



PAULO BISI DOS SANTOS JUNIOR

**ESTUDO DO PROCESSO DE DEPOLIMERIZAÇÃO DE RESÍDUOS DE
RESINAS DENTÁRIAS DE POLIMETILMETACRILATO (PMMA) VIA PIRÓLISE**

Belém- PA

2022

PAULO BISI DOS SANTOS JUNIOR

**ESTUDO DO PROCESSO DE DEPOLIMERIZAÇÃO DE RESÍDUOS DE
RESINAS DENTÁRIAS DE POLIMETILMETACRILATO (PMMA) VIA PIRÓLISE**

Tese de Doutorado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Recursos Naturais da Amazônia, (PRODERNA/ITEC), da Universidade Federal do Pará, como parte dos requisitos necessários para obtenção do Título de Doutor em Engenharia de Recursos Naturais.

Orientador: Prof. Dr. – Ing. Nélio Teixeira Machado

Belém- PA

2022

**Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)
Sistema de Bibliotecas da UFPA.**

PAULO BISI DOS SANTOS JUNIOR

**ESTUDO DO PROCESSO DE DEPOLIMERIZAÇÃO DE RESÍDUOS DE
RESINAS DENTÁRIAS DE POLIMETILMETACRILATO (PMMA) VIA PIRÓLISE**

Tese submetida ao corpo docente do programa de pós-graduação em Engenharia de Recursos Naturais da Amazônia (PRODERNA/ITEC) da Universidade Federal do Pará como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de doutor em Engenharia de Recursos Naturais.

Banca examinadora:

Prof. Dr. Ing Nélio Teixeira Machado
(Orientador – FAESA/ITEC/UFPA)

Prof. Dr. Luiz Eduardo Pizarro Borges
(Membro Externo – IME/RJ)

Profa. Dra. Carmem Gilda B. Tavares Dias
(Membro Interno – PRODERNA/ITEC/UFPA)

Prof. Dr. Marcelo Costa Santos
(Membro Externo – PPGEQ/ITEC/UFPA)

Prof. Dr. Rafael Rodrigues Lima
(Membro Externo – PPGCF/UFPA)

Prof. Dr. Douglas Alberto Rocha de Castro
(Membro Externo – CEULM/ULBRA)

Dedicatória

À DEUS nosso Pai, criador de tudo que há no céu e na terra e fonte inesgotável de amor e caridade.

Aos meus queridos pais Paulo e Anna, que incondicionalmente me amaram e acreditaram sempre em mim.

A minha esposa Ana Helena, minha companheira e eterno amor.

A minha filha Juliana, sol que brilha todo dia em minha vida.

Agradecimentos

Agradeço primeiramente á Deus por ter permitido viver duas vezes, ultrapassando todos os obstáculos encontrados;

As instituições, Universidade Federal do Pará (UFPA), Secretaria de Estado de Saúde Pública (SESPA) e ao Instituto Militar de Engenharia (IME) por permitirem o meu afastamento para melhor enfrentar esse novo desafio;

Meus agradecimentos e eterna admiração ao meu orientador Prof. Dr. Ing. Nélio Teixeira Machado, pela transparente e humilde forma de transmitir seus conhecimentos e experiências fundamentais para enfrentarmos essa nova etapa;

A Profa. Dra. Carmem Gilda Tavares Dias, por ter acreditado nesta interdisciplinalidade e aberto as portas para início de toda essa jornada;

Agradecimento ao Prof. Dr. Luiz Eduardo Pizarro Borges pela assistência ao trabalho, assim como por ter permitido os experimentos em seu laboratório;

A toda equipe do Laboratório THERMTEK da UFPA

RESUMO

SANTOS JUNIOR, Paulo Bisi dos. **Estudo do processo de depolimerização de resíduos de resinas dentárias de polimetilmetacrilato (PMMA) via pirólise**, 2022. N. 132f. (Tese de doutorado). Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Recursos Naturais, Univerisidade Federal do Pará, Belém, 2022.

Os materiais polímeros devido à diversidade de suas propriedades, facilidade de processamento e capacidade de substituir materiais tradicionais, tornou-se indispensáveis na sociedade moderna, embora, o crescente acúmulo de resíduos plásticos torna-se um problema relevante de difícil gerenciamento. Diante deste quadro, pesquisas em sustentabilidade tem investido em novas estratégias com foco no processamento e transformação dos resíduos plásticos onde o processo de pirólise apresenta-se como tecnologia promissora. Neste trabalho, as sobras de resinas dentarias reticuladas à base de PMMA foram submetidas à pirólise para recuperar o MMA (metilmetacrilato). A degradação térmica de resinas dentarias reticuladas à base de PMMA foram analisadas por TG / DTG para orientar as condições de operação. A pirólise foi realizada em um reator de 143L, a 345, 405 e 420 °C, 1,0 atm. Os produtos líquidos de reação obtidos aos 345 °C, em 30, 40, 50, 60, 70, 80 e 110 minutos, foram caracterizados físico-quimicamente por densidade, viscosidade cinemática e índice de refração. A composição química dos produtos líquidos de reação obtidos a 354°C, em 30, 40, 50, 60, 70, 80 e 110 minutos, a 405 °C, em 50, 70 e 130 minutos e a 420 °C, 40, 60, 80, 100, 110 e 130 minutos foram determinados por GC-MS. As experiências mostram que os rendimentos da fase líquida foram 55,50%, 48,73% e 48,20% (em peso), a 345, 405 e 420 °C, respectivamente, mostrando um comportamento sigmóide suave, diminuindo com o aumento da temperatura do processo, enquanto os da fase gás foram 31,69%, 36,60% e 40,13% (peso), respectivamente, aumentando com a temperatura. A densidade de produtos líquidos de reação, viscosidade cinemática e índice de refração obtidos em 30, 40, 50, 60, 70, 80 e 110 minutos, variaram entre 0,9227 e 0,9380 g/mL, 0,566 e 0,588 mm²/s e 1,401 e 1,414 respectivamente, mostrando erros percentuais entre 0,74 e 2,36%, 7,40 e 10,86% e 0,00 e 0,92%, respectivamente, em comparação com os valores padrão de densidade, viscosidade cinemática e índice de refração do MMA(metilmetacilato) puro a 20 °C. O GC-MS identificou nos produtos líquidos da reação durante a pirólise a 345, 405 e 420°C, 1,0 atm, ésteres de ácidos carboxílicos, álcoois, cetonas e aromáticos, apresentando concentrações de MMA (metilmetacilato) entre 83,454 e 98,975% (área). Para todas as experiências cinéticas de depolimerização a 345, 405 e 420 °C, 1,0 atm, as concentrações de MMA (metilmetacilato) na fase líquida, entre 30 e 80 minutos, atingem purezas acima de 98% (área), diminuindo drasticamente com aumento do tempo de reação após 100 minutos, possibilitando depolimerizar as sobras de resinas dentais reticuladas à base de PMMA por pirólise para recuperar o MMA (metilmetacrilato).

Palavras-chave: PMMA, Pirólise, Análise de Processos, Recuperação de MMA.

ABSTRACT

SANTOS JUNIOR, Paulo Bisi dos. **Study of the depolymerization process of waste from polymethyl methacrylate resins (PMMA) through pyrolysis**, 2022. N. 132f. (Thesis of doctorate degree). Graduate Program in Natural Resources Engineering, Federal University of Pará, Belém, 2022.

Polymer materials, due to the diversity of their properties, ease of processing and ability to replace traditional materials, have become indispensable in modern society, although the growing accumulation of plastic waste has become a relevant problem that is difficult to manage. Given this situation, sustainability research has invested in new strategies focused on the processing and transformation of plastic waste where the pyrolysis process presents itself as a promising technology. In this work, the cross-linked PMMA-based dental resins scraps submitted to pyrolysis to recover MMA (Methylmethacrylate). The thermal degradation of cross-linked PMMA-based dental resins scraps analyzed by TG/DTG to guide the operating conditions. The pyrolysis carried out in a reactor of 143L, at 345, 405, and 420 °C, 1.0 atm. The reaction liquid products obtained at 345 °C, 30, 40, 50, 60, 70, 80, and 110 minutes, physicochemical characterized for density, kinematic viscosity, and refractive index. The chemical composition of reaction liquid products obtained at 354 °C, 30, 40, 50, 60, 70, 80, and 110 minutes, at 405 °C, 50, 70, and 130 minutes, and at 420°C, 40, 60, 80, 100, 110, and 130 minutes determined by GC-MS. The experiments show that liquid phase yields were 55.50%, 48.73%, and 48.20% (wt.), at 345, 405, and 420 °C, respectively, showing a smooth sigmoid behavior, decreasing with increasing process temperature, while that of gas phase were 31.69%, 36.60%, and 40.13% (wt.), respectively, increasing with temperature. The reaction liquid products density, kinematic viscosity, and refractive index obtained at 30, 40, 50, 60, 70, 80, and 110 minutes, varied between 0.9227 and 0.9380 g/mL, 0.566 and 0.588 mm²/s, and 1.401 and 1.414, respectively, showing percentage errors between 0.74 and 2.36%, 7.40 and 10.86%, and 0.00 and 0.92%, respectively, compared to standard values for density, kinematic viscosity, and refractive index of pure MMA (Methylmetacllylate) at 20 °C. The GC-MS identified in the reaction liquid products during pyrolysis at 345, 405, and 420 °C, 1.0 atm, esters of carboxylic acids, alcohols, ketones, and aromatics, showing concentrations of MMA (Methylmetacllylate) between 83.454 and 98.975% (area.). For all the depolymerization kinetic experiments at 345, 405, and 420 °C, 1.0 atm, the concentrations of MMA (Methylmetacllylate) in the liquid phase, between 30 and 80 minutes, reach purities above 98% (area.), decreasing drastically with increasing reaction time after 100 minutes, thus making it possible to depolymerize the cross-linked PMMA-based dental resins scraps by pyrolysis to recover MMA (Methylmethaclylate).

