traxler em 1940 mostraram que as emulsões com DTG mais homogênea possuem viscosidades maiores do que as emulsões de mesmas concentrações com DTG heterogêneas. Richardson em 1950 verificou em seu trabalho diversas emulsões com DTGs diferentes, onde a viscosidade estava associada com as taxas de cisalhamento. A distribuição monodispersa induz a uma viscosidade maior, fato que concorda com os resultados de Littleton e Traxler (MONTALVO, 2008).

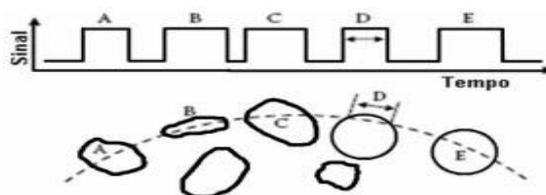
#### 2.4.2 Caracterização da Distribuição de Tamanho de Gotas por Retroespalhamento

No trabalho desenvolvido nesta dissertação, o acompanhamento das reações de polimerização *in situ* foi avaliado através do monitoramento da formação das gotas na emulsão de látex. Este monitoramento foi realizado com o uso de uma sonda óptica de medição com feixe de refletância focalizado (FBRM). Esta técnica é bastante conhecida e aplicada na indústria de petróleo para avaliação da estabilidade de emulsões. Não tendo sido encontrado, até o momento, trabalhos correlatos na literatura da aplicação dessa sonda para o monitoramento de reações de preparação de misturas e preparação de TPE, a seguir serão apresentados a descrição da técnica e alguns trabalhos da aplicação da técnica.

A técnica de retroespalhamento da luz ou backscattering como é conhecida viabiliza a medição da distribuição de tamanho de partículas (DTP) em processos densos. As técnicas de retroespalhamento são úteis para medir tamanhos de partículas em linhas de processos, monitorando polimerização de suspensão, e para determinação de tamanho de agregados durante a floculação. Os métodos de retroespalhamento são indicados para grandes partículas e agregados na faixa de 50 a 5000  $\mu\text{m}$  (KISSA, 1999). De forma distinta ao espalhamento direto, o retroespalhamento através de uma simples partícula não é determinado pelos efeitos de difração, mas sim pela reflexão da partícula na interface do meio e reflexões múltiplas entre partículas. Uma representação da técnica do retroespalhamento a laser é mostrado na Figura 14. O laser é focado por meio de uma janela de safira dentro do processo onde forma um ponto focal. Através das lentes óticas rotativas no equipamento, um caminho circular é varrido com uma velocidade tangencial constante em torno de 2 m/s. Assim que este ponto encontra uma partícula, a luz é refletida e identificada através de um fotodiodo. O sinal retroespalhado decorrente, Figura 15, é analisado para determinar a largura (comprimento de corda) dos pulsos, o qual é proporcional ao tamanho das partículas encontradas pelo ponto de varredura (METTLER TOLEDO, 2016; SCOTT, 2008).



**Figura 14:** Sonda de um equipamento de retroespalhamento a laser (SCOTT, 2008)



**Figura 15:** Medição do comprimento de corda através da duração do pulso do laser retroespalhado (SCOTT, 2008)

O tamanho da partícula é calculado através da duração do sinal proveniente do plano focal. A intensidade do sinal ótico coletado no ponto focal não afeta o cálculo, exceto para estabilizar a presença de partícula e excluir partículas fora do plano focal. Se a distinção de partículas pela varredura do laser não é nítida (fora do plano focal) e também se o grau do desvio da intensidade do sinal não for adequado, o sinal é rejeitado. A contagem total de partícula depende de vários parâmetros, incluindo o índice refrativo do meio da dispersão, da intensidade da agitação da amostra e posição do plano focal (KISSA, 1999).

Uma distribuição de frequências numéricas é fornecida, onde o número de comprimentos de cordas medidos sobre um tempo específico é arranjado em grupos de comprimentos de cordas. A distribuição do tamanho de corda (DTC) resultante é uma função de número, forma, tamanho de partícula e estruturas de partículas (OLIVEIRA, 2010).

É importante salientar que a DTC não corresponde diretamente a DTP. Através de cálculos, o significado estatístico de DTC necessita de modelos desenvolvidos para converter e relacionar com a DTP (DEL RIO, 2004).

Esse método é uma ferramenta válida para estudos das dispersões sólidas e líquidas. A vantagem dessa técnica é que permite determinações de mudanças *in situ* no número, forma e dimensão durante o processo, como por exemplo: cristalização, polimerização, floculação, etc. Isto é particularmente útil para determinação da taxa e graus de mudança no tamanho. Todavia, a determinação do tamanho de partícula é obtida através do comprimento de corda e esse não é uma medida absoluta para comparação de propriedades físicas de materiais (DOWDING, GOODWIN, VINCENT, 2001).

Sengupta e seus colaboradores em 1997 estudaram a floculação de caulim por uma poliácridamida catiônica em um becker com agitação. Neste trabalho, a medição da concentração do número de partículas, do tamanho do floco e da distribuição do tamanho do floco foi feita em suspensão agitada e em tempo real através do FBRM para entender os efeitos da adição de floculante em estágios, velocidade e tempo de agitação e pH. A quantidade exata de floculante necessária para resultados ótimos pode ser determinada por

adição de flocculante no estágio. Os autores concluíram que: a alta velocidade de agitação reduz o tamanho médio dos flocos e estreita a distribuição de tamanho; o tamanho máximo do floco pode ser obtido a pH de cerca de 9 para a suspensão de caulinite com adição de Percol 753 e são obtidas excelentes propriedades de separação na faixa de pH de 9-10; flocos maiores não melhoram necessariamente as propriedades de separação.

Yuan e seus colaboradores em 2009 conduziram em seu trabalho a medição do tamanho de partícula de cristal de hidrocortisona (HC) durante o processo de cristalização por medição através da técnica de FBRM. Os autores relataram que quando o FBRM foi aplicado ao processo de cristalização, foi possível produzir cristais maiores e com distribuição de tamanho mais estreita. O monitoramento online do tamanho de partícula realizado por sonda FBRM no processo de cristalização ajudou a indicar a qualidade do cristal e, assim, melhorar o controle dos processos de cristalização.

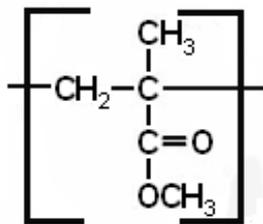
A pesquisa realizada por Al Nasser e colaboradores em 2011 teve como objetivo a compreensão do comportamento da aglomeração de carbonato de cálcio e da incrustação na presença e ausência do sistema eletrônico de anti-incrustação (EAF). Os pesquisadores utilizaram a técnica de monitoramento in situ, FBRM, para obter dados em tempo real da deposição de carbonato de cálcio em uma superfície. Os cristais de carbonato de cálcio foram obtidos por processos padrão de precipitação e aglomeração. A formação e deposição desses cristais foram monitoradas. O trabalho experimental foi concebido para compreender o efeito do EAF sobre a precipitação, a aglomeração e o dimensionamento do carbonato de cálcio na concentração dada de íon cálcio e na temperatura da solução. Os autores concluíram que a presença do EAF diminui a taxa de incrustação.

Para avaliação e acompanhamento desse trabalho foram escolhidos polímeros extensivamente estudados na literatura e que pudessem ser facilmente caracterizados na mistura. Considerando que esse trabalho de dissertação envolve a preparação de misturas NR/PMMA e NBR/PMMA. Adiante será feita uma breve descrição sobre esses polímeros.

## **2.5 Polimetacrilato de metila (PMMA)**

O polimetacrilato de metila (PMMA) foi produzido industrialmente pela primeira vez em 1927 por Röhm e Haas na Alemanha. O polímero acrílico foi vendido como uma solução do polímero em solvente orgânico, denominado Acryloid e Plexigum, sendo utilizado principalmente em formulações de tintas (MILES, BRISTON, 1975).

O PMMA é completamente amorfo, mas apresenta uma resistência elevada e estabilidade dimensional, devido às cadeias poliméricas rígidas ( $T_g = 105^\circ\text{C}$ ) (ELIAS, 1993; ODIAN, 2004). O PMMA é solúvel na maioria das cetonas, dos ésteres, dos hidrocarbonetos clorados e aromáticos, podendo inchar em contato com o éter. O material resiste ao ataque de ácidos diluídos e de soluções aquosas de sais inorgânicos, possui uma boa propriedade térmica, amolece entre  $70\text{-}120^\circ\text{C}$ , dependendo das condições do ensaio, da massa molar e da presença de plastificantes (POLI, 1978; MILES, BRISTON, 1975) O PMMA é polar e possui uma alta resistência à corrente elétrica, ou seja, possui alta constante dielétrica e um alto fator de potência (POLI, 1978). É o material mais importante do grupo dos termoplásticos acrílicos (ANTÓNIO, 2007; ELIAS, 1993), tendo como mero a estrutura apresentada na Figura 16.



**Figura 16:** Mero do PMMA

Segundo Odian, 2004, o PMMA é aproximadamente 70-75% sindiotático, por outra forma, suas cadeias apresentam grupos assimétricos espaçados regularmente e arranjados com configuração alternada. A ligação dos grupos metila e metacrilato à cadeia principal, segundo uma estrutura sindiotática (alternante), geram bloqueios espaciais consideráveis na macromolécula, o que torna o polímero relativamente mais rígido e mais resistente. Este material, dependendo de suas características para utilização, pode ser obtido a partir dos processos de polimerização em solução, suspensão e emulsão.

Amplamente utilizado em diversos setores, o PMMA é um termoplástico de grande interesse devido as suas propriedades, destacando-se a excelente transparência e baixa densidade o que torna esse polímero uma matéria-prima para resinas de revestimento de superfície, plásticos, resinas de troca iônica, prótese dentária. Utiliza-se ainda em substituição ao vidro em aviões e barcos. A característica ótica apresentada pelo material possibilita o seu uso em lentes de contato (rígida ou flexível), lentes para automóveis, lentes para óculos de proteção, painéis para anúncios de publicidade, iluminação interior e exterior, estruturas arquitetônicas, banheiras e sanitários, fibras ópticas para transmissão de luz, próteses e materiais restauradores odontológicos, e diversos utensílios domésticos. O PMMA é conhecido comercialmente como: Perspex, Lucite e Plexiglas. (ANTÔNIO, 2007; ODIAN, 2004; POH, 1984).

Apesar de suas diversas propriedades, o PMMA é um polímero muito quebradiço cuja deformação é acompanhada pela formação de microfissuras, crazes, que são trincas unidas por fibrilas, assim os aditivos são necessários para as suas numerosas aplicações. (DAS, GANGOPADHYAV, 1992; DOMPAS, GROENINCKX, 1994). Segundo Dompas e Groeninckx, 1994, a fragilidade do material motivou a obtenção de novos materiais a partir do PMMA na tentativa de alcançar materiais com melhores propriedades físicas e mecânicas que fossem economicamente viáveis, dentre elas a mistura de PMMA com elastômeros. A fase elastomérica neste tipo de mistura torna o material tenacificado e a deformação passa a ocorrer por cavitação seguida de cisalhamento. (DOMPAS, GROENINCKX, 1994).

## 2.6 Borracha Natural

A borracha natural é um material sólido obtido pela coagulação de látex de determinados vegetais, sendo o principal a *Hevea Brasiliensis* popularmente conhecida como seringueira (KUSH, 1994). Embora existam cerca de 20.000 espécies que expulsam látex por uma incisão na casca, somente algumas produzem a quantidade com a qualidade suficiente para exploração em bases econômicas. A borracha natural (NR) oriunda da *Hevea Brasiliensis* é única industrialmente importante devido às suas propriedades abrangentes sem igual, tais como: alta resistência à tração e ao rasgo, excelente resistência ao crescimento de rachaduras e baixa histerese, resiliência, elasticidade, flexibilidade, resistência à abrasão, ao impacto e à corrosão, fácil adesão a tecidos e aço e impermeabilidade, propriedades isolantes

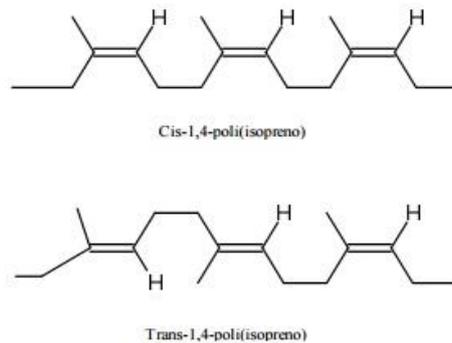
de eletricidade, impermeabilidade a líquidos e gases, capacidade de dispersar calor e maleabilidade a baixas temperaturas (TANAKA, 2001).

O látex é obtido através da realização de cortes transversais na casca do caule, na direção de cima para baixo, com sulcos não muito profundos, conforme ilustra a Figura 17 (BERTHELOT, PERUCH, LECOMTE, 2016; LEWINSOHN, 1991). O látex extraído definido como um sistema citoplasmático coloidal branco que contém partículas de borracha, partículas que não são borracha, soro citoplasmático, organelas, proteínas e lipídios (LANGE, 2015; D'AUZAC, JACOB, CHRESTIN, 1989).



**Figura 17:** Extração do látex através do método de sangria da *Hevea Brasilienses*

O polímero da borracha natural tem configuração química muito regular, composto por cadeias cis-1,4-poliisopreno, Figura 18, o que permite o empacotamento de cadeias poliméricas (KUSH, 1994). O cis-1,4-poli-isopreno cristaliza muito lentamente à temperatura ambiente e, assim, existe normalmente como um polímero amorfo caracterizado por baixa dureza e resistência à tração. As cadeias interagem entre si e, devido ao empacotamento das cadeias, o polímero apresenta propriedades elastoméricas. Em contrapartida, o trans-1,4-poliisopreno possui uma temperatura de fusão de aproximadamente 60 °C e cristaliza rapidamente à temperatura ambiente. Dessa maneira, o trans-1,4-poliisopreno, Figura 18, comporta-se como um polímero semicristalino uma menor flexibilidade quando comparado ao cis-1,4-poliisopreno. O trans-1,4-poliisopreno vulcanizado também apresenta propriedades mecânicas dinâmicas robustas e excelentes, incluindo longa vida à fadiga e boa resistência à abrasão, e tem sido utilizado como matéria-prima para bolas de golfe, suprimentos dentais e isolamento para cabo submarino e fio elétrico (TSUJIMOTO, 2014).

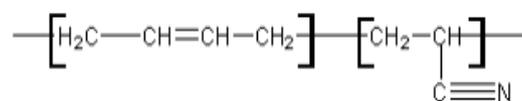


**Figura 18:** Estrutura do polímero

## 2.7 Borracha Nitrílica

A borracha nitrílica é um elastômero sintético, um copolímero formado por butadieno e acrilonitrila (PASSADOR, 2006). A primeira vez que surgiu uma referência à borracha nitrílica, foi em 1931, em um documento relativo a uma patente francesa que abrange a polimerização do butadieno e da acrilonitrila (MORTON, 1989). A produção de NBR em escala industrial começou em 1934 na cidade alemã de Leverkusen (HOFMANN, 1988). A obtenção desses elastômeros se dá através da copolimerização em emulsão dos monômeros acrilonitrila e 1,3 butadieno, formando copolímeros elastoméricos estatísticos. O polímero é produzido sob a forma de látex, coagulado com a adição de certos aditivos, como o cloreto de cálcio ou o sulfato de alumínio, para obter a formação de grânulos de borracha, que após a secagem são prensados para formar os fardos. A polimerização ocorre via radicais livres e pode ser alcançada a quente ou a frio (OLIVEIRA, 2001).

No processo a quente utiliza-se a faixa de temperatura situada entre 30 e 40 °C. Os polímeros produzidos por esse processo são altamente ramificados, e apresentam melhores propriedades de adesão, flexibilidade e deformação permanente por compressão. No processo a frio, a variação da temperatura de polimerização fica entre 5 e 15 °C e os polímeros obtidos são mais lineares em relação ao processo a quente, apresentam melhores características físicas e são mais facilmente processáveis. (MORRILL, 1981; ROCHA, 2007). A Figura 19 representa a estrutura básica deste copolímero (OLIVEIRA, 2001).