Keywords: PMMA, Pyrolysis, Process Analysis, Recovery of MMA.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Estrutura molecular do PMMA.....	20
Figura 2 - Grupos laterais no monômero do PMMA	21
Figura 3 - Polimerização do MMA via radicais livres.....	22
Figura 4 - Estrutura química do PMMA-HH.....	22
Figura 5 - Estrutura química PMMA-MA=.....	22
Figura 6 - Polimerização do MMA via radicais livres.....	24
Figura 7 - Gráfico representativo de um Cromatograma.....	64
Figura 8 - Sistema de resfriamento e Válvula de controle de fluxo de água.....	68
Figura 9 - Sistema de alimentação/Tanque.....	68
Figura 10 - Sistema de Pré-aquecimento.....	69
Figura 11 - Sistema de queima ou combustão.....	70
Figura 12 - Cilindros de condicionamento do Gás Liquefeito de Petróleo.....	70
Figura 13 - Reatores de Leito Agitado e Leito Catalítico.....	71
Figura 14 - Reator de Leito Agitado da Unidade Piloto (R01).....	72
Figura 15 - Reator catalítico da Unidade Piloto (R02).....	73
Figura 16 - Sistema de agitação mecânica.....	74
Figura 17 - Sistema de condensação.....	75
Figura 18 - Sistema de coleta de produto craqueado.....	76
Figura 19 - Sistema de Cogeração de Gases.....	76
Figura 20 - Sistema de Controle Automatizado: visão externa e internamente.....	77
Figura 21 - Painel de Controle de temperatura (PID).....	78
Figura 22 - Inversor do agitador do reator (a) e da bomba dosadora (b).....	78
Figura 23 - Bombas de resfriamento do sistema.....	79
Figura 24 - Fragmentos de aparas de resina dentárias reticuladas à base de PMMA.....	81
Figura 25 - Roseta contendo dentes agrupados de resina à base de PMMA	81
Figura 26 - Unidade Experimental de Craqueamento em Escala Piloto.....	83
Figura 27 - Descrições das seções operacionais.....	86
Figura 28 - Coluna de destilação Vigreux.....	88
Figura 29 - “coque”, produto sólido gerado após pirólise.....	92
Figura 30 - Análise termogravimétrica (TG/DTG).....	96
Figura 31 - Rendimento de produtos líquidos na fase gasosa por pirolise de aparas de resinas dentárias reticuladas à base de PMMA a temperatura de 345, 405 e 420 °C.....	99
Figura 32 - Massa cumulativa de produtos líquidos de reação obtidos por pirólise de aparas de resinas dentárias reticuladas à base de PMMA a 345°C.....	102
Figura 33 - Rendimento cumulativo de produtos líquidos de reação por pirólise de aparas de resinas dentárias à base de PMMA a 345 °C.....	103
Figura 34 - Curso da temperatura do reator por pirólise de aparas de resinas dentárias reticuladas à base de PMMA a 345 °C	104
Figura 35 - Perfil de concentração de metacrilato de metilo (MMA) por pirólise a 345 °C, 30, 40, 50, 60, 70, 80 e 110 minutos, 405 °C, 50, 70 e 130 minutos e a 420 °C, 40, 60, 80, 100, 110 e 130 minutos	108
Figura 36 - GC-MS de produtos líquidos de reação após pirólise de aparas de resinas dentárias reticuladas à base de PMMA.....	109
Figura 37 - Perfil de concentração de isobutirato de metila em processo de a 345 °C, em 30, 40, 50, 60, 70,80 e 110 minutos.....	110
Figura 38 - Perfil de concentração de isobutirato de metilo, por pirolise de aparas de resinas dentárias reticuladas à base de PMMA.....	111

Figura 39 - Microscopia eletrônica de varredura (SEM) de aparas de resinas dentárias reticuladas à base de PMMA (MAG: x30000).....	112
Figura 40 - Microscopia eletrônica de varredura de aparas de resinas dentárias reticuladas à base de PMMA após pirólise a 345 °C, 1,0 atmosfera e 130 minutos (MAG: x800).....	113

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Parâmetros Econômicos.....	31
Tabela 2 – Principais produtos da pirólise do PMMA em temperaturas diferentes.....	57
Tabela 3 – Índice de Refração a 20 °C.....	62
Tabela 4 – Mostra a biometria das partículas de aparas de resinas dentárias reticuladas à base de PMMA.....	95
Tabela 5 – Parâmetros do processo e balanceio de estado global em estado estacionário por degradação química de aparas de resinas dentárias reticuladas a base de PMMA em temperaturas de 345, 405 e 420 °C.....	98
Tabela 6 – Classes de compostos, somatório de áreas de pico, número CAS e tempos de retenção de compostos químicos identificados por CG MS de produtos líquidos de reação obtidos por pirólise de aparas de resinas dentárias reticuladas à base de PMMA a 345 °C, em 30, 40, 50, 60, 70, 80 e 110 minutos.....	101
Tabela 7 – Caracterização físico-química das frações destiladas.....	105
Tabela 8 – Classes de compostos, somatório de áreas de pico, número CAS e tempos de retenção de compostos químicos identificados por CG MS de produtos líquidos de reação obtidos por pirólise de aparas de resinas dentárias reticuladas a base de PMMA a 405 °C, e 50, 70 e 130 minutos.....	106
Tabela 9 – Classes de compostos, somatório de áreas de pico, número CAS e tempos de retenção de compostos químicos identificados por CG MS de produtos líquidos de reação obtidos por pirólise de aparas de resinas dentárias reticuladas à base de PMMA a 420 °C, e 40, 60, 80, 100, 110 e 130 minutos.....	107
Tabela 10 – Percentagens em massa e massa atômica de aparas de resinas dentárias reticuladas à base de PMMA antes e depois da pirólise pela técnica de EDS.....	114

SUMÁRIO

CAPÍTULO 1 – INTRODUÇÃO E MOTIVAÇÃO.....	11
1.1 – INTRODUÇÃO	11
1.2 - OBJETIVOS.....	13
1.2.1– Geral.....	13
1.2.2– Específicos	13
1.3 – ORGANIZAÇÃO ESTRUTURAL DA PESQUISA	14
CAPÍTULO 2 – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA E FUNDAMENTAÇÃO	15
2.1 – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	15
2.1.1 – Polímeros.....	15
2.1.1.1 – Considerações.....	15
2.1.1.2 – Conceitos básicos, classificação e nomenclaturas.....	16
2.1.1.3 – Propriedades gerais.....	18
2.1.1.4 – Propriedades mecânica dos polímeros.....	18
2.1.1.5 – Propriedades térmicas dos polímeros	19
2.1.2 – Polímeros à base de metilmetacrilato.....	19
2.1.2.1 – Poli(metilmetacrilato) (PMMA).....	20
2.1.2.2 - Processo de produção do PMMA.....	23
2.1.2.3 – Mecanismos da reação de polimerização do MMA	25
2.1.2.4 – Aplicações	25
2.1.3 – Uso do PMMA em odontologia	27
2.1.3.1 – Importância.....	27
2.1.3.2 – Uso do PMMA na indústria odontológica.....	27
2.1.3.3 - Reação adversa do PMMA na clínica odontológica	29
2.1.3.4 – Análise econômica.....	30
2.1.4 – Resinas Acrílicas de uso odontológico à base de poli(metilmetacrilato).....	32
2.1.4.1 – Conceito, tipos e composições	32

2.1.4.2 – Polimerização	33
2.1.4.3 – Fases da mistura.....	34
2.1.4.4 – Propriedades	35
2.1.4.5 – Sorção e solubilidade.....	36
2.1.4.6 – Microdureza KNOOP	37
2.1.4.7 – Deflexão, adaptação e resistência.....	38
2.1.4.8 – Acabamento e polimento.....	38
2.1.5 – Processo de gestão de resíduos plásticos.....	39
2.1.5.1 – Considerações.....	39
2.1.5.2 – Processo de pirólise	42
2.1.5.2.1– Principais tipos de reatores	44
2.1.5.2.2 – Mecanismos que interferem no processo de pirólise	46
2.2 – FUNDAMENTAÇÃO.....	48
2.2.1 – Processo de pirólise do PMMA.....	48
2.2.2 – Depolimerização do PMMA para recuperação de MMA	51
2.2.3 – Ocorrência de produtos secundários de reação no processo de depolimerização do PMMA.....	57
2.2.4 – Fundamentos de Caracterização Físico-Químicas do produto líquido orgânico e das frações destiladas do processo de depolimerização do PMMA via pirólise.....	59
2.2.4.1 – Densidade	59
2.2.4.2 – Viscosidade Cinemática	60
2.2.4.3 – Índice de Refração	61
2.2.5 – Fundamentos de Caracterização Textural do Produto Líquido Orgânico (PLO) e das frações Destilados.....	62
2.2.5.1 – Análise termogravimétrica (TGA).....	62
2.2.5.2 – Análise com Microscopia Eletrônica de Varredura e Espectroscopia de Energia Dispersiva (MEV/EDS)	63

2.2.6 – Fundamentos de Caracterização Composicional do Produto Líquido Orgânico (PLO) e das frações Destilados	64
2.2.6.1 – Análise por Cromatografia Gasosa acoplada ao Espectrômetro de Massas ...	64
2.2.7 – Balanço de Matéria, rendimento dos produtos de reação (fase líquida, fase sólida e fase gás).....	65
2.2.8 – Reator de Craqueamento (Pirólise) em Unidade Escala Piloto.....	66
2.2.8.1 – Sistemas do reator de Craqueamento (Pirólise) em Unidade Escala Piloto ...	67
2.2.8.1.1 - Sistema de Resfriamento	67
2.2.8.1.2 – Sistema de Alimentação.....	68
2.2.8.1.3 – Sistema de Pré-aquecimento	68
2.2.8.1.4 - Sistema de Queima e Combustão	69
2.2.8.1.5 – Processo de Reação ou Sistema de Transformação Termoquímica.....	70
2.2.8.1.6 - Sistema de Agitação Mecânica.....	73
2.2.8.1.7 – Sistema de Condensação.....	74
2.2.8.1.8 – Sistema de Coleta de Produto de Separação (craqueado).....	75
2.2.8.1.9 - Sistema de Cogeração de Gases não Condensáveis	76
2.2.8.1.10 – Sistema de Controle ou Painel de Controle	77
CAPÍTULO 3 – MATERIAL E MÉTODOS.....	80
3.1 – MATERIAL.....	80
3.1.1 – Resinas Dentárias reticuladas à base de PMMA	80
3.1.2 – Produto Líquido Orgânico (PLO)	80
3.1.3 – Metil Metacrilato de Metila (MMA).....	80
3.2 – CARACTERIZAÇÃO DA MATÉRIA PRIMA	81
3.2.1 – Análise Biométrica.....	81
3.2.2 – Análise Termogravimétrica (TGA).....	82
3.2.3 – Análise de Microscopia Eletrônica de Varredura e Espectroscopia de Energia Dispersiva (MEV/EDS).....	82
3.3 – APARATOS E PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS.....	83

3.3.1 – Ensaio de Pirólise em Unidade de Escala Piloto.....	83
3.3.1.1 – Aparatos (Equipamentos)	83
3.3.1.2 – Ensaio Experimental.....	86
3.3.2 – Ensaio de Purificação do Produto Líquido Orgânico (PLO) via Destilação Fracionada	87
3.3.2.1 – Aparatos (Equipamentos)	87
3.3.2.2 – Ensaio Experimental.....	88
3.4 – CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DAS FRAÇÕES DESTILADAS.....	89
3.4.1 – Densidade	89
3.4.2 – Índice de Refração.....	89
3.4.3 – Viscosidade Cinemática	90
3.5 – CARACTERIZAÇÃO COMPOSICIONAL DO PRODUTO LÍQUIDO DA REAÇÃO DE DEPOLIMERIZAÇÃO DO PMMA E DAS FRAÇÕES DESTILADAS....	91
3.5.1 – Análise por Cromatografia Gasosa Acoplada a Espectrofotômetro de Massa (GC-MS).....	91
3.6 – ANÁLISE MORFOLÓGICA E TEXTURAL DO PRODUTO SÓLIDO DA REAÇÃO DE DEPOLIMERIZAÇÃO DO PMMA.....	91
3.6.1 – Análise de Microscopia Eletrônica de Varredura e Espectroscopia de Energia Dispersiva (MEV/EDS).....	91
3.7 – BALANÇO DE MASSA DO PROCESSO DE DEPOLIMERIZAÇÃO DO PMMA	92
3.8 – FLUXOGRAMA DA PESQUISA	93
CAPÍTULO 4 – RESULTADOS E DISCUSSÃO	94
4.1 – BIOMETRIA DE APARAS DE RESINAS DENTÁRIAS RETICULADAS À BASE DE PMMA.....	94
4.2 – ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA (TG/DTG) DE APARAS DE RESINAS DENTÁRIAS RETICULADAS À BASE DE PMMA	96
4.3 – PIRÓLISE DE APARAS DE RESINAS DENTÁRIAS RETICULADAS A BASE DE PMMA.....	97

4.3.1 – Condições do processo, balanços de material e rendimentos de produtos de reação por pirólise de resíduos ou aparas de resinas dentárias reticuladas a base de PMMA.....	97
4.3.2 – Cinética de degradação térmica do PMMA	102
4.4 – ANÁLISE FÍSICO-QUÍMICA DAS FRAÇÕES DESTILADAS	104
4.5 – ANÁLISE QUÍMICA DOS PRODUTOS LÍQUIDOS DA REAÇÃO.....	105
4.5.1 – Cinética do perfil da composição de produtos líquidos de reação (MMA) por GC-MS	105
4.5.2 – Influência do tempo de reação nos produtos secundários da reação (isobutirato de metila).....	110
4.5.3 – Influência da temperatura nos produtos secundários da reação (isobutirato de metila).....	111
4.6 – MORFOLOGIA DE APARAS DE RESINAS DENTÁRIAS RETICULADAS À BASE DE PMMA.....	112
4.6.1 – Análise SEM de aparas de resinas dentárias reticuladas à base de PMMA.....	112
4.6.2 – Análise EDS de aparas de resinas dentárias reticuladas à base de PMMA.....	113
CAPÍTULO 5 – CONCLUSÕES E SUGESTÕES PARA NOVOS ESTUDOS	115
5.1 – CONCLUSÕES	115
5.2 – SUGESTÕES PARA NOVOS ESTUDOS	117
CAPÍTULO 6 – REFERÊNCIAS	118
ANEXO I.....	133

CAPÍTULO 1 – INTRODUÇÃO E MOTIVAÇÃO

1.1 – INTRODUÇÃO

Os materiais polímeros são indispensáveis na sociedade moderna devido à diversidade de suas propriedades e facilidade de processamento, fazendo parte do cotidiano das pessoas, devido à capacidade de substituir materiais tradicionais, reforçando um dos problemas de maior relevância para a sociedade atual: o gerenciamento e a disposição dos resíduos sólidos, dentre os quais o plástico (BRAIDO, 2014).

O crescente acúmulo de resíduos plásticos vem causando problemas consideráveis no mundo atual, devido ao seu grande volume e dificuldade no seu tratamento. Embora, o aterro sanitário e a incineração sejam os métodos tradicionais de tratamento destes resíduos, não constituem uma solução promissora, visto que os depósitos adequados são caros, a incineração estimula a emissão de gases tóxicos e a reciclagem em novos produtos plásticos só pode ser feita parcialmente, pois uma grande quantidade deles são considerados produtos contaminados (BRÁS, 2011).

Diante deste cenário, pesquisas estratégicas na área tecnológica têm buscado continuamente, novas tecnologias com foco no processamento de resíduos plásticos onde a pirólise apresenta-se como um método promissor para o tratamento destes resíduos, já que gera produtos que podem ser reutilizados. Por essa razão, foram estudadas técnicas de recuperação do monômero metacrilato de metila, MMA a partir do PMMA pela implantação de uma rota tecnológica a nível industrial.

Poli(metilmacrilato) (PMMA) é um polímero acrílico (éster de ácido acrílico) com propriedades e características superiores, incluindo alta resistência a radiação ultravioleta (UV), alta transmissão de luz, transparência óptica, elevada estabilidade, elevado brilho e dureza (maior dureza superficial entre todos os termoplásticos), boa resistência à abrasão, boa rigidez, baixa-média densidade (1,17-1,20 g/cm³), entre outras (ALI et al., 2015), sendo um dos mais importantes materiais poliméricos industriais, amplamente utilizado na indústria automobilística, construção, móveis, eletrônica, mídia ótica, comunicação móvel, cosméticos, medicina/odontologia e até na indústria de brinquedos (ALI et al., 2015; SPASOJEVIC et al., 2015).

O PMMA é compatível com tecidos humanos, tornando-se um importante material para transplantes e próteses, especialmente no campo da oftalmologia devido às suas propriedades de transparência, biocompatibilidade, não toxicidade e ausência de irritação

tecidual (por exemplo, lente intraocular) (GOZUM et al., 2003; SPASOJEVIC et al., 2015) bem como no campo da deontologia/odontologia por causa de sua boa biocompatibilidade, cor, estabilidade mecânica, não permeabilidade aos fluidos corporais, boa aparência estética, ausência de sabor, de odor e de irritação aos tecidos, e particularmente adesão aos dentes (por exemplo, como cimento ósseo, resinas dentárias, entre outros) (SPASOJEVIC et al., 2015).

Espera-se que a produção mundial de PMMA atinja $2,85 \cdot 10^6$ toneladas até 2020, crescendo a uma taxa anual de 6,1% de 2013 a 2020 (MARKET RESEARCH REPORT, 2017) e, como polímero amigo do ambiente, o PMMA é um material que pode ser reciclável (KAMINSKY et al., 2004). Ao longo dos anos, os resíduos de plástico eram comumente despejados em um aterro comum ou incinerados para recuperação de energia. No entanto, nas últimas décadas, a produção global de plásticos aumentou de 108 milhões de toneladas em 1989 para 335 milhões de toneladas em 2016 resultando no aumento dos fluxos de resíduos (PLASTICS – THE FACTS, 2017). Em 2016, apenas na Europa, foram coletadas 27,1 milhões de toneladas de resíduos plásticos, sendo 31,1% reciclados, 41,6% incinerados e 27,3% preenchidos (PLASTICS – THE FACTS, 2017), representando um dos maiores desafios para o descarte e reciclagem de resíduos plásticos.