**Figura 19:** Estrutura básica do copolímero de butadieno e acrilonitrila (OLIVEIRA, 2001)

A razão quantitativa de butadieno/acrilonitrila, presente na NBR, é relevante para as propriedades finais desse copolímero. Existem diversos tipos ou grades de borracha nitrílica de acordo com o teor de acrilonitrila, que variam de 17% a 51%. Os grades com teores de acrilonitrila intermediários correspondem a 28, 33, 39 e 45%, sendo este último o grau máximo que justifica economicamente a comercialização de NBR. As borrachas nitrílicas,

com teores superiores a 45% são utilizadas na fabricação de artefatos, os quais trabalham sob condições extremas de resistência a óleos e a temperatura. O grade correspondente a 33% de acrilonitrila combinada é o mais comercializado (LIMA, 2010; VARGHESE, et al., 1995; MORRILL, 1981).

A borracha nitrílica (NBR) ao longo dos anos tem sido amplamente utilizada na indústria. A NBR tem grande potencial na indústria de vedações devido ao seu baixo custo, e características como baixa taxa de abrasão, boa processabilidade e excelente resistência a óleos, combustíveis e graxas (YASIN, 2002). Contudo, a resistência ao envelhecimento que a NBR apresenta é sensível aos fatores ambientais, tal sensibilidade é motivada pela instauração do butadieno presente na sua estrutura. Ambientes que podem ser caracterizados por uma elevada temperatura e umidade, luz forte, baixa temperatura ou uma carga mecânica, pode ter um efeito considerável na durabilidade da borracha. Em um meio contendo oxigênio, a dureza, a morfologia e as propriedades mecânicas da NBR podem ser afetadas pela oxidação (LIU, et al, 2016).

A razão quantitativa de butadieno/acrilonitrila, presente na NBR, é relevante para as propriedades finais desse copolímero. Entretanto, existem outros fatores também são responsáveis pelos diversos tipos de borracha encontrados no mercado, por exemplo, presença de ramificações, a incorporação de estabilizantes, a massa molar média e a distribuição de massa molecular (BHOWMICK, 1978).

No campo industrial a NBR é utilizada em coberturas de rolos, mangueiras hidráulicas, correias transportadoras, rolos de impressão, empacotadores de campo de óleo, e em elementos de vedação como as gaxetas e juntas. A NBR também é utilizada em misturas com outros elastômeros e termoplásticos, para aumentar a resistência a óleos dos compostos (ALMEIDA, 2003).

### **3 OBJETIVO**

Desenvolver uma metodologia para monitorar em tempo real a preparação das misturas, NR/PMMA e NBR/PMMA, realizada através da polimerização *in situ* do monômero metacrilato de metila, utilizando uma sonda óptica de Medição com Feixe de Refletância Focalizado (FBRM)

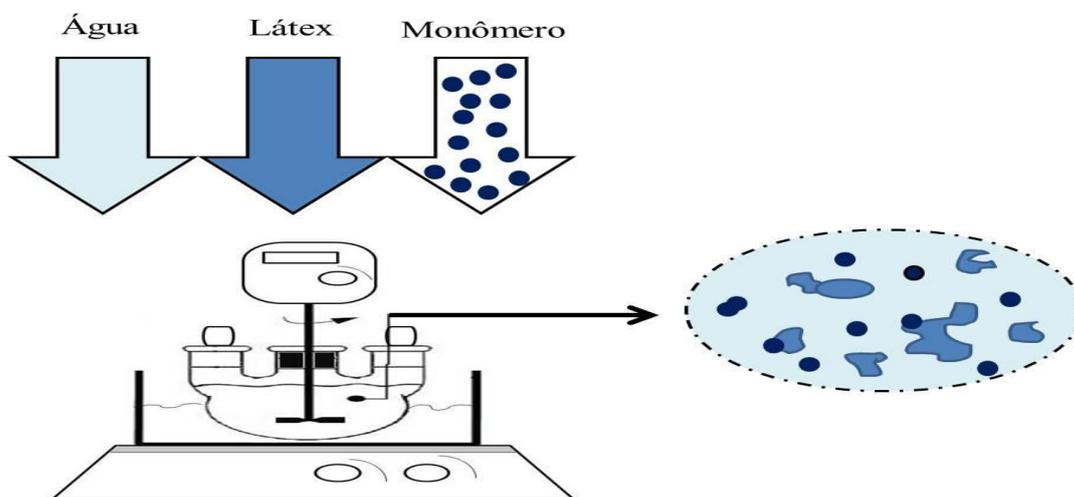
#### **3.1 Objetivos Específicos**

Explorar os fatores que controlam esse processo, tais como: (a) transferência de massa do monômero MMA para dentro da gota de látex; (b) formação e estabilidade das micelas de látex; (c) investigar efeito da temperatura e da agitação no processo de polimerização *in situ* dentro da gota de látex; (d) efeito da polaridade de borracha no processo de polimerização.

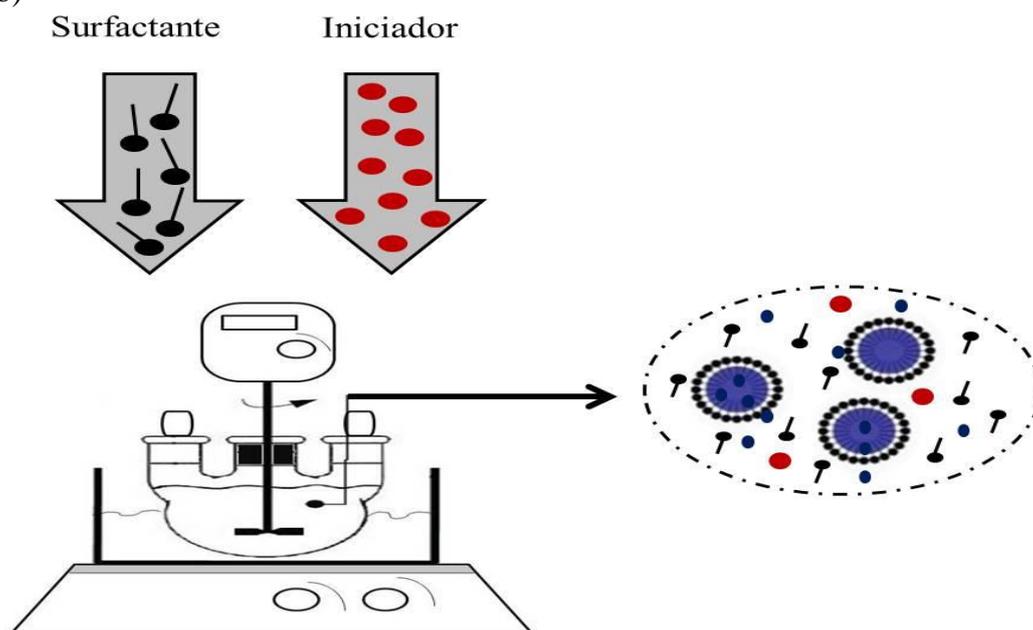
#### 4 HIPÓTESE CIENTÍFICA

A hipótese científica deste trabalho parte do pressuposto que o monômero metacrilato de metila, ao ser adicionado no meio reacional, irá migrar para dentro das partículas de látex da NBR ou NR, Figura 20a. Estando esse sistema formado e estabilizado com o surfactante Lauril Sulfato de Sódio, supõe-se que o iniciador, peróxido de benzoíla (por se lipofílico) migrará para dentro da gota presente no látex, emulsificada, onde se encontra o monômero, Figura 20b. Se submetermos esse sistema a temperatura de decomposição do iniciador, a reação de polimerização do monômero metacrilato de metila ocorrerá dentro das partículas de látex da NBR ou NR, dando assim origem a mistura NBR/PMMA e/ou NR/PMMA, conforme ilustrado na Figura 20c.

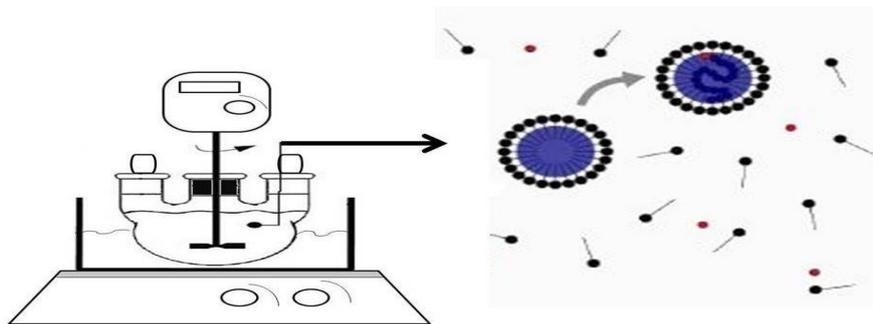
(a)



(b)



(c)



**Figura 20:** Esquema proposto da polimerização do monômero metacrilato de metila dentro das partículas de látex da NBR e NR para a produção das misturas NBR/PMMA e NR/PMMA

## 5 MATERIAIS E MÉTODOS

### 5.1 Materiais

Os produtos químicos utilizados na realização deste trabalho estão relacionados abaixo:

- Metacrilato de metila, com pureza superior a 99,60% (Norma ASTM D5135), produzido e fornecido pela VETEC;
- Látex NBR 615, com teor de acrilonitrila de 33%, fornecido pela NITRIFLEX;
- Látex de NR, fornecido pela NITRIFLEX
- Peróxido de Benzoíla BPO, grau de pureza 95%, fornecido pela VETEC Química Fina Ltda;
- Lauril Sulfato de Sódio Ultra Puro  $C_{12}H_{25}NaO_4S$ , produzido e fornecido pela VETEC Química Fina Ltda;
- Sulfato de alumínio  $Al_2(SO_4)_3(14-18)H_2O$ , produzido e fornecido pela VETEC Química Fina Ltda;
- Metil etil cetona (MEK)  $CH_3COCH_2CH_3$ , produzido e fornecido pela Indústria e Comércio de Produtos Químicos Ltda (ISO FAR);
- Álcool Metílico, grau de pureza P.A., fornecido pela VETEC Química Fina Ltda, Rio de Janeiro, RJ, usado como recebido.

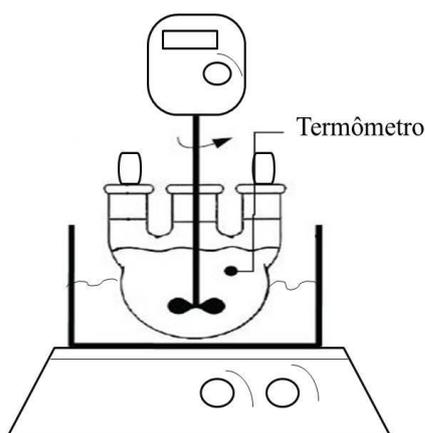
Além das vidrarias e aparatos básicos utilizados em laboratórios de pesquisa, foram utilizados também os seguintes aparelhos:

- Balança Mettler AE 50, sensibilidade de 0,0001g;
- Estufa;
- Agitador mecânico RW 20 Janke ,Kunkell, IKA labortechnik;
- Monitorador de partículas ParticleTrack E25;
- Espectrômetro a vácuo FT-IR VERTEX 70;
- Reômetro RheoStress1;
- Microscópio eletrônico de varredura Quanta 200 FEI.

## 5.2 Métodos

### 5.2.1 Reação de Polimerização *in situ*

Em um reator de 2000 mL, Figura 21, foram adicionados respectivamente, 900 mL de água destilada, 30 mL de látex NR ou de NBR (a variação é decorrente do TPE produzido) e 13 mL do monômero metacrilato de metila, sob agitação constante de 400 rpm a uma temperatura de 25 °C. Após 15 minutos de agitação foi adicionada uma solução, previamente preparada, contendo 30 mL de água destilada, 0,896 g de emulsificante lauril sulfato de sódio (LSS) e 0,289 g de iniciador peróxido de benzoíla (BPO). O reator foi mantido sob agitação constante por 30 minutos. Transcorrido esse tempo a temperatura do sistema foi elevada para 80 °C. Após atingir 80 °C foram adicionados 40 mL de uma solução 10 % (v/v) de sulfato de alumínio para a coagulação da borracha. Após a coagulação, o sistema permaneceu reagindo por mais 5 horas, para garantir a completa polimerização do monômero e para a reticulação total da borracha. Ao final da reação, as partículas de NR/PMMA ou NBR/PMMA obtidas foram filtradas em funil de Büchner, lavadas com água destilada e com metanol, para remoção do monômero residual e secas à temperatura ambiente.



**Figura 21:** Esquema do reator de polimerização

### 5.2.2 Teste de Inchamento

Para avaliar a afinidade das borrachas, NR e NBR, com o monômero MMA foi realizado um teste de inchamento. Primeiramente, 10mL de borracha natural e/ou 10mL de borracha nitrílica foram coaguladas e secas, a temperatura ambiente, Tabela 5. Após secagem foram retiradas aproximadamente 1,3g de cada borracha para os respectivos testes. As borrachas foram colocados em um becker contendo solução aquosa do monômero (10mL de MMA com 300mL de água). Para avaliar a dinâmica de inchamento as borrachas foram pesadas em intervalos de dois minutos em um total de 60min de experimento.

**Tabela 5:** Dados referentes a coagulação das borrachas

<b>Borracha</b>	<b>Volume do Látex (mL)</b>	<b>Massa do Látex (g)</b>	<b>Massa de Borracha Seca (g)<sup>1</sup></b>	<b>Porcentagem de Borracha Presente no Látex</b>	<b>Massa usada no Teste de Inchamento (g)</b>
NR	10	11,1234	7,7143	69,35%	1,2834
NBR	10	13,2069	7,0618	53,47%	1,3442

<sup>1</sup> massa de borracha após a coagulação.

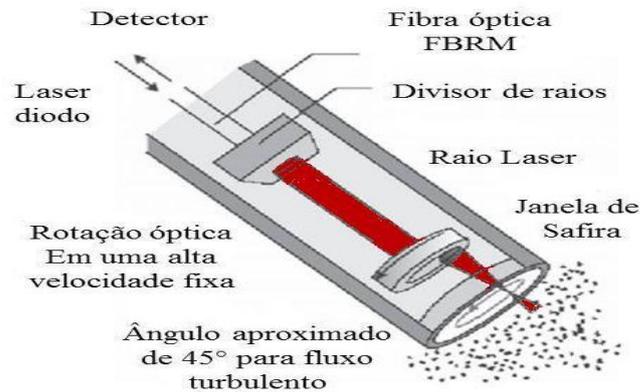
### 5.2.3 Ensaio de Medição com Feixe de Refletância Focalizado

O ParticleTrack E25, Figura 22, é um equipamento que detém a tecnologia de Medição com Feixe de Refletância Focalizado (FBRM). Para a realização do experimento o instrumento, com base sonda, foi inserido diretamente na solução dentro do reator para acompanhar a alteração no tamanho das partículas, antes e durante a reação, em tempo real. Esse equipamento permite medir partículas e gotículas com range de 0,5 a 2000 $\mu$ m. Nessa medição um sistema óptico rotativo na ponta da sonda desvia o laser como mostrado na Figura 23. Através de um conjunto de lentes, o feixe de laser é lançado no tubo do sensor e alcança um formato mais concentrado na janela de safira. As lentes giram em uma velocidade fixa, geralmente 2m/s, e o feixe gerado examina as partículas conforme elas fluem pela janela (METTLER TOLEDO, 2016).

O feixe de laser faz a varredura por todo o sistema de partículas, ao mesmo tempo as partículas refletem a luz do laser no detector. Esses pulsos distintos de luz retrodispersa são detectados e contados. A duração de cada pulso é multiplicada pela velocidade da varredura tornando o cálculo do comprimento da corda possível (METTLER TOLEDO, 2016).



**Figura 22:** ParticleTrack E25 da Mettler Toledo

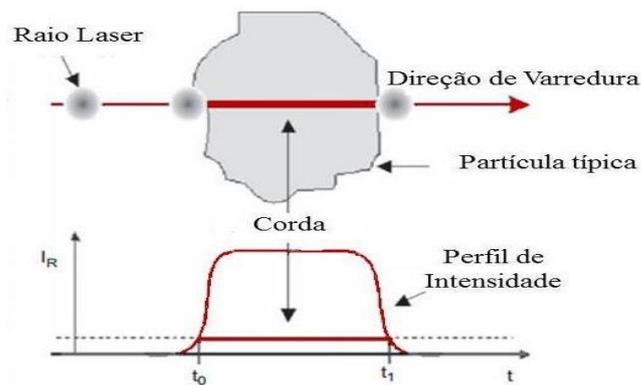


**Figura 23:** A técnica de sonda do método de reflectância do feixe focalizado (FBRM) (Mettler-Toledo Autochem, Inc.)

O comprimento da corda, Figura 24, é definido como uma medição fundamental da partícula relacionada ao tamanho da partícula. Milhares de partículas são contadas e medidas a cada segundo, permitindo que um comprimento de corda preciso e altamente sensível seja informado em tempo real (METTLER TOLEDO, 2016).