A maioria dos polímeros pode ser pirolisado em hidrocarbonetos (olefinas, compostos aromáticos e alifáticos) (KAMINSKY, 1993). No entanto, por pirólise de polimetilmetacrilato e poliestireno, os principais produtos líquidos da reação são seus monômeros precursores como metacrilato de metila (MMA) e estireno (KAMINSKY, 1993; KAMINSKY et al., 2004). Neste cenário, a pirólise, um dos processos mais promissores para converter polímeros orgânicos de alto peso molecular (macromoléculas) em fragmentos menores (KAMINSKY e FRANCK, 1991) provou ser um meio alternativo para depolimerização de poli(metilmetacrilato) (PMMA) em metacrilato de metila (MMA) (KAMINSKY et al., 1993; KAMINSKY et al., 2004) onde a literatura relata diversos estudos sobre o tema (KAMINSKY, 1993; KAMINSKY et al., 2004; ARISAWA e BRILL, 1997; GRAUSE et al., 2006).

Em razão das excelentes propriedades físico-químicas do PMMA, tais como translucidez, leveza, rigidez, alto grau de não reatividade (inerte), a produção de PMMA e seus subprodutos tem aumentado consideravelmente nos últimos anos, embora o valor comercial do monômero MMA e do polímero PMMA sejam relativamente altos, em comparação com monômeros e plásticos tradicionais (CHARMONDUSIT; SEELUANGSAWAT, 2009; SZABO et al., 2011).

Na década de 40, começaram a ser produzidos em escala industrial, para o comércio odontológico, dentes de plásticos utilizados em próteses totais e parciais, fixas e removíveis, que tinham como principal matéria prima o poli(metilmetacrilato). Contudo, no processo produtivo de dentes artificiais, aproximadamente 80% do polímero produzido é descartado (BHARGAVA et al., 2016; BRAIDO et al., 2018), e aproximadamente 50% do material fabricado é desprezado pelo controle de qualidade, ocasionando um real problema para o gerenciamento desses resíduos industriais, além de ser um polímero de valor elevado quando comparado com outros polímeros de ampla utilização o que faz aumentar o custo final do produto (BRAIDO et al., 2018).

Os estudos mais recentes (SZABO et al., 2011; BHARGAVA et al., 2016; BRAIDO et al., 2018) explicam que quando este polímero é submetido à pirólise, o PMMA sofre depolimerização resultando em uma elevada taxa de recuperação do monômero inicial, o metacrilato de metila (MMA), tornando, este processo de grande interesse industrial.

Baseado no exposto acima e nos conhecimentos atuais é possível obter, a partir da destilação do Produto Líquido Orgânico (PLO), produzido via depolimerização do PMMA, o monômero MMA em elevadas concentrações, para reutilização como matéria prima com características físico-químicas e de transporte semelhantes ao MMA comercial da fabricação de resinas dentárias. Nesse contexto, o presente trabalho visa investigar de forma sistemática, através da influência dos parâmetros fundamentais de processos (temperatura de pirólise e tempo de reação), a concentração de MMA no produto líquido de reação, em escala piloto.

1.2 - OBJETIVOS

1.2.1– Geral

A presente pesquisa tem como proposta estudar de forma sistemática a influência de diferentes variáveis operacionais na cinética de depolimerização de resíduos de resinas dentárias à base de poli(metilmetacrilato) - PMMA com ligações cruzadas via pirólise e purificação do monômero via destilação fracionada.

1.2.2– Específicos

1.2.2.1 – Realizar a caracterização das resinas dentárias à base de PMMA por Análise Biométrica e Termogravimétrica;

1.2.2.2 - Realizar e estudar o Processo de Pirólise de resinas dentárias à base de PMMA em Unidade de escala Piloto nas temperaturas de 345 °C, 405 °C e 420 °C;

1.2.2.3 - Estudar o processo de purificação do produto líquido orgânico (PLO) resultante da etapa de pirólise via destilação fracionada;

1.2.2.5 - Realizar a caracterização Físico-química do produto líquido purificado pelo processo de destilação: Densidade, Viscosidade Cinemática, índice de Refração;

1.2.2.6 - Realizar a caracterização composicional do produto líquido purificado pelo processo de destilação através de análise de GC-MS;

1.2.2.7 - Realizar a caracterização superficial da resina à base de PMMA industrializada e do produto sólido (coque) gerado pelo processo de pirólise por análise de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS);

1.3 – ORGANIZAÇÃO ESTRUTURAL DA PESQUISA

A estruturação desta tese segue 6 (seis) capítulos caracterizados da seguinte forma. O Capítulo 1 apresenta resumidamente uma breve introdução ao tema e a motivação que nos levou para desenvolver a pesquisa além dos objetivos que buscamos alcançar. No Capítulo 2 é explorado o estado da arte através dos embasamentos científicos utilizados e a fundamentação da pesquisa. Já no Capítulo 3 são descritos os materiais e métodos utilizados para o desenvolvimento do experimento, divididos por sessão. No Capítulo 4 os resultados alcançados no experimento são apresentados através de tabelas e figuras e discute também os resultados obtidos comparando-os com a fundamentação da pesquisa e o Capítulo 5 são apresentadas as conclusões da pesquisa respondendo os questionamentos iniciais e sugestões para novos estudos e no Capítulo 6 são listadas as referencias bibliográficas utilizadas.

CAPÍTULO 2 – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA E FUNDAMENTAÇÃO

2.1 – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1.1 – Polímeros

2.1.1.1 – Considerações

A compreensão da natureza dos polímeros segundo Mano e Mendes (1999) se iniciou a partir de 1920 quando Hermann Staudinger, químico alemão, usou a palavra “macromoléculas” para denominá-los, onde foi considerado em sua obra que a estrutura química da borracha natural era na verdade um material constituído de cadeia longa e não agregado coloidais de pequenas moléculas como se pensava. O conceito de macromoléculas recebido por Hermann Staudinger não foi muito bem aceito inicialmente, e só em 1928 foi definitivamente reconhecido que os polímeros eram na verdade substância de peso molecular elevado.

Canevarolo Jr. (2002) comenta que existe uma grande semelhança entre os conceitos de macromoléculas e polímeros, onde o primeiro é formado por grandes moléculas de acentuado peso molecular podendo ou não ter unidades químicas repetidas. Já os polímeros são macromoléculas com unidades químicas repetitivas de pesos moleculares múltiplos, embora, nem toda macromolécula seja um polímero.

Para Kloss et al. (2005) dado o fato que a maioria dos polímeros sintéticos tem peso molecular na faixa de alguns milhares a alguns milhões de unidades de massa atômica, é impraticável tentar representar uma molécula polimérica completa, então a unidade estrutural do polímero é colocada entre parênteses.

Callister Jr. (2008) explica que o termo polímero é muito difundido, referindo-se à designação de material com cadeias poliméricas extensas ligadas entre si por ligações de natureza covalente. Os polímeros comercialmente interessantes possuem pesos moleculares da ordem de 10.000g/mol .

Nogueira et al. (2004) explicam que os polímeros são materiais que podem ser de natureza orgânica ou inorgânica; de fontes diversas, podendo ser naturais ou sintéticos, que possuem peso molecular elevado, cadeias extensas, formado por grande quantidade de macromoléculas, obtidas a partir da adição e repetição de moléculas menores.

Para Marques (2009) uma das formas mais simples de classificar os diversos tipos de polímeros é dividi-los em dois grupos principais, segundo o seu comportamento face ao calor: os termoplásticos e os termoendurecíveis. Os termoplásticos compõem a maior parte matéria prima dos polímeros comercializados e apresentam como característica principal, poderem ser fundidos diversas vezes. Dependendo do tipo do plástico, também podem dissolver-se em vários solventes, sendo possível a sua reciclagem. Os termoendurecíveis são rígidos e frágeis, sendo muito estáveis a variações de temperatura. O aquecimento do polímero a altas temperaturas promove a decomposição total do material tornando complicada a sua reciclagem.

2.1.1.2 – Conceitos básicos, classificação e nomenclaturas

Para Geetha et al. (2006) os polímeros são macromoléculas compostas a partir da união, por meio de ligações covalentes, de moléculas menores, que se repetem. A palavra polímero origina-se do grego poli (muitos) e mero (unidade de repetição). Os polímeros são sintetizados a partir de moléculas simples chamadas monômeros por um processo de polimerização.

O monômero é a matéria prima para produção do polímero, dependendo da estrutura química, tipo de ligação covalente e número médio de meros – estruturas moleculares resultantes da incorporação dos monômeros às cadeias poliméricas – este pode ser dividido em três grandes classes: plásticos, borrachas e fibras (RAMOS, 2007).

Braido (2014) aponta que para os polímeros há diversas classificações na literatura, as quais dependem das características dos monômeros, dos processos de produção ou da aplicação final. Com isso, de forma a simplificar pode-se abordar as seguintes classificações usualmente empregadas: quanto à ocorrência na natureza, estrutura química, ao seu método de preparação, às suas características tecnológicas e quanto ao seu comportamento mecânico.

Quanto à ocorrência na natureza, podem ser classificados segundo Vauthier e Bouchemal (2009) como: naturais, que são encontrados espontaneamente na natureza, como a seda, a celulose, as fibras de algodão, ou sintéticos, os quais são produzidos industrialmente, como o polipropileno (PP), o poli(tereftalato de etileno) (PET), o polietileno (PE), o poli(cloreto de vinila) (PVC).

Para Callister e Rethwisch (2009) os polímeros também podem ser classificados de acordo com a estrutura molecular das cadeias como lineares, ramificados ou reticulados. Os polímeros lineares são aqueles que possuem apenas uma cadeia principal, em que os

monômeros se ligam de forma sequencial e contínua. Polímeros ramificados são aqueles em que da cadeia principal partem prolongamentos formados pelo mesmo mero que compõe a cadeia principal ou por outro mero formando diferentes arquiteturas. Os polímeros reticulados, por sua vez, são aqueles em que as cadeias poliméricas estão unidas por ligações cruzadas, ou seja, estão ligadas entre si, formando uma rede tridimensional.

Quanto ao comportamento mecânico, cita Junior (2006) termoplásticos são materiais poliméricos sólidos na temperatura de utilização, mas podem ser fundidos novamente, sendo possível moldá-los várias vezes. Quando fundidos e resfriados, os termoplásticos se solidificam e adquirem a forma do molde, sendo recicláveis mecanicamente. Alguns exemplos são o PP, o PE, o PET, o PVC e o poliestireno (PS). Os polímeros termorrígidos ou termofixos, por sua vez, quando submetidos a um aumento de temperatura, comentam Spinacé e Paoli (2005), amolecem e fluem, adquirindo a forma do molde, reagem quimicamente, formando ligações cruzadas entre cadeias e se solidificam. Assim, o aumento de temperatura e de pressão não tem mais influência, pois os materiais se tornam insolúveis, infusíveis e não recicláveis por via mecânica. Nessa categoria destacam-se a resina de fenol-formaldeído e o epóxi.

Quanto ao número de monômeros envolvidos na formação da cadeia macromolecular, explica Ramos et al. (2006) os polímeros podem ser classificados: polímeros preparados a partir de um único monômero, sendo chamados de *homopolímeros*; e polímeros onde dois ou mais monômeros são empregados, os *copolímeros*.

Segundo Cagnoli et al. (2005) nos copolímeros, as unidades monoméricas podem ser distribuídas randomicamente (copolímero randômico ou aleatório), de modo alternado (copolímero alternado) ou em blocos (copolímero em bloco) e, ainda, um polímero pode ramificar a cadeia de outro polímero, constituindo um copolímero *graftizado* ou *enxertado*.

Conforme Mano e Mendes (1999) segundo o encadeamento da cadeia polimérica os polímeros podem ser distribuídos em inúmeros grupos, como polihidrocarbonetos, poliamidas, poliésteres, poliacetais, poliuretanos e etc. Relativamente ao encadeamento da cadeia polimérica, os monômeros podem ser incorporados à cadeia de modo regular, do tipo cabeça-calda, que é a mais comum, ou do tipo cabeça-cabeça, cauda-cauda.

A classificação dos polímeros quanto ao método de preparação, ainda citado por Mano e Mendes (1999) foi proposta por Carothers em 1929, em que os polímeros são divididos em duas classes: polímeros de adição e de condensação. Os polímeros de adição são aqueles em que, durante a sua formação, fica isento da perda de massa nos moldes de compostos de peso

molecular baixo. Os polímeros de condensação, por sua vez, resultam da reação de dois grupos funcionais reativos com a eliminação de moléculas de baixo peso molecular.

Callister Jr. (2008) explica que um polímero de adição tem sempre os mesmos átomos dos monômeros em suas unidades repetitivas, enquanto os polímeros de condensação têm menos átomos em suas unidades repetitivas do que os monômeros originais.

Quanto à nomenclatura Mano e Mendes (1999) citam três diferentes sistemas para denominação dos polímeros, que são baseadas na origem dos polímeros, real ou virtual; na estrutura do *mero*, isto é, na unidade química que se repete ao longo da cadeia macromolecular; ou em siglas, de uso tradicional, baseadas em abreviações do nome dos monômeros escrito em inglês.

2.1.1.3 – Propriedades gerais

Para Callister Jr. (2008) a influência dominante no comportamento de um polímero é a sua morfologia até mesmo à sua estrutura molecular fundamental, ou seja, a morfologia depende dos aspectos químicos, mas as propriedades observadas são aquelas decorrentes dos arranjos das cadeias poliméricas e sua resposta às forças deformadoras.

Callister Jr. (2008) acrescenta ainda que, a variação estrutural de um polímero influi decisivamente nas propriedades desse material, por exemplo, os polímeros lineares e ramificados são termoplásticos, isto é, quando aquecidos em determinada temperatura amolecem e reverte essa condição quando resfriados.

2.1.1.4 – Propriedades mecânica dos polímeros

Segundo Amorim (2015) o conhecimento do comportamento mecânico de um polímero, ou seja, a resposta aos esforços, deformação, e o conseqüente escoamento, faz se necessário para o projeto de componentes e a previsão da vida útil do mesmo. O ensaio de tração tem o objetivo de fornecer uma curva de tensão (deformação) a partir da qual são extraídas diversas propriedades acerca do material.

O comportamento dos materiais termofixos é frágil, mas duros e, por conseguinte sua deformação máxima possui um valor percentual reduzido, promovem pouca sensibilidade à taxa de carregamento e a variações de temperatura (RAMOS, 2007). Os termoplásticos possuem um comportamento dúctil e com deformações percentuais elevadas. Estes polímeros são altamente sensíveis à taxa de deformação e à temperatura.

2.1.1.5 – Propriedades térmicas dos polímeros

Apesar de serem maus condutores de calor, cita Amorim (2015) a relação dos polímeros com aumento e diminuição de temperatura é muito importante. A capacidade dos materiais poliméricos de transferir/conduzir é medida pela condutividade e difusividade térmicas. A capacidade de armazenar calor é avaliada pelo calor específico. As alterações de volume relacionadas às variações de temperatura são estimadas através do coeficiente de expansão térmica.

Segundo Ramos (2007) alguns conceitos podem ser lembrados:

- Calor específico - é a quantidade de energia gasta para promover à elevação em $1\pm C$ a unidade de massa do material. Os metais apresentam valores da ordem de $0,1 \text{ cal/g } \pm C$, enquanto os plásticos variam de $0,2$ a $0,5 \text{ cal/g } \pm C$ e a água possui calor específico de $1 \text{ cal/g } \pm C$;
- Condutividade térmica - mede a quantidade de calor transferido, na unidade de tempo, por unidade de área, através de uma espessura unitária, sendo $1\pm C$ a diferença entre as faces. Expressa as características do material se um bom ou mau condutor de calor;
- Expansão térmica - é a propriedade que mede o volume adicional necessário a acomodar os átomos e moléculas que vibram mais rápido em função do aquecimento. É avaliada pelo coeficiente de dilatação térmica linear. Este valor é muito mais elevado;
- Temperatura de transição vítrea, T_g - no estudo de materiais poliméricos é importante o conhecimento de uma propriedade chamada temperatura de transição vítrea, T_g . A T_g é uma temperatura de referência para avaliação do comportamento do material, à proporção que a temperatura desce abaixo de T_g o polímero adquire um comportamento cada vez mais frágil e à medida que a temperatura ultrapassa a T_g , o material torna-se cada vez mais com aspectos semelhantes à borracha. No geral, valores de T_g bem abaixo da temperatura ambiente definem o domínio dos elastômeros e valores acima de temperatura ambiente definem o domínio dos polímeros estruturais;
- Temperatura de fusão cristalina, T_f - é o valor médio da faixa de temperatura em que durante o aquecimento, desaparecem as regiões cristalinas. Neste ponto a energia do sistema é suficiente para vencer as forças intermoleculares secundárias entre as cadeias de fase cristalina, mudando do estado borrachudo para estado viscoso (fluido).

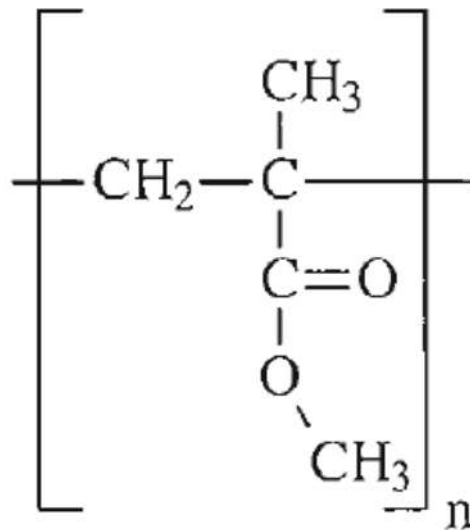
2.1.2 – Polímeros à base de metilmetacrilato

2.1.2.1 – Poli(metilmetacrilato) (PMMA)

Segundo Teixeira (2012), o PMMA é um material termoplástico rígido, amorfo e transparente sendo considerado um dos mais modernos materiais e com maior qualidade de mercado da atualidade além de ser o primeiro polímero acrílico obtido industrialmente.

O PMMA foi o primeiro polímero acrílico produzido por Rohm e Maas (1927) *apud* Braido (2014), sendo comercializado originalmente como uma solução do polímero em solvente orgânico. O PMMA, também conhecido como vidro acrílico, é um homopolímero termoplástico obtido por intermédio da polimerização do monômero metacrilato de metila (MMA). A estrutura molecular básica do PMMA está representada na Figura 1

Figura 1 – Estrutura molecular do PMMA.