Quando a sonda é inserida num sistema de gotículas ou partículas, o laser emitido é refletido e as superfícies das partículas são escaneadas, como mostrado na Figura 24.

A alteração das condições operacionais e o monitoramento das partículas conforme sua existência natural no processo, permite uma melhor compreensão, otimização e controle dos sistemas de partículas.



**Figura 24:** Medição de um comprimento de corda de partícula usando a técnica FBRM (Mettler-Toledo Autochem, Inc.)

#### 5.2.4 Espectroscopia na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier

Para avaliar a ocorrência da reação de polimerização do metacrilato de metila, foram realizadas análises de caracterização qualitativa das misturas de NBR/PMMA e NR/PMMA por espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier.

#### 5.2.5 Ensaio de Reologia

A reação de polimerização, realizada em reator de batelada, foi monitorada através da análise reológica da emulsão. Foram realizados ensaios de fluxo das amostras de NR/PMMA e NBR/PMMA para o acompanhamento da evolução da reação de polimerização *in situ*. Foram coletadas alíquotas do reator de polimerização em diferentes tempos de reação, como pode ser observado na Tabela 6. Essas alíquotas foram submetidas à análise reológica em um reômetro modelo RheoStress1, com geometria do tipo couette. As condições utilizadas para realização do ensaio foram: tensão de 0 a 1000 Pa, e temperatura de 25°C.

**Tabela 6:** Posições de coleta das alíquotas da mistura NBR/PMMA

Ponto de Coleta	Sistema Reacional	Tempos de Coleta
A	Água + Látex	Alíquota foi retirada após a adição do látex
B	Água + Látex	Alíquota foi retirada antes da adição do MMA
C	Água + Látex + MMA	Alíquota foi retirada antes da adição do BPO+LSS
D	Água + Látex + MMA + BPO + LSS	Alíquota foi retirada antes do início do aquecimento
1	Água + Látex + MMA + BPO + LSS	Alíquota foi retirada com a temperatura em 65°C
2	Água + Látex + MMA + BPO + LSS	Alíquota foi retirada com a temperatura constante de 80°C
3	Água + Látex + MMA + BPO + LSS	Alíquota foi retirada após 30 min com a temperatura constante de 80°C
4	Água + Látex + MMA + BPO + LSS	Alíquota foi retirada após 1h com a temperatura constante de 80°C
5	Água + Látex + MMA + BPO + LSS	Alíquota foi retirada após 2h com a temperatura constante de 80°C

#### 5.2.6 Microscopia Eletrônica de Varredura

As análises das morfologias das misturas NR/PMMA e NBR/PMMA foram realizadas utilizando um microscópio eletrônico de varredura Quanta 200 FEI, operando no

modo de detecção de elétrons secundários, com aceleração de 20 keV. As amostras foram submetidas a um pré-tratamento por recobrimento com aproximadamente 300 Å de ouro (sistema de recobrimento Jeol JFC 1500).

As amostras foram previamente tratadas através da extração com Soxhlet utilizando solvente seletivo para extração da fase polimetacrilato de metila (PMMA), a metiletilcetona (MEK).

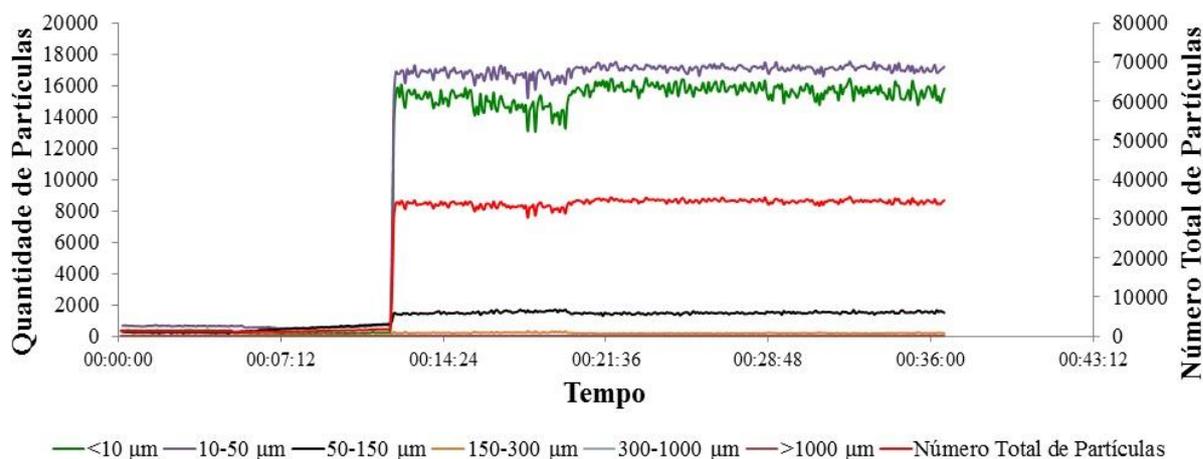
## 6 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 6.1 Ensaios de Medição com Feixe de Refletância Focalizado

#### 6.1.1 Estudo da estabilização do Látex de NR por ensaio de Medição – FBRM

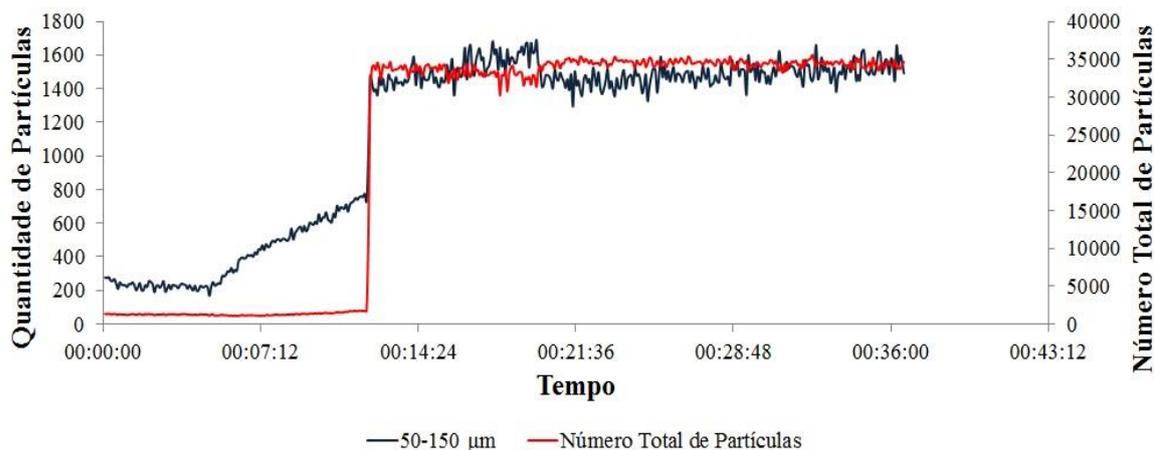
A primeira etapa desse trabalho consistiu em avaliar a estabilização das gotas de látex de borracha natural mediante a uma agitação de 400 rpm, pois durante a reação, a conservação das gotas será fundamental para migração do monômero para dentro das micelas, conforme proposto por Caetano (2012). Para isso, foi investigada a estabilidade do látex puro em água. Nesse experimento, 30 mL de látex de NR foram adicionados em um reator de batelada contendo 900 mL de água, agitado a 400 rpm, sob temperatura constante de 25°C. A presença das gotas de látex, dispersas em água, foi monitorada com a sonda ótica de FBRM. O resultado desse monitoramento é mostrado na Figura 25.

Sob essas condições de processo, foi possível observar a predominância de partículas de tamanho na faixa menores do que 10  $\mu\text{m}$  e 10-50  $\mu\text{m}$ . Observou-se que as partículas formadas se mantiveram estáveis não alterando seu tamanho em todo o experimento (cerca de 20 minutos), sugerindo uma boa estabilização do látex nessas condições de processo.



**Figura 25:** Monitoramento do tamanho das gotas de látex de Borracha Natural

A presença das gotas na faixa de tamanho de 50 -150  $\mu\text{m}$ , que não foram observadas na Figura 25, podem ser visualizadas na Figura 26 (ampliação da escala). O número de partículas (gotas), nessa faixa de tamanho, presentes no látex de NR puro é de cerca de 1500 partículas, número bem inferior ao número de partículas nas faixas menores do que 10  $\mu\text{m}$  e de 10-50  $\mu\text{m}$  (17 mil), sugerindo que as partículas desse tamanho são estáveis, assim como nas faixas menores como pode ser observado na Figura 25.



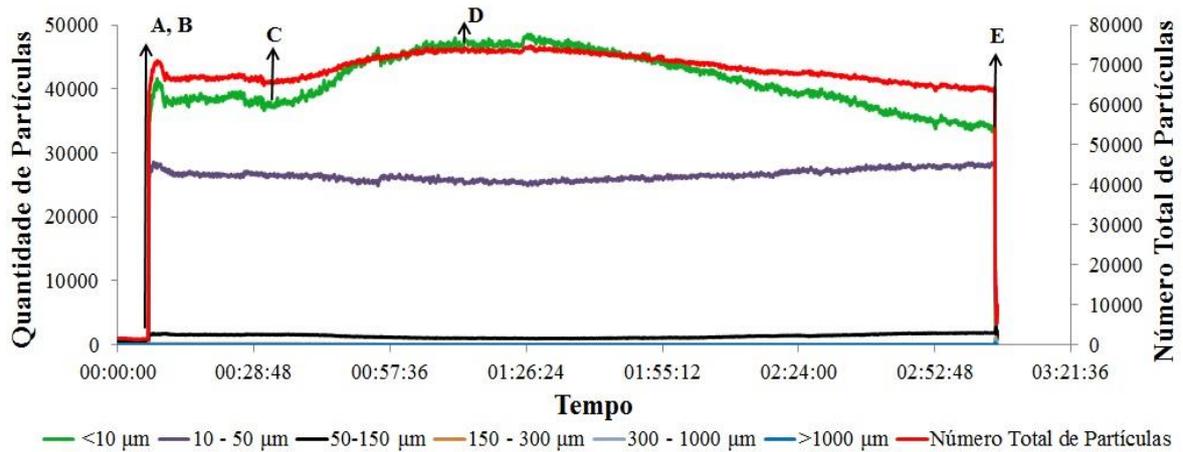
**Figura 26:** Monitoramento do tamanho das gotas na faixa de 50 -150 µm e do número total de partículas presentes no látex de Borracha Natural

#### 6.1.2 Monitoramento da formação das gotas e da reação de polimerização in situ do MMA: preparação da mistura NR/PMMA

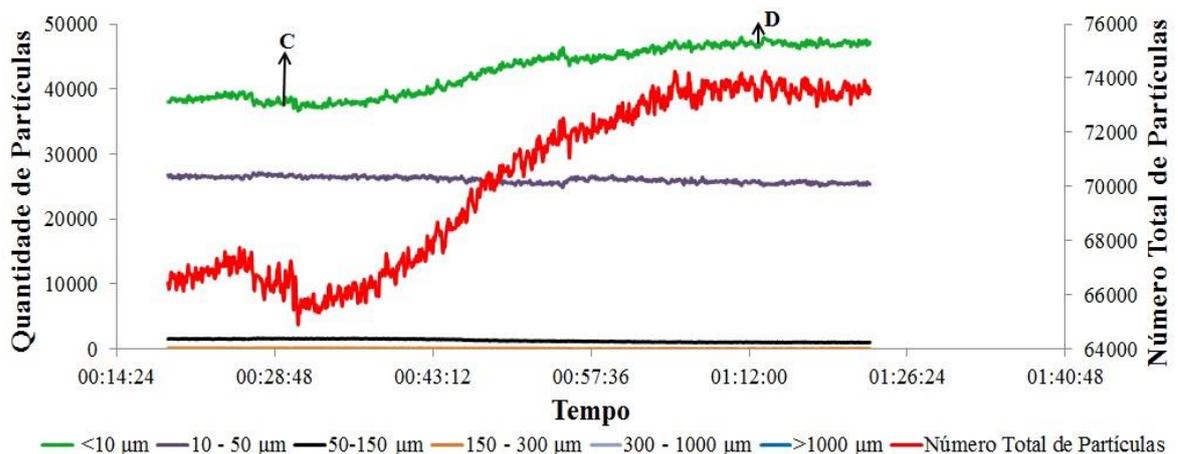
Os experimentos que se seguem foram realizados seguindo a metodologia experimental descrita no tópico 5.2.1. A Figura 27 mostra o resultado do monitoramento feito pela sonda durante todo o processo de preparação da mistura. Analisando as curvas apresentadas na Figura 27, observa-se que nos primeiros 10 minutos de processo, tem-se somente água sob agitação constante no reator, logo nenhuma partícula foi observada. Nesse instante o látex de NR foi adicionado no reator juntamente com o monômero MMA.

Os pontos A e B sinalizados na Figura 27 indicam o momento da adição do látex de NR e monômero MMA, respectivamente. A observação da predominância das partículas (gotas) menores que 10 µm, cerca de 40 mil gotas, formadas no meio após a adição do látex de NR e do MMA, entre os pontos A e C é evidente, juntamente com a quantidade de partículas na faixa de 10-50 µm que totalizam, aproximadamente, 30 mil gotas das cerca de 70 mil gotas totais formadas (curva em vermelho). Comparando os resultados obtidos na Figura 27 com os obtidos na Figura 25 (látex puro), observa-se um aumento considerável na quantidade total de gotas formadas na faixa de tamanho <10µm (aumento de 16 mil para 40 mil) e na faixa 10-50 µm (aumento de 18 mil para 28 mil aproximadamente). Esse aumento pode ser atribuído à presença do monômero metacrilato de metila.

Após a adição do látex de NR e do MMA, o sistema foi mantido sob agitação constante de 400 rpm e, transcorridos 15 minutos, foi adicionado lauril sulfato de sódio (LSS) e o iniciador peróxido de benzoíla (BPO), cuja adição é indicada pelo ponto C, conforme mostrado na Figura 27. Observa-se que a após a adição de lauril sulfato de sódio a quantidade de gotas de tamanho <10 µm aumenta de 40 mil para 45 mil, aproximadamente. Esse aumento pode ser observado mais detalhadamente na Figura 28 (detalhe da Figura 27).



**Figura 27:** FBRM do sistema de NR/PMMA. (A) Adição de Látex; (B) Adição de Monômero; (C) Adição da solução de BPO e LSS; (D) Início do Aquecimento; (E) Adição do Coagulante



**Figura 28:** FBRM do sistema de NR/PMMA no intervalo C a D. (C) Adição da solução de BPO e LSS; (D) Início do Aquecimento

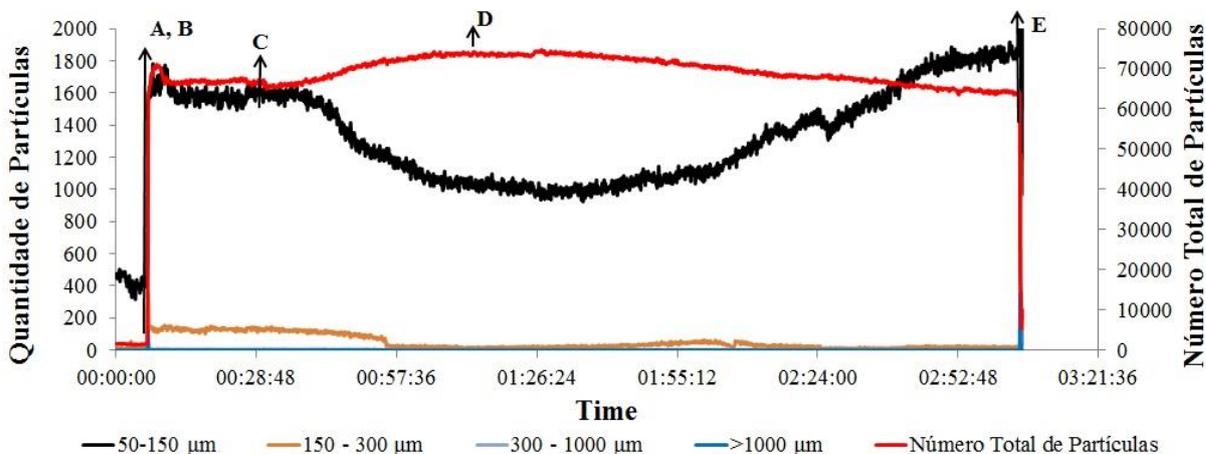
Outro aspecto interessante revelado nesse experimento consiste no fato do número total de gotas formadas (curva vermelha) também ter aumentado aproximadamente de 66 mil para 73 mil, após a adição do lauril sulfato de sódio, esse aumento indica a formação de novas gotas. Na preparação da mistura NBR/PS, Caetano em 2012 mostrou a importância da adição de lauril sulfato de sódio ao sistema reacional, uma vez que, nessa etapa, ocorria a precipitação prematura (coagulação) do látex. Segundo Caetano em 2012 a precipitação prematura do látex inviabilizava a transferência de massa do estireno para as gotas de látex de NBR (pois não existiam mais), o que resultava na não obtenção da mistura NBR/PS. Sendo assim, a estabilidade do meio reacional pode ser explicada pela formação de novas gotas, uma vez que não ocorreu precipitação, justificando a quantidade de agente emulsificante utilizado no sistema reacional como proposto por Caetano em 2012.

O aumento da quantidade de partículas na faixa de tamanho  $<10 \mu\text{m}$  e de  $10-50 \mu\text{m}$  é acompanhando da diminuição da quantidade de partículas na faixa de  $50-150 \mu\text{m}$ .

Conforme discutido anteriormente, esse resultado sugere que gotas grandes se transformaram em gotas menores com a adição de LSS. O aparecimento de gotas menores é desejável, pois pode favorecer a migração do monômero MMA para dentro das gotas do látex de NR e posteriormente fornecer partículas de TPE menores.

Após a adição do LSS e BPO o sistema permaneceu sob agitação por 30 minutos para possibilitar a migração do BPO para dentro das gotas, local onde ocorrerá a polimerização. Para evitar a decomposição do BPO, durante esses 30 minutos, a temperatura do sistema foi mantida a 25°C. Transcorrido esse tempo a temperatura do sistema foi aumentada para 80°C, ponto D mostrado na Figura 27.

Segundo a literatura o BPO se decompõe em temperaturas acima de 60°C (ANUSAVICE, 1996). A decomposição do BPO e consequente geração de radicais livres dentro das gotas de látex de NR, iniciará a reação de polimerização do monômero metacrilato de metila (MMA). Supõe-se então que o crescimento das cadeias de PMMA promova um aumento no tamanho das gotas emulsionadas formadas no meio reacional. Pelo exposto, é razoável prever que partículas menores irão crescer e se transformar em partículas maiores. Analisando os resultados extraídos no monitoramento realizado pela sonda FBRM, observou-se que entre os pontos D e E, ocorreu uma diminuição na quantidade de partículas na faixa de tamanho <math><10\ \mu\text{m}</math> (de 45 mil para 35 mil – aproximadamente). Houve um aumento na faixa de 10-50  $\mu\text{m}$  (28 mil para 31 mil aproximadamente) e na faixa de tamanho 50-150  $\mu\text{m}$ , como pode ser visualizado na Figura 29 (detalhe da Figura 27). Esse resultado confirma a ocorrência da reação do PMMA.



**Figura 29:** Monitoramento do tamanho das gotas na faixa superior a 50  $\mu\text{m}$  e do número total de partículas presentes no sistema NR/PMMA

Após a adição do coagulante obteve-se uma única partícula referente a mistura de NR/PMMA, Figura 30, a formação de apenas uma partícula pode estar correlacionada a grande quantidade de partículas menores que 50  $\mu\text{m}$ , assim, somada a agitação, essas partículas coalesceram.



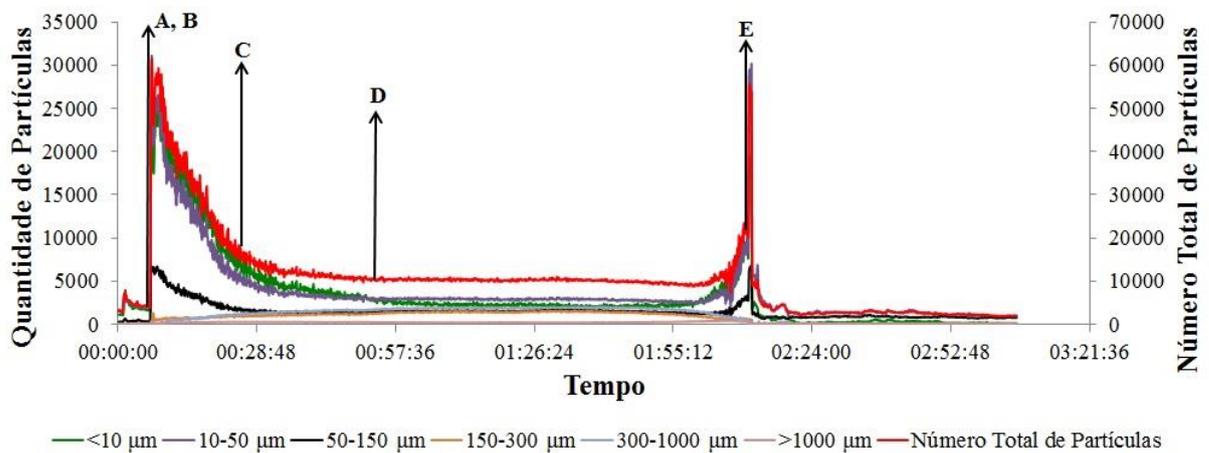
**Figura 30:** Grumo da mistura NR/PMMA

### 6.1.3 Monitoramento do processo de preparação da mistura NBR/PMMA – efeito do tempo de adição dos componentes

Considerando que o látex de NBR é mais estável que o látex de NR. Não foi realizado o estudo da estabilidade pelo monitoramento por FBRM do látex puro.

A Figura 31 mostra o monitoramento de todas as etapas de preparação da mistura NBR/PMMA, realizada pela sonda FBRM.

Inicialmente o reator contém somente água e, após as adições de NBR e MMA, indicadas pela Figura 31 nos pontos A e B respectivamente, a quantidade de partículas aumentam subitamente, cerca de 30 mil, se estabilizando entorno de 10 mil partículas. Esse comportamento foi verificado para partículas menores do que 10  $\mu\text{m}$  e na faixa de 10-50  $\mu\text{m}$ .



**Figura 31:** FBRM do sistema NBR/PMMA. (A) Adição de Látex; (B) Adição de Monômero; (C) Adição da solução de BPO e LSS; (D) Início do Aquecimento; (E) Adição do Coagulante

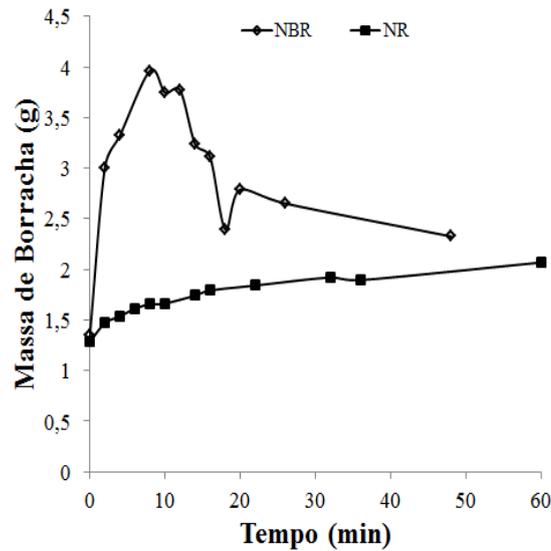
Transcorridos 15 minutos (25 minutos de experimento), foi adicionado o lauril sulfato de sódio e o BPO conforme indicado na Figura 31 pelo ponto C. Diferentemente do observado para mistura com látex NR em que há um aumento do número de partículas menores, nesse sistema a quantidade de partículas em todas as faixas de tamanho e o número total de partículas no meio diminuem. O sistema se estabilizada alcançando uma quantidade

de cerca de 10 mil partículas em solução.

Assim como ocorrido no sistema com NR, após a adição do LSS o sistema permaneceu sob agitação constante de 400 rpm por 30 minutos para possibilitar a migração do BPO para dentro das gotas, local onde ocorrerá a polimerização. Para evitar a decomposição do BPO, durante esses 30 minutos, a temperatura do sistema foi mantida a 25°C. Transcorrido esse tempo a temperatura do sistema foi aumentada para 80°C, ponto D mostrado na Figura 31.

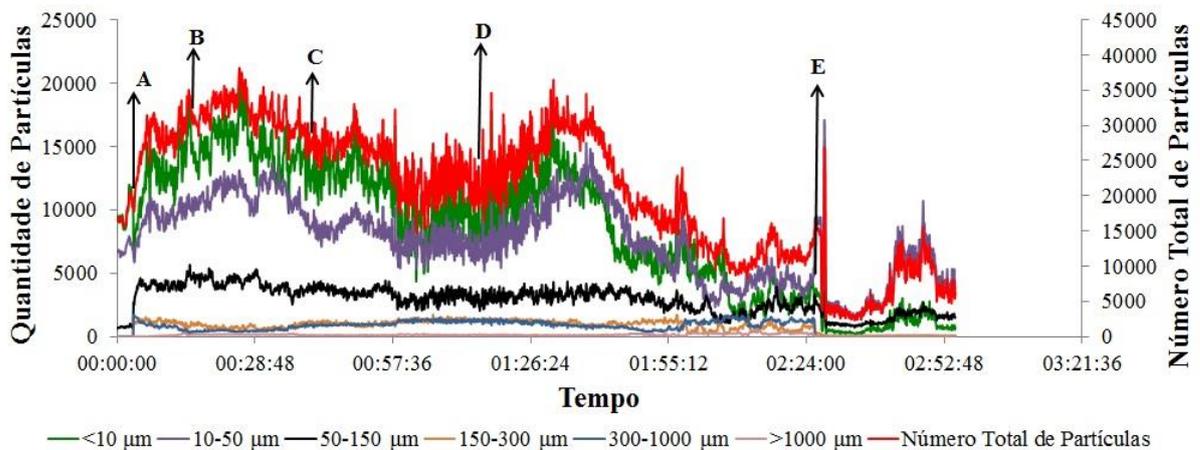
Na Figura 31, observou-se ainda que a adição do látex de NBR juntamente com o monômero MMA resultou numa grande queda no número total de partículas, saindo de aproximadamente 60 mil partículas para cerca de 10 mil. Esse resultado é diferente do observado para mistura com látex NR, Figura 27, em que o número total de partículas não sofreu uma alteração tão significativa, mantendo-se em torno de 60 mil partículas.

Para uma melhor compreensão dos resultados de monitoramento observados, envolvendo os sistemas látex de NBR e de NR, na presença do MMA, foi realizada uma avaliação da cinética de inchamento das borrachas NBR e NR, não reticuladas, na presença do monômero MMA em solução aquosa. O resultado do teste de inchamento é apresentado na Figura 32. Os resultados mostraram que a borracha NBR apresentou um acentuado e rápido inchamento, até aproximadamente 12 minutos, e em seguida, ocorreu sua solubilização, perdendo massa para o meio. Observou-se que em apenas 2 minutos a borracha NBR absorveu cerca de 1,6 g de monômero, chegando a dobrar a sua massa inicial. Enquanto que a NR, em 2 minutos, apresentou um ligeiro aumento de sua massa, de cerca de 0,2 gramas. Analisando a dinâmica de inchamento, verifica-se que o processo de inchamento da borracha nitrilica é mais rápido quando comparado com o da NR. Esse resultado pode ser atribuído a uma maior afinidade da NBR com o monômero MMA, devido a sua característica mais polar. A afinidade do monômero MMA com o látex NBR, faz com que MMA migre para dentro das gotas de látex, resultando numa diminuição do número de partículas menores, provavelmente, devido a formação de gotas de tamanho mais elevado, Figura 32. Como consequência, é possível que os tamanhos das gotas formadas estejam acima de 2000  $\mu\text{m}$  que é a capacidade de detecção do equipamento ParticleTrack E25. Esse resultado pode ser corroborado uma vez que o número total de partículas do sistema diminuiu e tal comportamento não foi observado para o sistema com látex de borracha natural, uma vez que a afinidade entre o látex de NR e o monômero MMA é menor. Nesse caso, as gotas formadas são menores e o sistema apresenta uma estabilidade no número total de partículas.

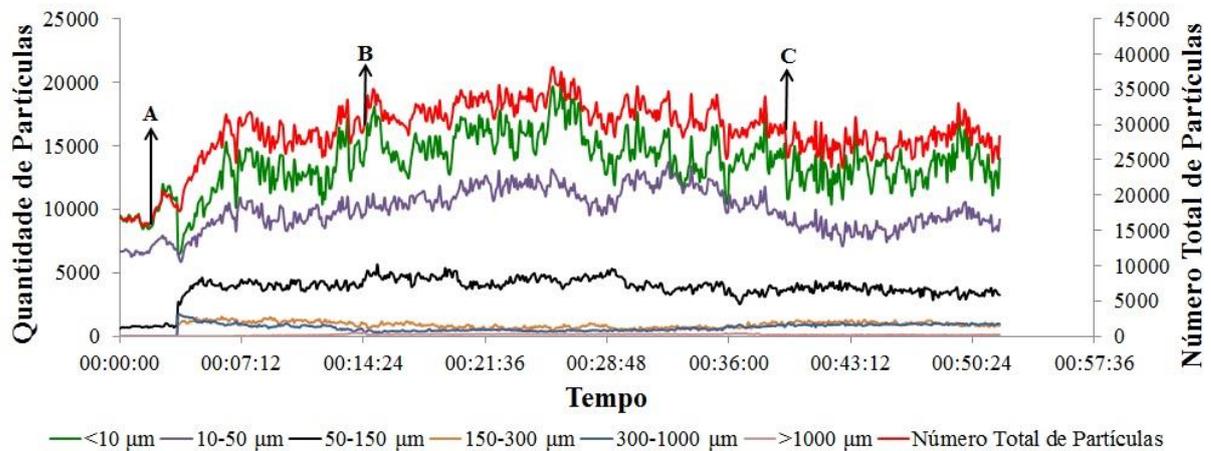


**Figura 32:** Cinética de inchamento das borrachas NBR e NR em monômero MMA

Para compreender e tentar responder o comportamento observado no sistema NBR/MMA, foi investigado o efeito do tempo de adição dos componentes na formação e na estabilização das gotas no meio reacional. Nesta metodologia proposta, primeiramente o látex NBR foi adicionado ao reator (ponto A), permanecendo sob agitação de 400 rpm, por 15 minutos e, em seguida, foi adicionado o monômero MMA (ponto B). O resultado desse monitoramento, Figura 33, é bastante distinto do apresentado na Figura 31. Na figura 34, pode ser observado em detalhe o efeito causado pelo intervalo de tempo entre a adição do Látex de NBR e do MMA no tamanho e no número de partículas durante os primeiros 50 minutos.