Fonte: Júnior (2006)

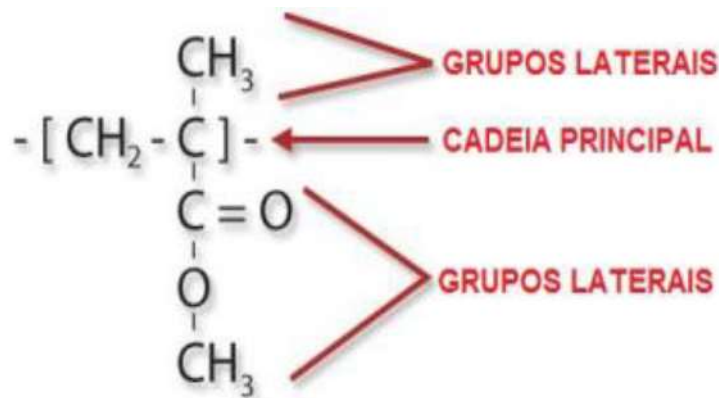
Peixoto (2007) enfatiza que o Poli(metilmetacrilato) (PMMA) é um termoplástico rígido, transparente, sintético, com excelente resistência química e mecânica; por isso, de grande aceitação no mercado devido suas propriedades intrínsecas associadas a leveza e moldabilidade. Outra característica do PMMA é a alta resistência química, embora seja suscetível ao ataque de agentes oxidantes e alcalinos. O PMMA possui densidade de 1,19 g/cm³ e temperatura de transição vítrea de aproximadamente 105 °C.

Cecchi (2013) compara as propriedades do PMMA com as do vidro enfatizando que o PMMA é mais leve, pois a densidade do vidro é 2,5 g/cm³, o que corresponde a mais que a metade da densidade do polímero; possui maior resistência ao impacto, não estilhaça quando

esse limite é superado, é mais dúctil e pode ser processado em temperaturas menores (60-100 °C) que o vidro (240- 250 °C).

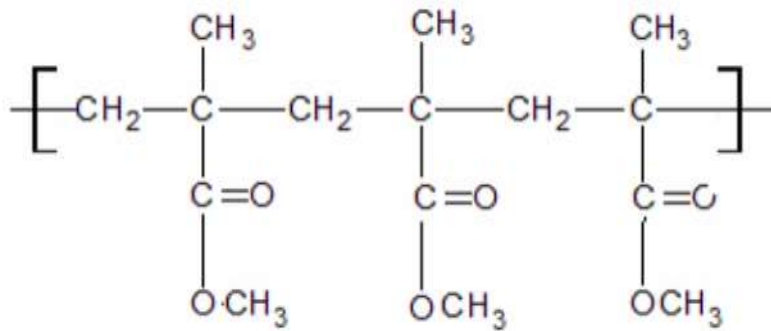
A estrutura química do PMMA segundo Osswald et al. (2006) define suas propriedades, já que há dois grupos laterais independentes ligados à cadeia principal, como mostrado na Figura 2. Os autores apontam que o PMMA é amorfo devido à presença dos grupos laterais volumosos que impedem a cristalização do polímero. Esses grupos também restringem a mobilidade da cadeia e o deslizamento entre cadeias poliméricas, conseqüentemente na temperatura ambiente o PMMA apresenta estrutura rígida, além de apresentar uma alta temperatura de transição vítrea ($T_g \sim 100$ °C) e baixa contração durante seu processamento.

Figura 2 – Grupos laterais no monômero do PMMA.

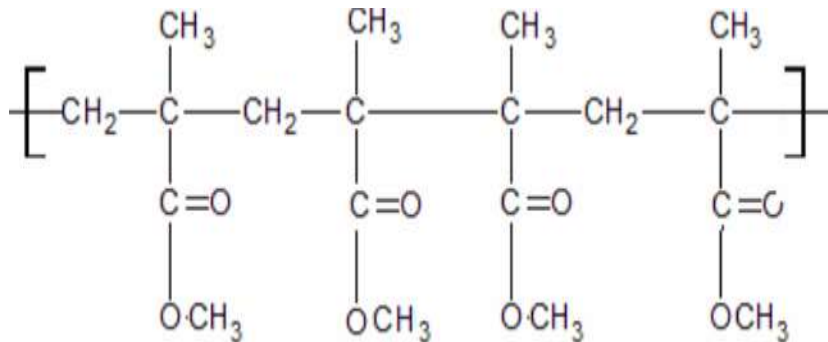


Fonte: Osswald et al. (2006) *apud* Cecci (2013)

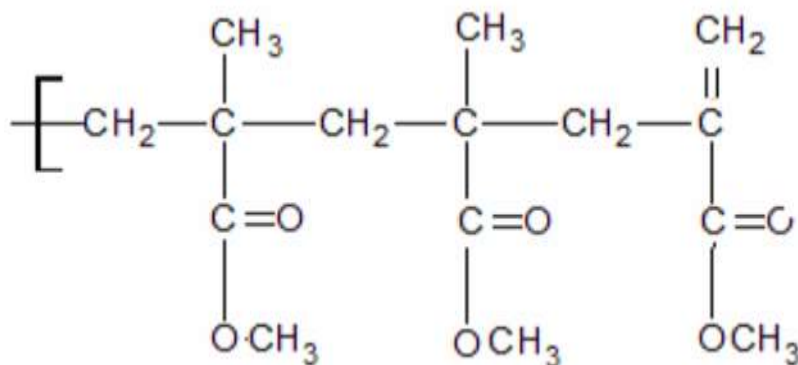
O PMMA comercial, consoante o processo utilizado para sua preparação, pode conter a totalidade ou algumas das seguintes cadeias na sua composição: cadeias saturadas como o PMMA-H, cadeias saturadas caracterizadas por ligações cabeça-cabeça (PMMA-HH), ou ainda cadeias insaturadas tal como o PMMA com um grupo vinil (PMMA-CH=CH₂) ou metallyl (PMMA-MA=) terminal (ANTÔNIO, 2007) Pode ser observado nas figuras 3, 4 e 5 as estruturas químicas das cadeias supracitadas.

Figura 3 – Estrutura do PMMA-H.

Fonte: Adaptado de António (2007)

Figura 4 – Estrutura química do PMMA-HH.

Fonte: Adaptado de António (2007)

Figura 5 – Estrutura química PMMA-MA=.

Fonte: Adaptado de António (2007)

Segundo Braido (2014) o PMMA destaca-se como um dos polímeros que podem ser utilizado para aplicação médica em enxertos, confecção de lentes de óculos e confecção de próteses dentárias.

Para Canevarolo Jr. (2006) o PMMA é um importante termoplástico opticamente transparente e de fácil coloração, além de apresentar boa resistência ao impacto, melhor que o vidro e poliestireno.

Na produção de próteses dentárias, aproximadamente 80% do PMMA produzido é descartado pelo processamento industrial, comenta Braido et al. (2018). Quando submetido à pirólise, o PMMA sofre depolimerização, resultando na produção do monômero inicial, o metacrilato de metila (MMA), sendo considerado ainda, como um dos processos para a reciclagem termoquímica desse polímero, que possibilita a recuperação em torno de 97% do monômero MMA, a temperaturas entre 400 e 500 °C.

Szabo et al. (2011) ressaltam que o produto líquido adquirido na fase de pirólise do PMMA pode ser polimerizado novamente, entretanto, pode conter impurezas devido a elementos extras da massa, como pigmentos e outros aditivos. Assim, o monômero deve ser purificado, pelo processo de destilação, por exemplo, para o reaproveitamento e produção de novos polímeros.

2.1.2.2 - Processo de produção do PMMA

Segundo Silva (2017), Otto Rohm foi o primeiro a investigar a química dos polímeros acrílicos. Inicialmente, a polimerização do PMMA foi realizada entre duas placas de vidro, originando uma placa de polímero transparente e muito resistente, a qual se separou facilmente das placas de vidro. Rohm chamou essa placa de “Vidro Orgânico” e iniciou a produção, em pequena escala, de placas de PMMA na Rohm & Haas, na Alemanha e, também na Du Pont nos Estados Unidos da América e na *Imperial Chemical Industries* – ICI, na Inglaterra.

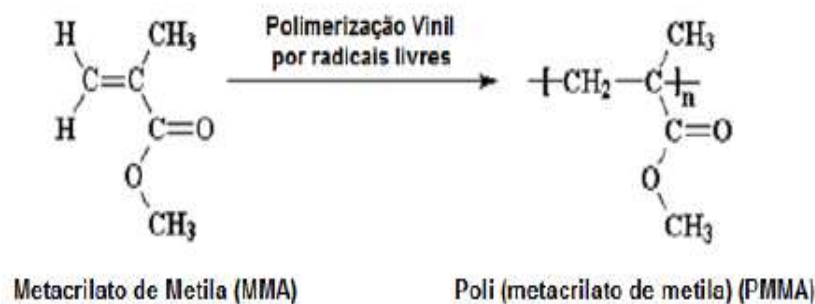
Cecchi (2013) comenta que as técnicas de polimerização dependem da aplicação do polímero e podem ser classificadas em homogêneas, que ocorrem em apenas uma fase como na polimerização em massa e em solução; e heterogêneas, que ocorrem em mais de uma fase, sendo uma fase que contém o polímero e a outra o diluente. As técnicas homogêneas têm como principal desvantagem a alta viscosidade atingida pelo sistema, que pode interferir no controle das condições da reação.

Para Júnior (2006) há dois mecanismos básicos para o crescimento das cadeias poliméricas: a polimerização em cadeias e a polimerização em etapas. A polimerização em cadeia é constituída, geralmente, por três etapas: iniciação, propagação e terminação. Quanto

à polimerização por etapas ao menos dois grupos funcionais distintos reagem entre si provocando o crescimento das cadeias poliméricas.