**Figura 33:** FBRM do sistema NBR/PMMA. (A) Adição de Látex; (B) Adição de Monômero; (C) Adição da solução de BPO e LSS; (D) Início do Aquecimento; (E) Adição do Coagulante



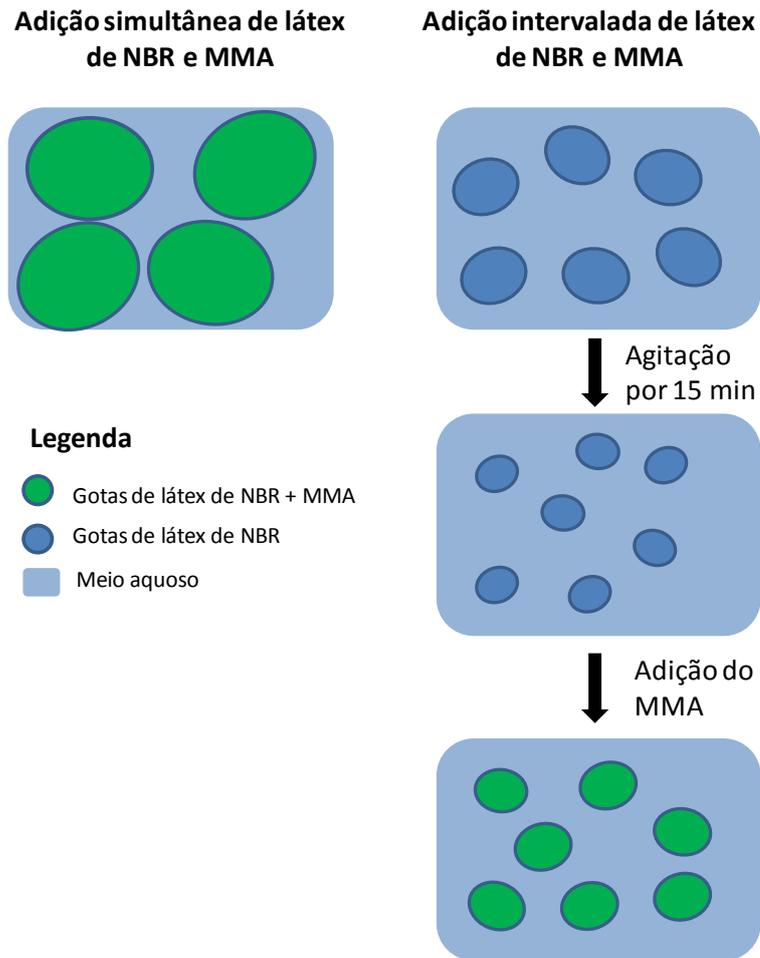
**Figura 34:** FBRM do sistema de NBR/PMMA no intervalo A a C. (A) Adição de Látex; (B) Adição de Monômero; (C) Adição da solução de BPO e LSS

Na Figura 34 é possível observar que, após a adição de látex de NBR, ocorreu um aumento na quantidade de partículas na faixa menor que  $10\mu\text{m}$ , de 10 mil para 15 mil aproximadamente, e na faixa de  $10\text{-}50\mu\text{m}$ , de 6 mil para 10 mil aproximadamente. Entretanto, após a adição de MMA, a quantidade de partículas nas faixas estudadas praticamente não se altera diferentemente do observado com a adição simultânea de látex de NBR e MMA no sistema.

Esse comportamento sugere que o intervalo de tempo entre a adição do látex e a adição do monômero é um tempo suficiente para permitir que as gotas de látex se estabilizem, distribuindo-se em gotas menores em solução, na presença da agitação de 400 rpm. Após a estabilização dessas gotas menores do látex, o monômero é adicionado ao meio e migra para as gotas de látex. Nesse caso, a adição de MMA acontece quando as gotas de látex de NBR já estão estabilizadas. Como consequência, o monômero se distribui de modo mais homogêneo entre as gotas já estabilizadas e menores. Esse efeito evita a formação de gotas maiores, como foi observado na Figura 31.

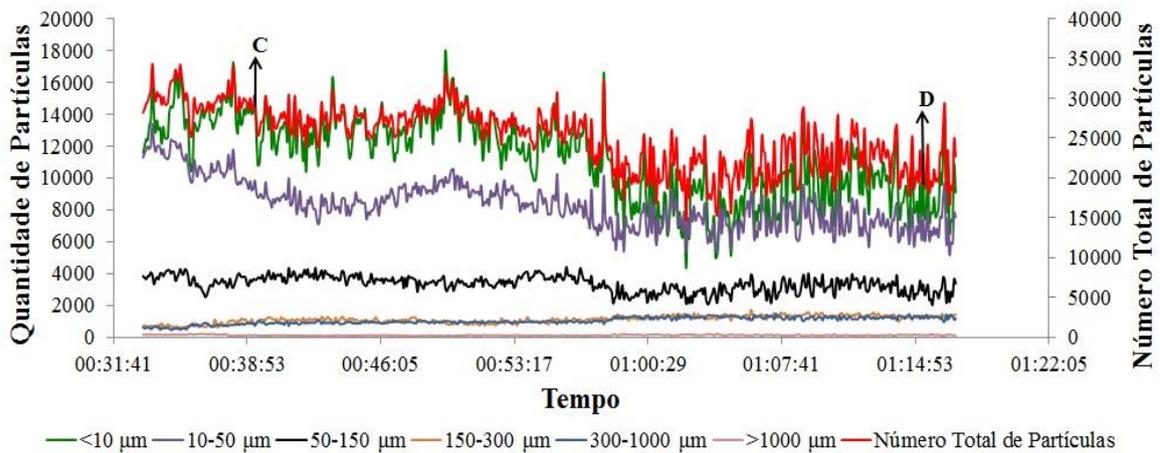
Os resultados observados no monitoramento referente aos experimentos realizados com e sem intervalo entre a adição do látex de NBR e do MMA, indicam que o tempo de adição afeta a formação, o tamanho, a distribuição das gotas e o tamanho dos grumos, como também sua morfologia.

A Figura 35 ilustra de maneira comparativa o efeito da adição simultânea e da adição intervalada de látex de NBR e MMA.



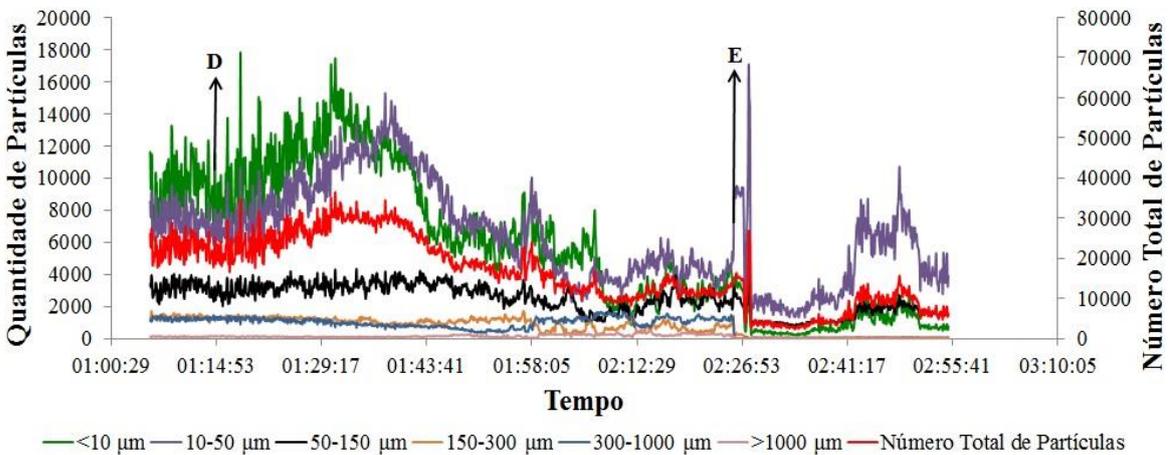
**Figura 35:** Representação da distribuição das gotas nos sistemas com adição simultânea de látex de NBR e MMA e com adição intervalada

Ao término de 40 minutos do experimento, ponto C, foi acrescido à reação uma solução de BPO e LSS. Após o ponto C, Figura 36, houve uma diminuição na quantidade de partículas na faixa de tamanho  $<10\mu\text{m}$  e  $10\text{-}50\mu\text{m}$ , mas nas faixas de  $50\text{-}150\mu\text{m}$ ,  $150\text{-}300\mu\text{m}$  e  $300\text{-}1000\mu\text{m}$  visualizam-se um aumento. Esse comportamento pode ser justificado pela migração do MMA para o interior das gotas de látex.

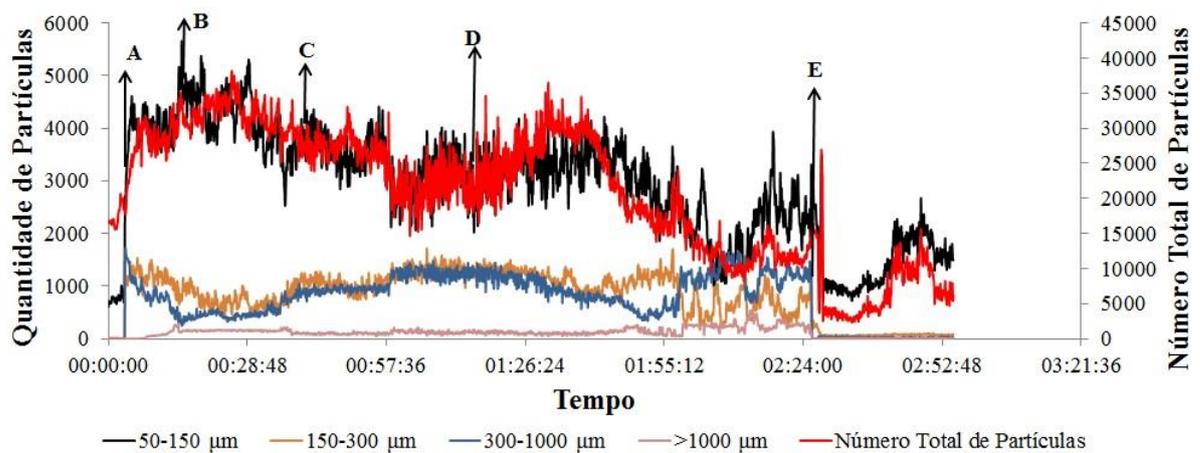


**Figura 36:** FBRM do sistema de NBR/PMMA no intervalo C a D. (C) Adição da solução de BPO e LSS; (D) Início do Aquecimento

Durante a etapa de aquecimento, entre os pontos D e E, Figura 37, ocorre a diminuição na quantidade de partículas na faixa de tamanho  $<10 \mu\text{m}$  e de  $10\text{-}50 \mu\text{m}$ , e um aumento na faixa de  $50\text{-}150 \mu\text{m}$  e  $300\text{-}1000 \mu\text{m}$ , esse comportamento é justificado pelo início da polimerização do monômero metacrilato de metila que se inicia quando o BPO sofre a reação de decomposição em radicais livres, que é acarretada pela elevação de temperatura. O surgimento do PMMA provoca o crescimento das partículas que pode ser visualizado nas faixas superiores a  $50 \mu\text{m}$ , ilustrada na Figura 38.



**Figura 37:** FBRM do sistema de NR/PMMA no intervalo D a E. (D) Início do Aquecimento; (E) Adição do Coagulante



**Figura 38:** Monitoramento do tamanho das gotas nas faixas superiores a 50  $\mu\text{m}$  e do número total de partículas presentes no sistema NBR/PMMA

Após a adição do coagulante, ponto E, foram obtidos grumos da mistura NBR/PMMA, esses foram lavados e secos, Figura 39. Os grumos obtidos foram diferentes da partícula obtida de NR/PMMA, Figura 30, essa diferença é devido à diferença de polaridade dos látex e assim a diferença de tamanho das partículas devido à estabilização do mesmo na solução.



**Figura 39:** Grumos da mistura NBR/PMMA

#### 6.1.4 Monitoramento da influência da agitação

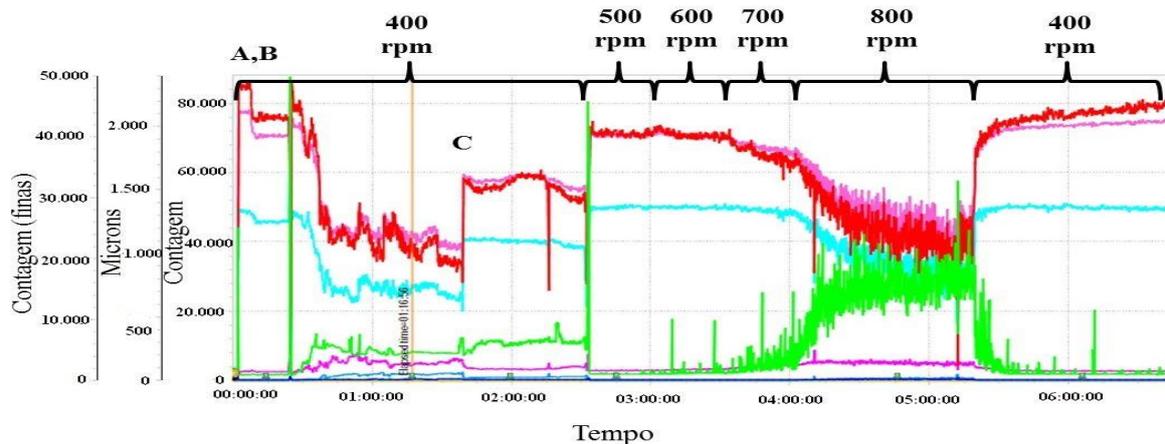
Caetano em 2012 investigou o efeito da agitação da reação na preparação da mistura NBR/PS. Nesse trabalho foram investigadas três velocidades de misturas: 400 rpm (adotada como base nesse trabalho), 450 rpm e 650 rpm. Os resultados obtidos nesse trabalho mostraram que a estabilidade da emulsão, bem como a quantidade de poliestireno presente na mistura é afetada pela velocidade de agitação.

Para entender o efeito da agitação na formação das gotas e na estabilidade do sistema, optou-se em realizar um experimento dinâmico variando a velocidade de agitação dentro do

mesmo experimento. O monitoramento desse experimento foi feito pela sonda FBRM e o resultado é apresentado na Figura 40.

Inicialmente foram adicionados respectivamente látex de NR e monômero MMA, sob uma agitação de 400 rpm e no ponto C, foi adicionado o emulsificante LSS. O sistema foi mantido sob agitação de 400 rpm, sendo posteriormente perturbado com aumentos de 100 rpm a cada 30 minutos.

Os resultados obtidos nesse experimento, apresentados na Figura 40, mostraram que o aumento da agitação de 400 rpm para 500 rpm aumentou a quantidade de partículas menores do que  $<10 \mu\text{m}$  e de  $10\text{-}50 \mu\text{m}$ . Esse resultado pode ser explicado pelo fato da agitação favorecer a dispersão e as quebra das gotas, formando partículas (gotas) cada vez menores, tornando essas gotas mais estáveis. Entretanto, quando a velocidade de agitação é aumentada para 600 rpm e depois para 700 rpm e por fim 800 rpm, observa-se uma queda na quantidade dessas partículas. O forte campo centrífugo ao qual a emulsão está submetida durante a agitação pode ter o efeito contrário na estabilização do látex, sob esse efeito, as gotas de látex, presente no meio reacional, podem deslocar-se para a periferia e a água para centro da agitação, facilitando a coalescência e a desestabilização da emulsão. A competição destes efeitos, a diminuição do tamanho da gota e a coalescência, podem ser controladas pela agitação do sistema. Caetano em 2012 mostrou que o aumento da agitação diminui a quantidade de poliestireno contido na mistura NBR/PS. Sendo assim, os resultados obtidos nesse trabalho permitem dizer que o tamanho da gota formada na emulsão e sua estabilização são fundamentais para o sucesso da reação de polimerização *in situ*.



### Legenda

Cor	Nome	Eixo Y
Verde	Mediana, No Wt	microns
Amarelo	Média, Sqr Wt	microns
Vermelho	Contagens, <10	Contagens (finas)
Ciano	Contagens, 10-50	Contagens (finas)
Magenta	Contagens, 50-150	Contagens (finas)
Verde	Contagens, 150-300	Contagens (finas)
Amarelo	Contagens, 300-1000	Contagens
Verde	Contagens, >1000	Contagens
Verde	Contagens	Contagens

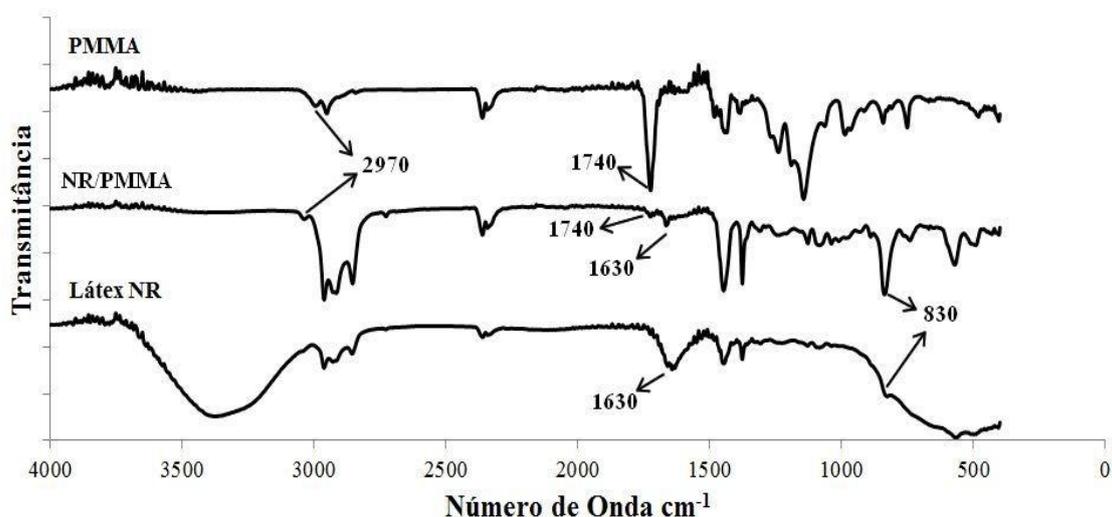
**Figura 40:** Monitoramento do tamanho das gotas de Látex da Borracha Natural. (A) Adição de Látex; (B) Adição de Monômero; (C) Adição da solução de LSS

## 6.2 Espectroscopia na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier

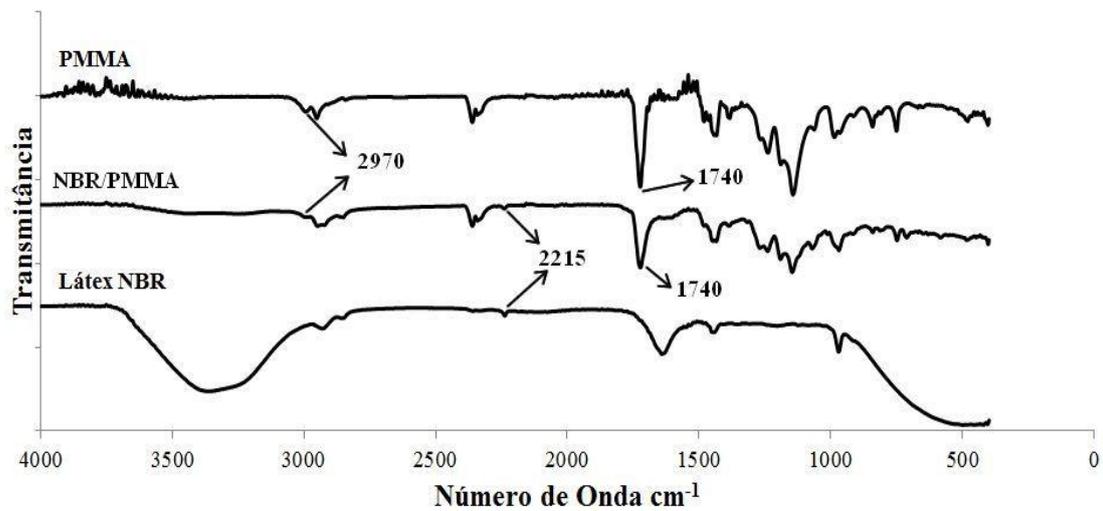
Para confirmar a ocorrência da reação de polimerização do metacrilato de metila, foi realizada uma caracterização qualitativa dos grumos produzidos com as misturas de NR/PMMA e NBR/PMMA por espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier.

A Figura 41 mostra um espectro comparativo da mistura NR/PMMA e do látex puro da NR. Nesse espectro observa-se a presença de uma banda em  $1640\text{ cm}^{-1}$ , referente às duplas ligações (C=C), e de uma banda em  $830\text{ cm}^{-1}$ , referente ao grupamento trissubstituído da unidade de isopreno característicos de látex de NR. Analisando o espectro da mistura NR/PMMA, observa-se a presença da banda característica do grupamento éster em  $1740\text{ cm}^{-1}$  e do grupamento C-O em  $2970\text{ cm}^{-1}$  referente ao PMMA, indicando a presença do PMMA na mistura.

A mistura produzida de NBR/PMMA também foi caracterizada por FTIR e seu espectro é mostrado na Figura 42. Nesse espectro observa-se a presença da banda característica do grupo nitrila presente em  $2215\text{ cm}^{-1}$ , e das bandas característica do grupamento éster em  $1740\text{ cm}^{-1}$  e do grupamento C-O em  $2970\text{ cm}^{-1}$ , referente ao PMMA, indicando também a presença do PMMA na mistura.



**Figura 41:** FTIR comparativo do sistema NR/PMMA e do Látex Puro da NR



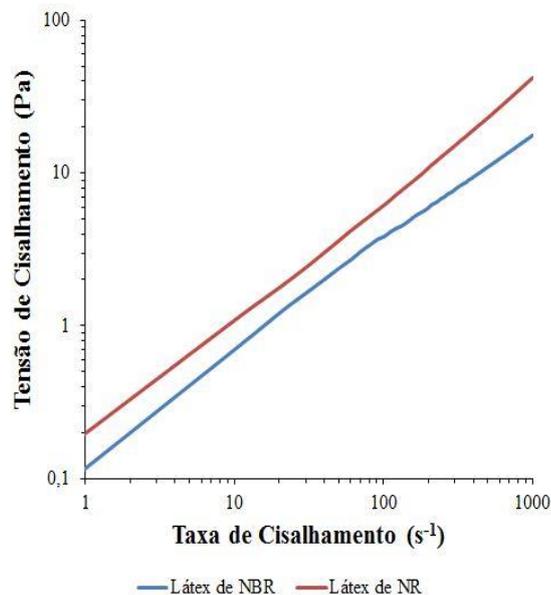
**Figura 42:** FTIR comparativo do sistema NBR/PMMA e do PMMA

Os resultados apresentados nas Figuras 41 e 42 confirmam a ocorrência da reação de polimerização dentro das gotas de látex.

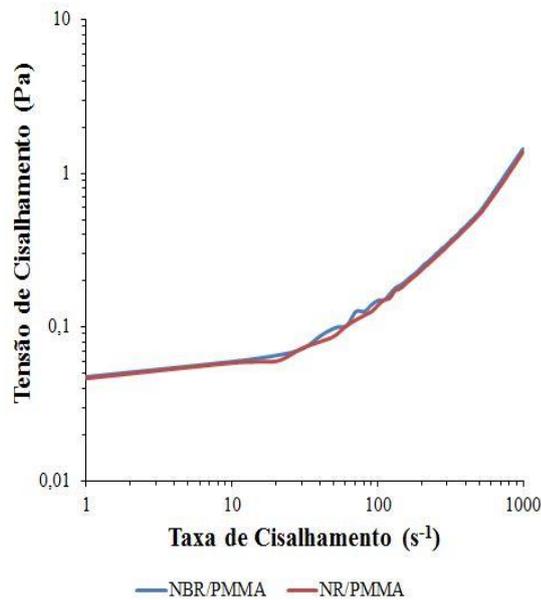
### 6.3 Ensaio Reológico

Reações de polimerização, realizadas em reator de batelada, foram monitoradas através da análise reológica da emulsão. Alíquotas foram extraídas do reator e comparadas com a reologia dos látex de NR e NBR.

Os resultados extraídos da curva de fluxo mostraram que os comportamentos observados dos látex de NBR e NR, Figura 43, e das alíquotas das misturas de NR/PMMA e NBR/PMMA, Figura 44, se mostraram distintos. A diferença pode ser atribuída à presença de PMMA



**Figura 43:** Curva de fluxo dos látex de NR e NBR



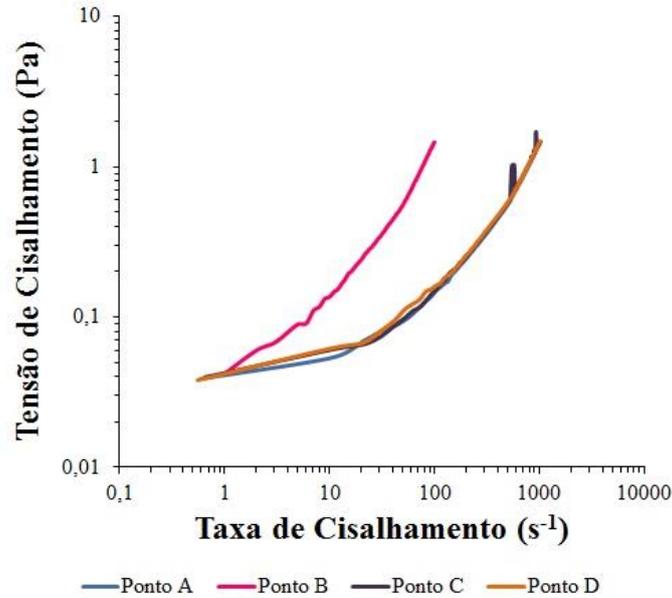
**Figura 44:** Curva de fluxo das misturas de NR/PMMA e NBR/PMMA

Para avaliar o crescimento das gotas durante a reação foram retiradas alíquotas de dentro do reator, referentes à mistura de NBR/PMMA, respeitando os tempos do experimento realizado com a sonda de FBRM, Figura 34. A alíquota A foi retirada após a adição do látex no reator contendo inicialmente apenas água na temperatura de 25°C sob a agitação constante de 400 rpm. A alíquota B foi extraída antes da adição do MMA aos 15 minutos de experimento. A alíquota C foi retirada antes da adição do BPO e do LSS aos 40 minutos de experimento. Depois de transcorrido 35 minutos, tempo de experimento de 1 hora e 15 minutos, a alíquota D foi retirada e iniciou-se o aquecimento do sistema até a temperatura de 80°C. É importante destacar que a reação de polimerização do MMA se inicia em temperaturas superiores a 60°C, pois acima dessa temperatura o iniciador peróxido de benzoila sofre reação de decomposição em radicais livres. O sistema continuou sendo aquecido até alcançar a temperatura de 80°C, e nesse experimento não foi adicionada a solução de coagulante. A alíquota 1 foi extraída quando o sistema atingiu 65°C, a alíquota 2 foi extraída após o sistema atingir a temperatura de 80°C, essa temperatura foi mantida constante e as alíquotas 3-5 foram retiradas seguindo tempos de 30min, 1h e 2h após a temperatura de 80°C ter sido atingida.

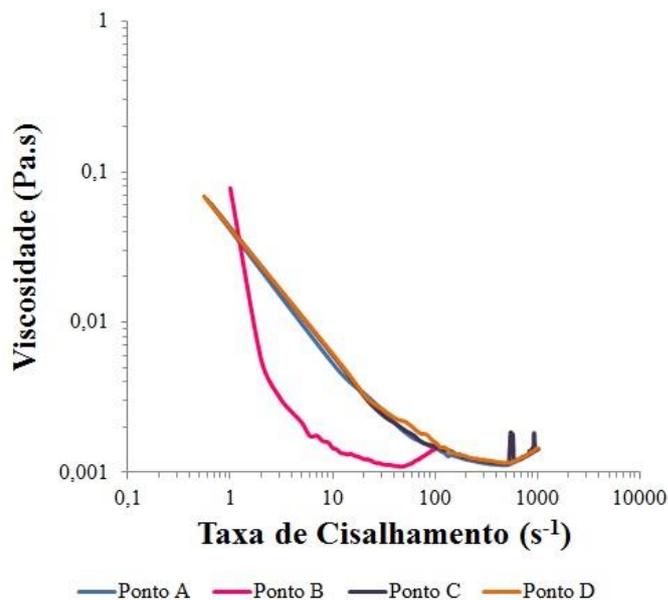
As curvas referentes aos pontos de coleta ABCD (curvas de fluxo ( $\tau \times \gamma$ ), e viscosidade ( $\eta \times \gamma$ )) apresentam sobreposições, Figuras 45 e 46, esse comportamento era esperado, pois nesses pontos não há presença da reação de polimerização do MMA, assim a reologia é influenciada apenas pelo efeito do látex de NBR.

As Figuras 47 e 48 mostram as análises das curvas de fluxo ( $\tau \times \gamma$ ), e viscosidade ( $\eta \times \gamma$ ) referentes aos pontos de coleta de 1 a 5. Nesses gráficos é possível observar as diferenças nos comportamentos das curvas a baixas taxas de cisalhamento, isso se justifica, pois nesses pontos existe a presença de reação de polimerização do MMA. O aumento da conversão se inicia com o aumento do tamanho das partículas e/ou as concentrações delas.

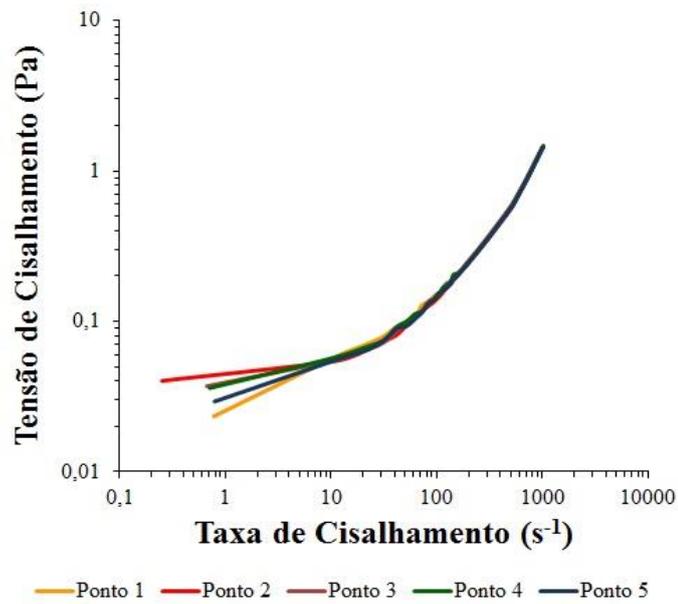
A viscosidade diminui à medida que a taxa de cisalhamento aumenta (shear-thinning), Figuras 46 e 48. Esse fenômeno se torna progressivamente maior à medida que a concentração de volume de partículas sólidas aumenta. Esse comportamento pode resultar de alterações nas conformações da cadeia e uma redução no número de emaranhados da cadeia. Com alta concentração de conteúdo sólido, a região de baixa viscosidade da taxa de cisalhamento desaparece completamente, o material está sendo produzido. Alguns materiais mostram após a região de shear-thinning, com taxa crescente, um aumento da viscosidade, geralmente devido a rearranjos de estrutura como resultado do cisalhamento aplicado.