Na indústria, o método mais utilizado é por poliadição via radicais livres, afirma Júnior (2007), sendo iniciada por um iniciador do tipo peróxido orgânico ou do tipo azo composto, que gera radicais livres por aquecimento. Assim, os radicais livres reagem com as ligações duplas do monômero resultando na reação de polimerização em cadeia que dá origem ao PMMA Figura 6.

Figura 6 – Polimerização do MMA via radicais livres.



Fonte: Cecci (2013)

Para Rodrigues (2019) é importante destacar que, o MMA comercial contém até 0,1% de inibidor como a hidroquinona (C₆H₄(OH)₂), uma vez que apresenta o efeito de auto polimerização, o qual é indesejável durante a estocagem. O inibidor deve ser removido antes da polimerização, para tanto se recomenda o uso de destilação à pressão reduzida ou, na presença de soluções alcalinas.

Machado et al. (2007) especificam que há dois fenômenos cinéticos típicos dessa reação de polimerização: os efeitos gel e vítreo, que ocorrem em razão do aumento da viscosidade do meio reacional, ocasionando decréscimo da mobilidade das espécies do meio, podendo tornar algumas reações limitadas pela difusão. Assim, as taxas de terminação e de propagação podem ser reduzidas drasticamente.

Besteti (2009) considera que o efeito gel também é conhecido como efeito “Trommsdorf” e está relacionado à queda considerável das taxas de terminação como consequência da diminuição da mobilidade das cadeias, isto é, pelo aumento da concentração de radicais. Segundo Bergamonti et al. (2018) esse fenômeno influencia as propriedades finais do produto.

Ainda segundo Besteti (2009) o efeito vítreo, por sua vez, está correlacionado à temperatura do meio reacional, já que a T_g do meio tende a aumentar com a conversão de monômero, enquanto que a polimerização tende a cessar se a T_g do material polimérico que está sendo formado exceder o da reação, em razão da mobilidade molecular do meio ficar muito baixa.

Rodrigues (2019) cita que ambos os fenômenos, efeito gel e vítreo, levam ao alongamento da distribuição de massa molar e afetam fortemente as propriedades finais dos polímeros. Entretanto, o efeito gel é responsável pelo aumento da massa molar do polímero, enquanto o efeito vítreo acaba por reduzi-la.

2.1.2.3 – Mecanismos da reação de polimerização do MMA

Para Mano e Mendes (1999), na etapa de iniciação, o iniciador é decomposto termicamente e forma radicais livres que reagem com moléculas de monômero para formar macrorradicais. A decomposição do iniciador pode também ocorrer por ação de radiação ou por meio de uma reação redox. O iniciador mais comumente usado nos processos comerciais de produção do PMMA é o peróxido de benzofila (BPO).

Já Odian (2004), acrescenta que a etapa de propagação é muito rápida, sendo a mais importante na reação de poliadição, pois resulta no crescimento da cadeia. O centro ativo formado na etapa de iniciação é sequencialmente transferido para uma molécula de monômero incorporada à cadeia, até que algum mecanismo de terminação ou transferência de cadeia ocorra.

A terminação é a etapa final de crescimento da cadeia polimérica numa reação de poliadição segundo Mano e Mendes (1999). A desativação da cadeia pode ser causada pela transferência de um átomo de hidrogênio de uma cadeia ativa para outra (desproporcionamento) ou pela reação entre dois macros radicais livres (combinação).

Podem ocorrer ainda, comenta Pinto et al. (2012) outras reações, chamadas de reações de transferência de cadeia, em que o centro ativo de uma cadeia em crescimento é transferido para uma molécula de monômero. Essa reação pode gerar o crescimento de uma nova cadeia ou aparecimento de ramificações. As reações de transferência de cadeia podem ser fundamentais para a interpretação da estrutura molecular e das propriedades finais do produto polimérico, exercendo grau de influência sobre as aplicações resultantes.

2.1.2.4 – Aplicações

Achilias (2006) mostra em seus estudos que o PMMA é um importante tipo de termoplástico utilizado em todo o mundo e destacam as diversas aplicações em que podem ser empregadas tais como produção de folhas transparentes, isolante elétrico, unidades de casa, peças automotivas, revestimento de superfície, resinas de troca iônica, indústria produtora de materiais dentários.

Fabri (2006) complementa que o PMMA e seus copolímeros também são utilizados na indústria de tintas, enquanto que suspensões desse polímero e seus derivados podem ser particuladas para aplicação em pigmentos, além de possuir resistência química à hidrólise e aos efeitos climáticos. Copolímeros de PMMA com outros acrilatos, especialmente o poli (acrilato de 2-etil-hexila), são utilizados em adesivos sensíveis à pressão, em adesivos da construção civil e em compostos selantes, sendo que quanto maior a massa molar melhor será a coesão do filme.

Devido à sua baixa densidade e as suas propriedades ópticas como transparência e índice de refração, explica Achilias (2007) o PMMA é utilizado na fabricação de lentes, refletores e prismas. Esse polímero ainda possui aplicações na indústria de petróleo, na produção de cera para lustrar pisos, na indústria de papel e na indústria de couros, na fabricação de painéis, letreiros, vidraças, suporte de objetos em vitrines e fibras ópticas.

Os polímeros, afirma Kloss (2005) são também bastante utilizados na área biomédica em suturas, implantes, matrizes para liberação controlada de drogas, próteses odontológicas, por muitos deles serem biocompatíveis. Entre esses polímeros podemos destacar os poliésteres e os polilactídeos, em razão de apresentarem muito baixa ou nenhuma toxicidade e alto desempenho mecânico quando comparados aos polímeros comerciais.

Pela principal propriedade da grande maioria dos polímeros, comenta Teixeira (2012) a durabilidade, há enorme quantidade de lixo produzido nas comunidades sociais, principalmente nos grandes centros urbanos, tornando-se um sério problema para o homem moderno. Este lixo, constituído em grande parte por produtos industrializados derivados dos polímeros sintéticos, pode levar mais de uma centena de anos para se decomporem, resultando em problemas ambientais que podem ser desastrosos para a humanidade.

Segundo Cagnoli et al. (2005) nos Estados Unidos da América cada habitante descarta 70 Kg de lixo plástico por ano, na Europa são 38 Kg anuais e no Brasil algo na ordem de 10KG anuais por habitantes. Na cidade de São Paulo, são produzidos 12.000 ton/dia de lixo, onde, cerca de 10% é constituído de material plástico. Por isso, os problemas ambientais gerados pelo lixo plástico têm levado a diversos estudos sobre possíveis alternativas para o problema, entre elas a reciclagem e reaproveitamentos dos resíduos dos produtos.

2.1.3 – Uso do PMMA em odontologia

2.1.3.1 – Importância

Para Anusavice (2005) uns dos fatores que permitem que os polímeros à base de metacrilato de metila sejam aceitos no ramo da odontologia é que podem ser produzidos através de técnicas relativamente simples e possuem características biológicas, físicas, estéticas e de manipulação compatíveis para uso na cavidade bucal. Uma das considerações biológicas é que as resinas deveriam ser: insípida, inodora, não tóxica e não irritante aos tecidos bucais, e ser completamente insolúvel, impermeável à saliva ou outros fluidos da boca.

Camacho et al. (2014) explicam que a resina acrílica tem sido o material mais utilizado para bases de próteses a mais de 70 anos, entretanto, devido a suas propriedades mecânicas às vezes serem insuficientes para resistir aos esforços mastigatórios, o mercado protético tem que investir milhões de dólares anualmente no reparo de próteses.

Em 1940 a *American Dental Association* (ADA), comenta Mello (2007) determinou algumas especificações para as resinas acrílicas quanto à metodologia de manuseio, inspeção e testes, critérios de armazenamento, quanto às suas propriedades, dentre outras generalidades. Tais definições mostram a busca por um material mais biocompatível, resistente à abrasão e ao depósito de placas e tártaros, de forma que as indústrias odontológicas passaram a se preocupar com a produção de dentes cada vez mais semelhantes aos naturais.

Segundo Silva (2017) mais de 60% dos dentes artificiais vendidos nos Estados Unidos da América são feitos de resina acrílica ou de vinil acrílico. A maioria dos dentes em resina é baseada na química dos poli(metilmetacrilatos). Entretanto, as informações sobre a composição dos dentes artificiais não são plenamente divulgadas pelos fabricantes, o que dificulta a compreensão exata das propriedades desses produtos.

2.1.3.2 – Uso do PMMA na indústria odontológica

Mello (2007) comenta ainda, que o primeiro material destinado à produção de dentes artificiais e utilizado para a fabricação de próteses removíveis totais e parciais foi à cerâmica odontológica. As principais vantagens desse material são a durabilidade, dureza, resistência à ação de solventes orgânicos, estabilidade dimensional e de cor e resistência ao desgaste do

produto final. Em contrapartida, a cerâmica odontológica causa o desgaste do esmalte dentário dos dentes, apresenta baixa resistência ao impacto e dificuldade de caracterização, na forma desgastada ou polida, além de não permitir a união química eficiente à base acrílica da prótese.

Segundo Rodrigues (2019) a confecção de dentes artificiais ganhou novo conceito, visto que, por volta de 1940, a resina acrílica à base de PMMA passou a ser utilizada como matéria prima básica. Destaca ainda, que os dentes de resina acrílica se unem à resina da base da prótese, são resistentes a trincas, ao impacto e a solventes orgânicos. Mas cita, que a desvantagem desses dentes é que estão mais sujeitos ao desgaste à abrasão.