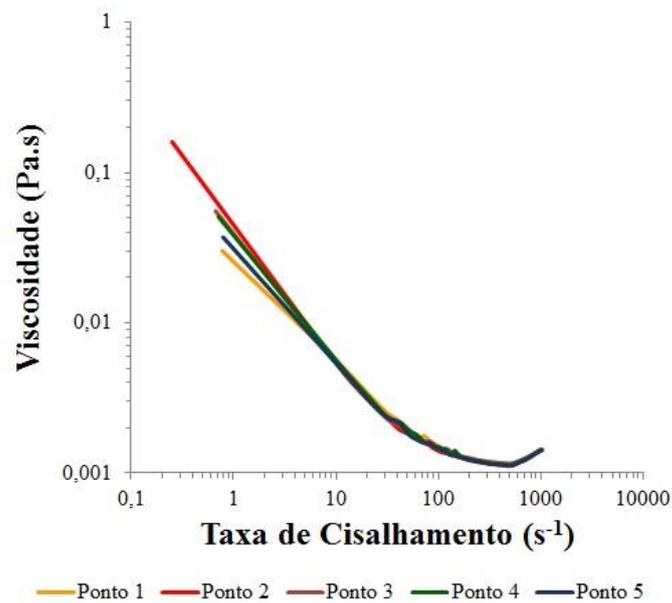
**Figura 45:** Curva de fluxo dos pontos coletados A-D da mistura NBR/PMMA



**Figura 46:** Curva de viscosidade dos pontos coletados A-D da mistura NBR/PMMA



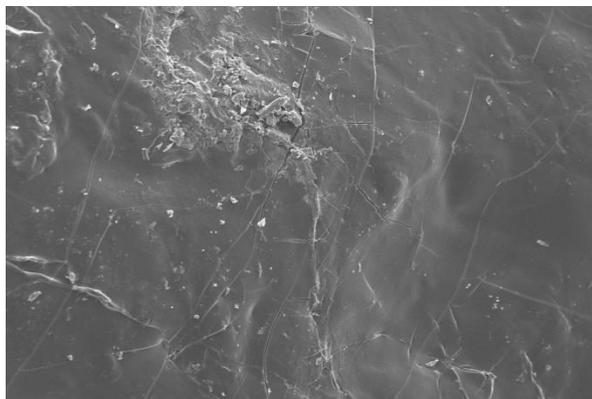
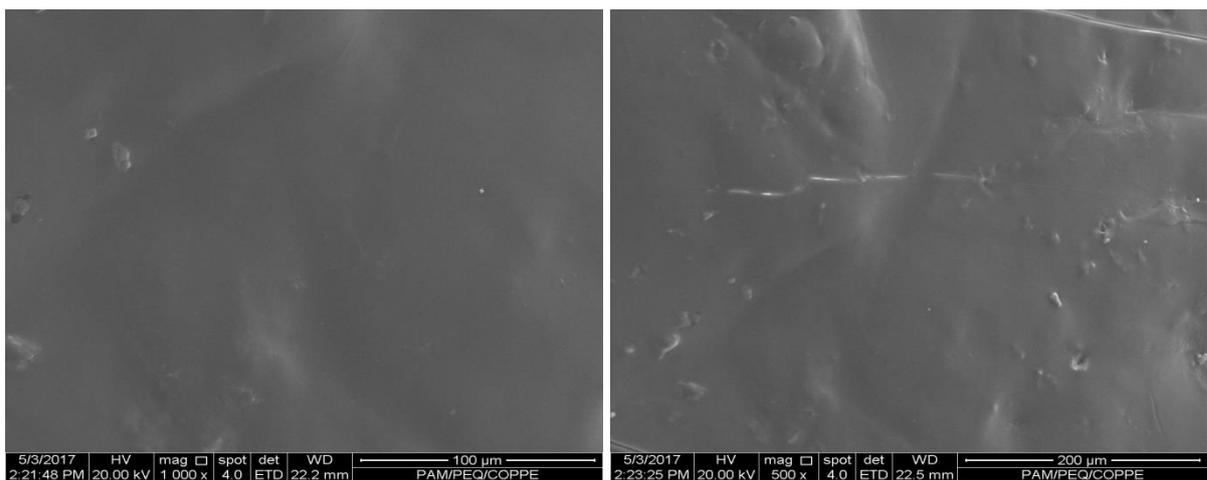
**Figura 47:** Curva de fluxo dos pontos coletados 1-5 da mistura NBR/PMMA



**Figura 48:** Curva de viscosidade dos pontos coletados 1-5 da mistura NBR/PMMA

#### 6.4 Microscopia Eletrônica de Varredura

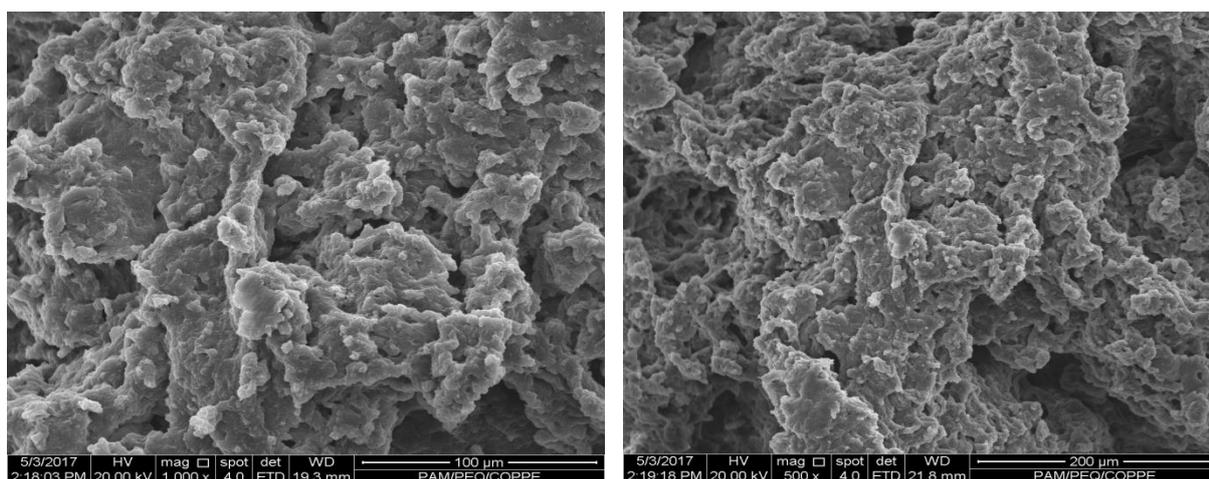
As micrografias apresentadas nas Figuras 49 a-c mostram a morfologia das misturas NR/PMMA em 100  $\mu\text{m}$ , 200  $\mu\text{m}$  e 500  $\mu\text{m}$ . As micrografias revelaram que, embora o PMMA esteja presente na mistura, confirmado por FTIR, impossível identificar a presença dessa fase através do método de preparação da amostra utilizado nesse trabalho.



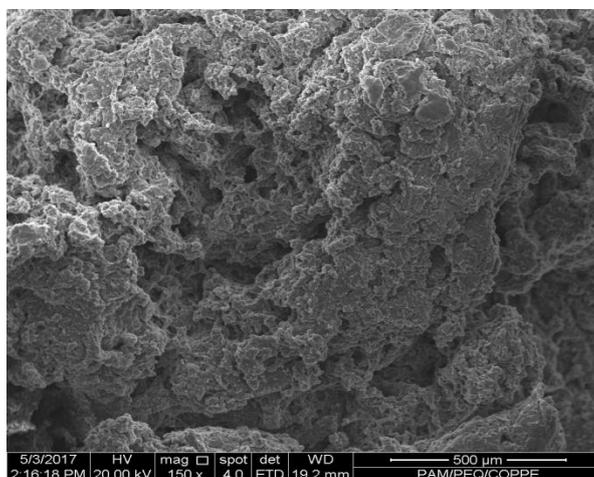
**Figura 49:** Microscopia MEV da mistura NR/PMMA (a) 100  $\mu\text{m}$ , (b) 200  $\mu\text{m}$  e (c) 500  $\mu\text{m}$

A Figura 50 a-c apresenta as micrografias obtidas da mistura NBR/PMMA extraídas com solvente seletivo. É possível observar a presença de cavidades, buracos por toda a amostra indicando a presença da fase PMMA extraída. A literatura registra a ocorrência de vários tipos de morfologias, dispersas, contínuas e co-contínuas. Barzegari e seus colaboradores em 2004 mostram em seu trabalho que o tipo de morfologia depende de vários fatores tais como: a razão de viscosidade entre os polímeros, a presença de agentes interfaciais, o método de preparação da mistura e da composição das misturas. Soares e Oliveira em 2003 mostraram em seu trabalho com misturas de NBR/EVA que misturas ricas em NBR apresentaram morfologia com a presença de fase dispersa, enquanto que misturas nas proporções de 30 a 60% em massa de EVA apresentam morfologia do tipo co-contínua.

Comparando os resultados obtidos por Barzegari e seus colaboradores em 2004, Soares e Oliveira em 2003, Moreira, Júnior, Soares em 2013, Rezende em 2011 e Caetano em 2012, é possível sugerir a presença de fases co-contínuas. Este resultado também permite relatar que, sendo a morfologia co-contínua, a quantidade de PMMA na mistura é elevada



**Figura 50:** Microscopia MEV da mistura NBR/PMMA (a) 100  $\mu\text{m}$ , (b) 200  $\mu\text{m}$  e (c) 500  $\mu\text{m}$



## 7 CONCLUSÃO

Os resultados obtidos nesse trabalho de dissertação contribuíram para esclarecer e responder diferentes questionamentos sobre o uso das reações de polimerização *in situ* para obtenção de misturas envolvendo elastômeros, nesse caso NBR e NR, e termoplásticos, nesse caso PMMA.

Com a utilização de um monitoramento em tempo real do sistema reacional, no que tange a formação e avaliação das gotas formadas no meio reacional, foi possível confirmar que a formação e a estabilização das gotas dentro do látex podem ser obtidas com a adição de lauril sulfato de sódio, como previsto por Caetano 2012.

Através desse monitoramento foi possível identificar o início da reação de polimerização dentro das gotas, sendo possível estabelecer considerações futuras a respeito da cinética dessas reações.

Os resultados extraídos dos testes de inchamento mostraram que a borracha nitrílica (NBR) incha mais rapidamente do que a borracha natural (NR), permitindo concluir que gotas de tamanhos maiores são formadas com a NBR. Esse resultado permite concluir que o tempo de adição e a natureza do par polimérico afeta a formação das gotas e consequentemente a reação de polimerização *in situ*. Sendo assim, a diferença entre os tamanhos das gotas formadas no sistema NBR e NR podem também ser atribuídos as diferenças entre as afinidades do MMA com as respectivas borrachas.

Com o uso da sonda FBRM foi possível esclarecer o efeito da agitação na estabilização e formação das gotas dentro do látex. O aumento da agitação de 400 rpm para 500 rpm aumentou a quantidade de partículas menores do que  $<10\ \mu\text{m}$  e de  $10\text{-}50\ \mu\text{m}$ . Esse resultado pode ser explicado pelo fato da agitação favorecer a dispersão e a quebra das gotas, formando partículas (gotas) cada vez menores, tornando essas gotas mais estáveis. Entretanto, quando a velocidade de agitação é aumentada para 600 rpm e depois para 700 rpm e por fim 800 rpm, observa-se uma queda na quantidade dessas partículas. O forte campo centrífugo ao qual a emulsão está submetida durante a agitação pode ter o efeito contrário na estabilização do látex, sob esse efeito, as gotas de látex, presente no meio reacional, podem deslocar-se para a periferia e a água para centro da agitação, facilitando a coalescência e a desestabilização da emulsão. A competição destes efeitos, a diminuição do tamanho da gota e a coalescência, podem ser controladas pela agitação do sistema.

Os resultados de FTIR mostraram a presença da banda característica do grupamento éster em  $1740\ \text{cm}^{-1}$  e do grupamento C-O em  $2970\ \text{cm}^{-1}$  referente ao PMMA, indicando a presença do PMMA na mistura e a ocorrência da reação de polimerização.

Os ensaios reológicos mostraram bastante diferença entre os comportamentos observados entre o látex puro (NBR ou NR) e as alíquotas retiradas durante a reação. Entretanto, o monitoramento da reação por reologia se mostrou pouco sensível, entre as alíquotas, não sendo possível extrair conclusões precisas sobre o efeito do tamanho de dessas partículas formadas nas curvas de fluxo e de viscosidade, principalmente na mistura envolvendo látex de NR. Nas misturas contendo látex de NBR foi possível observar algumas diferenças entre as alíquotas retiradas, principalmente a baixa taxa de cisalhamento, entretanto não foi possível esclarecer esse comportamento.

Os resultados de microscopia eletrônica de varredura (MEV) mostram uma morfologia que caracteriza a presença da fase PMMA na amostra, confirmando a reação de polimerização na mistura NBR/PMMA.

## 8 REFERÊNCIAS

AL NASSER, W.N., AL RUWAIE, A.H., HOUNSLOW, M.J., SALMAN, A.D. **Influence of electronic antifouling on agglomeration of calcium carbonate.** Powder Technol. v.206, p.201-207, 2011.

ALMEIDA, M. S. **Efeito da compatibilização reativa e vulcanização dinâmica em misturas de PP/NBR.** Dissertação (Doutorado em Ciências e Tecnologia de Polímeros) - Instituto de Macromoléculas Professora Eloísa Mano, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro. Orientador: Bluma Guenther Soares, 2003.

ANTÓNIO, N.N. **Estudo dos Mecanismos de Despolimerização Térmica do Poli(Metacrilato de Metila).** Dissertação de Mestrado em Engenharia Química -Instituto Superior Técnico. Universidade Técnica de Lisboa, Portugal. Lisboa, 2007.

ANUSAVICE, K.J. **Phillips' science of dental materials.** 10th ed. Pennsylvania: WB Saunders. p.237-271, 1996.

ASALETHA, R.; KUMARANA, M. G.; THOMAS, S. **Thermoplastic Elastomers from Blends of Polystyrene and Natural Rubber: Morphology and Mechanical Properties.** European Polymer Journal v.35, p.253-271, 1999.

BAYER, O.; et al., German Patent 738,981, 1937 apud Drobny, J. G. **Handbook of Thermoplastic Elastomers.** New York: Plastics Design Library. cap.2, p. 9, 2007.

BERTHELOT, K.; PERUCH, F. LECOMTE, S. **Highlights on Hevea brasiliensis (Pro)Hevein Proteins.** Biochimie 127, p. 258-270, 2016.

BHOWMICK, A. K.; STEPHEN, L. H. **Handbook of elastomers.** In: A new developments and technology. cap 8, 249-301, 1978.

BHOWMICK, A. K. **Courrent topics in elastomers research.** Broken Parkway NW: Ed Taylor ,Francis Group. 2008. cap. 5 apud REZENDE, C. G. F; **Desenvolvimento de uma Nova Metodologia para Preparação de Termoplástico Vulcanizado a Base de Borracha Nitrílica Carboxilada e Polimetacrilato de Metila (XNBR/PMMA);** tese de Mestrado em Engenharia Química, Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Seropédica, Novembro de 2010.

BOUYER, E.; MEKHLLOUFI, G.; ROSILIO, V.; GROSSIORD, J.; AGNELY, F. **Proteins, polysaccharides, and their complexes used as stabilizers for emulsions: alternatives to synthetic surfactants in the pharmaceutical field?.** International Journal of Pharmaceutics, v.436, n.1-2, p.359-378, 2012.

BRETAS, R. E. S.; D'ÁVILA, M. A. **Reologia de Polímeros Fundidos.** 2 ed. São Carlos: Ed.UFSCAR. p.257, 2005.

BROWN, S.B. **Reactive Compatibilization of Polymer Blends.** Polymer Blends Handbook, L.A. Utracki, Ed., Kluwer Academic Press, Dordrecht, The Netherlands, p. 339–415, 2002.

BROWN, S.B. **Reactive Extrusion: Principles and Practice.** M.Xanthos, Ed., Hanser Publisher, Munich, Germany, 1992.

CAETANO, S. T.; REZENDE, C. G. F.; OLIVEIRA, M. G.; ALMEIDA, A.; OLIVEIRA, P. J. **Termoplástico Vulcanizado a Base NBR/PS Obtido por Polimerização in situ do Estireno no Látex.** Anais do 11º Congresso Brasileiro de Polímeros – Campos do Jordão, SP, 2011.

CHANAMAI, R.; HERRMAN, N.; MCCLEMENTS, D. J. **Ultrasonic Spectroscopy Study of Flocculation and Shear-Induced Floc Disruption in Oil-in\_ Water Emulsions.** Journal of Colloid and Interface Science. V. 204, Issue 2, p.268-276, 1998.

CHEREMISINOFF, N. P.; CHEREMISINOFF, P. N. **Elastomer Technology Handbook.** CRC Press, 1993.

CHRIST, A. E.; HANFORD, W. E.. **U.S. Patent 2,333,639,1940** apud Drobny, J. G. **Handbook of Thermoplastic Elastomers**. New York: Plastics Design Library. Cap2,p.9, 2007.

CHONG, J. S. **Calendering Thermoplastic Materials**. Journal of Applied Polymer Science. p.191-212, 1968.

CORAN, A.Y.; PATEL, R.P. Rubber thermoplastic compositions. Part I. EPDM<-propylene thermoplastic vulcanizates. **Rubber Chemistry and Technology**, v. 53, p. 141-150, 1980.

CORAN, A.Y.; PATEL, R.P. **Rubber- Thermoplastic Compositions. Part II. NBR-Nylon Thermoplastic Elastomeric Compositions**. Rubber Chem. Technol.v.53, p. 781, 1980 apud Drobny, J. G. **Handbook of Thermoplastic Elastomers**. New York: Plastics Design Library. cap.2, p. 10, 2007.

CORAN, A.Y.; PATEL, R.P. **Rubber-Thermoplastic Compositions Part III. Predicting Elastic Moduli of Melt Mixed Rubber- Plastic Blends**. Rubber Chem. Technol.v.54, p. 91, 1981 apud Drobny, J. G. **Handbook of Thermoplastic Elastomers**. New York: Plastics Design Library. cap.2, p.10, 2007.

CORAN, A.Y.; PATEL, R.P. **Rubber-Thermoplastic Compositions Part IV Thermoplastic Vulcanizates from various Rubber Plastic Combinations**. Rubber Chem. Technol.v.54, p. 892, 1981 apud Drobny, J. G. **Handbook of Thermoplastic Elastomers**. New York: Plastics Design Library. cap.2, p. 10, 2007.

CORAN, A.Y.; PATEL, R.P. **Rubber-Thermoplastic Compositions Part V. Selecting Polymers for Thermoplastic Vulcanizates**. Rubber Chem.Technol. v. 55, p. 116, 1982; apud Drobny, J. G. **Handbook of Thermoplastic Elastomers**. New York: Plastics Design Library. cap.2, p. 10, 2007.

CORAN, A.Y.; PATEL, R.P. **Rubber-Thermoplastic Compositions Part VI. The Swelling of Vulcanized Rubber- Plastic Compositions in Fluids**. Rubber Chem. Technol.v. 55, p. 1063, 1982; apud Drobny, J. G. **Handbook of Thermoplastic Elastomers**. New York: Plastics Design Library. cap.2, p. 10, 2007.

CORAN, A.Y.; PATEL, R.P. **Rubber-Thermoplastic Compositions Part VII.Chlorinates Polyethylene Rubber- Nylon Compositions**. Rubber Chem.Technol. v.56, p. 210, 1983. . apud Drobny, J. G. **Handbook of Thermoplastic Elastomers**. New York: Plastics Design Library. cap.2, p. 10, 2007.

CORAN, A. Y. **A Compressive Reviews In Thermoplastics Elastomers**, Legge, N. R.; Holden, G. and Shroeder, H. E., Ed. Hanser Publishers, Munich, cap.7, p. 483-501, 1987.

CORAN, A.Y. Thermoplastic rubber-plastic blends. In: Bhowmick, A.K; CHOUDHURY, N.R. **Handbook of elastomers**. New York: Marcel Dekker. cap. 8. p. 249-312, 1988.

CORAN, A. Y. **Vulcanization**. **Encyclopedia of Polymer Science and Engineering**, 2Ed, v.17, 1989.

CORAN, A.Y. **Vulcanization: Conventional and Dynamic**. Rubber Chemistry and Technology, v. 68, n. 3, p. 351-375, 1995.

CORAN, A. Y., R. P. PATEL.; **Thermoplastic Elastomers Based on Dynamically Vulcanized Elastomer-Thermoplastic Blends**. In: Thermoplastic Elastomer, Holden, G.; Legge, N.R.; Quirk, R. e Shroeder, H.E.,ed Hanser publishers, Ney York, cap7, p. 153-185, 1996.

CORAN, A. Y. **Chemistry of the Vulcanization and Protection of Elastomers: A Review of the Achievements**. Journal of Applied Polymer Science, Vol.87, p. 24-30, 2003.

COVAS, J. A.; GASPAR-CUNHA, A. **A Computational Investigation on the Effect of Polymer Rheology on the Performance of a Single Screw Extruder**. e-rheo.pt, 1 p. 41-62, 2001.

D'AUZAC, J.; JACOB, J. L.; CHRESTIN, H. **The composition of latex from Hevea brasiliensis as laticiferous cytoplasm**. in: J. d'Auzac, J.L. Jacob (Eds.), Physiology of the Rubber Tree Latex, CRC Press, Boca Raton, Florida, p. 59-96, 1989.

DEL RIO, J. R M. **Solubility and phase transitions in batch and laminar-flow tubular crystallizers**. Tese de Mestrado. Georgia Institute of Technology, 2004.

DOMPAS, D.; GROENINCKX, G. **Toughening behaviour of rubber-modified thermoplastic polymers involving very small rubber particles: 1. A criterion for internal rubber cavitation**. Jan, 1994.

DOWDING, P. J.; GOODWIN, J. W.; VINCENT, B. **Factors governing emulsion droplet and solid particle size measurements perfomed using the focused beam reflectance technique**. Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects 192 p.5-13, 2001.

DROBNY, J. G. **Handbook of Thermoplastic Elastomers**. New York: Plastics Design Library, p.180, 2007.

ELIAS, H. G. **An Introduction to Plastics**. 1. Ed Weinheim; New York, VCH, 1993. 349p

FERNANDES, D. M. **Estudo da estabilidade térmica de misturas de poli(álcool vinílico)/lignina modificada**. Dissertação (Mestrado em Química) - Departamento de Química, Centro de Ciências Exatas, Universidade Estadual de Maringá, Paraná, 2005.

FISHER, W. K.; **U.S. Patent** 3,758,643, 1973.

FORATO, L. A; BRITTO, D. de; SCRAMIN, J. A.; COLNAGO, L. A.; ASSIS, O. B. G. **Propriedades Mecânicas e Molhabilidade de Filmes de Zeínas Extraídas de Glúten de Milho**. Polímeros vol.23 N.1 p.42-48, São Carlos, 2013.

FOWLER, M. W., BAKER, W. E., **Poly. Eng. Sci.**, 21, 1427, 1988.

FRIBERG, S. E.; HILTON, M. L.; GOLDSMITH, L. B. **Emulsions are not Only Two Liquids**. *Cosmetic & Toiletries*. New York, v.102, n.02, p.87-98, 1987.

GEORGE, J.; VARUGHESE, K. T.; THOMAS, S. **Dynamically Vulcanized Thermoplastic Elastomer Blends of Polyethylene and Nitrile Rubber**. *Polymer.*, v. 41, p. 1507–1517, 2000.

GESSLER, A. M.; HASLETT, W. H. **U.S. Patent 3,307,954** (1962, to Esso). apud Drobny 2007.

HAGE, E.; PESSAN, L. A. **Aperfeiçoamento em tecnologia de plásticos**. Módulo 7: blendas poliméricas, ABPol, São Carlos, 2001.

HANFORD, W. E.; HOLMES, D. F. **U.S. Patent 2,284,896** (1942 DuPont) apud Drobny, J. G. **Handbook of Thermoplastic Elastomers**. New York: *Plastics Design Library*. cap2, p.9, 2007.

HOFMANN, W. **Properties and applications of selected types of elastomers**. *Kunstst. Ger. Plast.*, v. 78, n. 2, p. 132-141, 1988.

HOLMBERG, K.; JONSSON, B.; KRONBERG, B.; LINDMAM, B. **Surfactants and Polymers in Aqueous Solution**. 2ªed. New York: John Wiley ,Sons Ltd.(Ed.), p.451-471, 2002.

JC.RUBBER. **Catálogo**. Disponível em: <<http://www.jcrubber.com.br>>. Acesso em: 20 de nov. 2016

KISSA, E. **Dispersions: Characterization, Testing and Masurement**. M ,Decker Inc., 1999.

KONING, C.; VAN DUIN, M.; PAGNOULLE, C.; JEROME, R. **Strategies for Compatibilization of Polymer Blends**, *Progress in Polymer Science*,v 23, p.707-7.57, 1998.

KRESGE, N.E.; **Rubber Thermoplastic blends**, *Polymer Blends*, Paul, D. R and Newman, S.; vol 2, p. 293, 1978.

KUSH, A. **Isoprenoid biosynthesis: the Hevea factory**. *Plant Physiol. Biochem.* 32, p.761-767, 1994.

LANGE, B. M. **The evolution of plant secretory structures and emergence of terpenoid chemical diversity**. *Ann. Rev. Plant Biol.* 66, p.139-159, 2015.

LEWINSOHN, T. M. **The geographical distribution of plant latex**. *Chemoecology* 2, p. 64–68, 1991.

LIMA, B. V. de. **Misturas de PVC/XNBR: Avaliação da Vulcanização Estática e Dinâmica**. Dissertação de Mestrado da Universidade Federal do Rio de Janeiro, RJ, 2010.

LIMA, J. A. **Blendas de Poli(hidroxibutirato) e Elastômeros de Epicloridrina.** Dissertação de Mestrado, Universidade Estadual de Campinas, SP, 2004.

LIU, J.; LI, X.; XU, L.; ZHANG, P. **Investigation of Aging Behavior and Mechanism of Nitrile-Butadiene Rubber (NBR) in the Accelerated Thermal Aging Environment.** Polymer Testing 54, p. 59-66, 2016.

MANRICH, S. **Processamento de termoplásticos: rosca única, extrusão e matrizes, injeção e moldes.** São Paulo: Artliber, 2005.

MARK, H. F. Polymer Blends **In Encyclopedia of Polymer Science and Technology.** 3 ed. John Wiley ,Sons, 2005.

MCCLEMENTS, D. J. **Stability of food emulsions.** Boston: University of Massachusetts, 2010.

METTLER TOLEDO. Acesso:  
<<http://www.mt.com/br/pt/home/library/videos/automated-reactors/Lasentec-FBRM-Method-of-Measurement.html>> em 2016.

MILES, D. C.; BRISTON, J. H. **Tecnologia dos Polímeros.** São Paulo, p. 359-400, 523-526, 1975.

MIRHOSSEIN, H., PING TAN, C., HAMIDB, N., ,YUSOF, S. **Effect of Arabic Gum, Xanthan Gum and Orange Oil Contents on  $\zeta$  -Potential.** Colloids And Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects, 315, p.47–56, 2008.

MONTALVO, E. M. **Escoamento de Emulsões Óleo em Água através de Microcapilares.** Dissertação de Mestrado. Pontífica Universidade Católica (PUC). Rio de Janeiro, 2008.

MORRILL, J. P. **Rubber technology.** Krieger Publishing Company, Melbourne, 1981.

MORTON, M. Rubber Technology. 2nd ed. New York: Van Nostrand Reinhold, 1989.

NOVAABC. **Equipamentos.** Disponível em:  
<<http://www.novaabc.com.br/equipamentos.php>>.Acesso em: 20 de nov. 2016.

ODIAN, G. **Principles of polymerizaaiion.** 4ª edição.Staten Island. New York: A JOHN WILEY ,SONS. INC., PUBLICATION, 2004

OLIVEIRA, A. G. **Caracterização da Distribuição do Tamanho de Gotas em Emulsões Água e Óleo Utilizando Diferentes Técnicas de Medição.** Dissertação de Mestrado. Universidade Federal de Itajubá, 2010.

OLIVEIRA, P. J. **Utilização de EVA modificado com grupos mercaptan na compatibilização de misturas de NBR/EVA.** Tese (Doutorado em Ciências e Tecnologia de Polímeros) - Instituto de Macromoléculas Professora Eloísa Mano, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de janeiro, 2001. Orientador: Bluma Guenther Soares.

PAL, R. **Techniques for measuring the composition (oil and water content) of emulsions -a state of the art review.** Colloids Surfaces: Physicochemical Engineering Aspects. n 84, p. 141-193, 1994.

PASSADOR, F. R; PESSAN, L. A; RODOLFO, Jr. A. **Estado de mistura e dispersão da fase borrachosa em blendas PVC/NBR.** Polímeros: Ciência e Tecnologia, v.16, n. 3, p.174-181, 2006.

PASSADOR, F.R.; PESSAN, L.A. **Blendas PVC/NBR por Processamento Reativo I: Desenvolvimento do Processo de Vulcanização Dinâmica in situ.** Polímeros: Ciência e Tecnologia, v. 17, n. 2, p. 80-84, 2007.

PAYNE. M. T.; RADER, C. P. **Thermoplastic Elastomers: a rising star.** In: CHEREMISINOFF, N.P. **Elastomer Technology Handbook.** Boca Raton: CRC Press, p. 557-595, 1993.

POH, B.T.; ORG, B.T., **Eur. Polym. J.**, 20(10), (1984).

POLI, D. C. R. **Característicadosimétrica do polimeracrilato de metila (PMMA), de nomecomercialclarex, para doses entre lokrad a 10mrad.** 56 f. Dissertação (Mestre)- Instituto de Energia Atômica. São Paulo, 1978.

RADER, C. P. **Handbook of Thermoplastic Elastomers**, 2nd edition, chapter 4 (Walker, B. M., and Rader, C.P., Eds.), Van Nostrand Reinhold, New York, p. 110, 1988.

REZENDE, C. G. F.; CAETANO, S. T.; ALMEIDA, A.; OLIVEIRA, P. J. **Production of NBR/PMMA Through in Situ Polymerization.** Macromol. Symp. V. 299/300, p. 241–245, 2011.

ROCHA, T. C. J.; SOARES, B. G.; COUTINHO F.M.B. **Polímeros: Ciência e Tecnologia.** V. 17, n.4, p. 299-307, 2007.

SCOTT, D. M. **Industrial Process Sensors.** Taylor ,Francis Group, 2008.

SCHOLLENBERGER, C. S., U.S. Patent 2,871,218, 1959 apud Drobny, J. G. **Handbook of Thermoplastic Elastomers.** New York: Plastics Design Library, 2007. cap.2, p. 10

SENGUPTA, D. K.; KAN, J.; Al Taweel, A.M.; HAMZA, H.A. **Dependence of Separation Properties on Flocculation Dynamics of Kaolinite Flocculation.** Int. J. Miner. Process. v.49, p.73- 85, 1997.

SENGUPTA P, **Morphology of Olefinic Thermoplastic Elastomer Blends: A comparative study into the structure-property relationship of EPDM/PP/oil based TPVs and SEBS/PP/oil blends,** 2004 PhD thesis. Twenty University, Enschede, The Netherlands 2004.

SHUNDO, A.; IMOTO, A.; MINOURA, Y. **Studies on Polymer Blends: Blending Methods for Natural Rubber and Styrene-Butadiene Rubber.** Journal of Applied Polymer Science. v.10, p.939-953, 1966.

SNYDER, M. D., U.S. Patent 2,632,031, 1952 apud Drobny, J. G. **Handbook of Thermoplastic Elastomers.** New York: Plastics Design Library. cap.2, p. 9, 2007.

TANAKA, Y. **Rubber Chemistry and Technology.** 74 (3) p. 355-375, 2001.

TEODORO, T. S. **Processos: Injeção X Extrusão De Polímeros.** Disponível em:<<http://betaeq.com.br/index.php/2016/04/20/processos-injecao-x-extrusao-de-polimeros>>. Acesso em: 20 de nov. 2016.

THERAVALAPPIL, R. **Polyolefin Elastomers: A study on Crosslinking, Blends and Composites.** Tese, Tomas Bata University in Zlín Faculty of Technology. 2012.

TSUJIMOTO, T. **Maleated trans-1,4-polyisoprene from Eucommia ulmoides Oliver with dynamic network structure and its shape memory property.** Polymer 55, p. 6488-6493, 2014.

UTRACKI, L. A. **Compatibilization of Polymer Blends.** The Canadian Journal of Chemical Engineering, v.80, p.1008-1016, 2002.

UTRACKI, L. A. **Polymer alloys and blends: thermodynamics and rheology.** Hanser Publishers, New York, 1989.

VARGHESE, H.; BHAGAWAN, S. S.; RAO, S. S.; THOMAS, S. **Morphology, Mechanical and Viscoelastic Behaviour of Blends of Nitrile Rubber and Ethylene-Vinyl Acetate Copolymer.** Eur. Polym. J. Vol. 31, N. 10, p. 957-967, 1995.

YASIN, T.; AHMED, S.; YOSHII, F.; MAKUUCHI, K. **Radiation vulcanization of acrylonitrile-butadiene rubber with polyfunctional monomers.** J. Reactive and Functional Polymers. 53 p.173-181, 2002.

YOUSFI, M.; SOULESTIN, J.; VERGNES, B.; LACRAMPE, M.; KRAWCZAK, P. **Compatibilization of Immiscible Polymer Blends by Organoclay: Effect of Nanofiller or Organo-Modifier?.** Macromolecular Materials and Engineering v.298, p.757 – 770, 2012.

YUAN, J.; ULRICH, J.; WANG, J. **Online Measurement of Hydrocortisone Particles and Improvement of the Crystallization Process.** Chem. Eng. Technol. v.32, p.1073-1077, 2009.

WORLD THERMOPLASTIC ELASTOMERS. Report, November 2005, Freedonia Group Cleveland, OH apud Drobny, 2007.