Na década de 40, explica Mello (2007) os dentes eram compostos de PMMA com moléculas grandes em disposição linear o que dificultava a união química entre as cadeias poliméricas individuais. Como consequência o produto final não apresentava boa resistência mecânica. Nesse contexto, os fabricantes passaram a adotar artifícios para melhorar as propriedades da resina acrílica, como por exemplo, o aumento do peso molecular do polímero. O aumento do comprimento das cadeias lineares, ou seja, do peso molecular, produzia maior entrelaçamento mecânico entre as cadeias.

Cunha (2009) cita que as pesquisas e o progresso tecnológico fizeram com que a resina à base de poli(metilmetacrilato) (PMMA), também conhecida como resina acrílica surgisse, entre os anos de 1937 e 1940, como uma excelente alternativa não somente para confecção de próteses odontológicas, mas também para uso em outras áreas biomédicas.

Assim, na década de 50 os dentes fabricados com resina acrílica passaram a receber a adição de agentes de ligação cruzada da resina acrílica (crossing linking), explica Mello (2007) o qual solucionou o problema das rachaduras do material. Tais agentes de reticulação são moléculas de monômeros com mais de uma ligação dupla reativa, como o etilenoglicol (EGDMA), que promovem o cruzamento entre as cadeias poliméricas.

Para a produção de dentes artificiais e de resinas dentárias, segundo Braido (2014), os constituintes da resina acrílica são fornecidos na forma de pó, composto por microesferas pré-polimerizadas, compostas de PMMA e BPO (iniciador), e o líquido, que tem como principal componente o MMA. De acordo com Anusavice (2005) o líquido deve ser misturado ao pó de forma parcial produzindo uma massa plástica que é adaptada ao molde. A proporção entre o pó e o líquido depende das propriedades desejadas e pode ser adicionado ao líquido dessa mistura o agente de ligação cruzada, em proporção de 1 a 2%.

De acordo com Straioto et al. (2010) as resinas à base de poli(metilmetacrilato) (PMMA) tem uma ampla aplicação em odontologia como em confecção da base de próteses

parciais e totais, placas mio-relaxantes, moldeiras individuais, próteses provisórias imediatas, coroas provisórias, dentes artificiais, reparo de próteses totais, acrilização de aparelhos ortodônticos, confecção de dentes artificiais, além de artefatos que substituam perdas ósseas ou tecidos moles da face, como reconstituição ocular, pavilhão auricular e obturadores palatinos, dentre outras.

Segundo Anusavice et al. (2013), para serem utilizadas em odontologia as resinas acrílicas à base de poli(metilmetacrilato) (PMMA) devem:

- Exibir suficiente translucidez ou transparência e ser capaz de reproduzir esteticamente os tecidos orais que irá substituir sendo facilmente colorida ou pigmentada para essa finalidade;
- Ter um comportamento estável, em termos dimensionais, no interior da cavidade bucal, sob todas as condições às quais está sujeita;
- Ter suficiente dureza, resiliência e resistência ao desgaste, para suportar o uso normal;
- Serem solúvel e impermeável aos fluidos bucais, para não se tornar anti-higiênica e nem de odor ou sabor desagradável;
- Ser insípida, inodora, não tóxica e não irritante aos tecidos bucais;
- Ser facilmente transformada em um aparelho protético com equipamentos simples;
- O produto final tem que permitir um bom polimento e possível reparo em caso de fratura.

2.1.3.3 - Reação adversa do PMMA na clínica odontológica

Explica Camacho et al. (2014) que o nível de polimerização alcançado pelas resinas acrílicas quimicamente ativadas a base de PMMA não é completo, restando uma quantidade em torno de 3% a 5% de monômero livre, em comparação a 0,2 a 0,5 % da RAAT. Esse monômero residual pode ser um irritante em potencial para os tecidos em contato com a peça acrílica, comprometendo a biocompatibilidade das bases de dentadura.

Para Pemberton e Lohmann (2014) pode ocorrer solubilização de alguns componentes da resina acrílica, como o peróxido de benzoíla, hidroquinona, pigmentos ou do monômero residual, podendo ocasionar reações alérgicas e tóxicas em pacientes portadores de artefatos

confeccionados com esse material. A alta solubilidade é uma característica não desejável na resina acrílica.

Foram relatados casos de alergia provocados pelo acrílico utilizado nas bases de dentaduras, cita Minamoto (2014), demonstrando casos de estomatites, queilite, angular, através de testes de hipersensibilidade a esse material, sendo diagnosticado que em 4 pacientes do gênero feminino apresentaram hipersensibilidade aos produtos químicos contidos no acrílico com sinais e sintomas de estomatitis com dores. Dentre eles estão os Formaldeído, Peróxido de benzoila e poli(metilmacrilato).

Morais et al. (2007), acrescentam ainda, que em análises quantitativas de ingredientes alérgicos extraído das bases da resina usadas na dentadura seriam: (MMA) metil metacrilato (HQ) hidroquinona, (FMA) formaldeído, (BPO) peróxido de benzoil, (BA) ácido benzóico e (MB) metil benzoato.

Mikai et al. (2006) explicam que a quantidade de resíduos de monômero metil metacrilato das resinas acrílicas como base das dentaduras foram detectados em 24 maxilares através da técnica cromatográfica, estando relacionadas com reações alérgicas e irritantes para mucosa oral.

Em teste de avaliação de manchas com resultados feitos com uma serie de materiais usados à base de próteses, comentam Mikai et al. (2006), o metil metacrilato (MMA), é conhecido como material primeiramente irritante e também alérgico, os autores mostraram como material irritante devido à sua toxicidade, com sinais de manchas, dores na boca com visíveis estomatites e queilitis.

Alguns autores como Morais et al. (2007) e Camacho et al. (2014) ressaltam que existe uma frequência de associação com a estomatite angular. “ardor e boca dolorida” que na maioria dos casos são irritações na membrana da mucosa que poderiam ser enfatizadas por uma hipersensibilidade associada ao fenômeno de trauma por pressão da prótese e má higiene oral e um caso leve de hipersensibilidade e estomatite, resultante do contato durante a autopolimerização do material da dentadura.

2.1.3.4 – Análise econômica

Segundo Mumbach (2017) em dados noticiados pela *Plastics Europe* mais de 1,5 milhões de pessoas são empregadas na indústria de plásticos, e 60.000 companhias operam no setor, resultando em uma movimentação de cerca de 350 bilhões de euros, somente na Europa.

Para Pereira et al. (2018) o mercado global do PMMA pode ser superior a 11 bilhões até 2022, onde o alto custo de produção, o uso extensivo e a preservação do meio ambiente dos aterros sanitários são fatores preponderantes que incentivam a reciclagem do PMMA a partir dos resíduos de materiais já fabricados levando também a uma economia da matéria prima original.

Mumbach (2017) comenta também que as vantagens econômicas apresentadas pelo processo de reciclagem podem incentivar as indústrias em utilizar um número cada vez crescente de produtos reciclados, mas para isso, esses materiais devem estar disponíveis em quantidade suficiente e a qualidade não pode afetar de maneira negativa as propriedades do produto final.

Segundo Godiya et al. (2019) é importante obter e fornecer aos fabricantes uma quantidade suficiente de material reciclado de alta qualidade a um preço competitivo com os materiais virgens disponíveis.

Para Lopez et al. (2010) o PMMA pode ser reciclado obtendo-se um monômero com alta pureza que pode ser reutilizado na produção de novos materiais.

Algumas características apresentadas em outros estudos (CHENG et al., 2014; BRAIDO et al., 2018; GODIYA et al., 2019) afirmam essa reutilização, como o próprio processo de reciclagem que é realizado em média/alta temperatura em uma atmosfera inerte que se configura numa maneira mais econômica e rápida de depolimerização do PMMA, a pureza do MMA obtido semelhante ao produto virgem e a possibilidade de eliminação dos subprodutos (isobutirato de metila) formado durante o processo.

Em um estudo realizado por Godiya et al. (2019) os principais custos para a reciclagem do PMMA estão na eletricidade e/ou combustível utilizado no procedimento, nas instalações analíticas e nos solventes orgânicos para a purificação do MMA (Tabela 1).

Tabela 1 – Parâmetros Econômicos

	Valor	Unidade	Ref.
Custo para coleta de resíduos de PMMA	-	-	Coletados da nossa indústria parceira
Custo de eletricidade	~21.4	Euro/kWh	Preço na Itália no ano de 2018
Custo para instalação analítica	-	-	Usamos todas as nossas instalações

			analíticas em nosso laboratório ou em nossa indústria parceira
Custo total de solventes	~312.5	Euro	-
Custo de recuperação de solventes	-	-	Todos os solventes foram reciclados em nosso laboratório
Expediente	8	h/dia	-
Custo direto de mão de obra	~12.6	Euro/h	Custo total médio de mão de obra trabalhada neste estudo
Custo total de mão de obra	~3030	Euro/mês	Toda estrutura deste estudo foi concluída em um mês

Fonte: adaptada de Godiya et al. (2019)

Por tudo isso, consideram Pereira et al. (2018) e Godiya et al. (2019) a depolimerização do PMMA por pirólise pode então ser oferecida como um método aplicável nas indústrias em razão de sua flexibilidade em relação à qualidade e custo relativamente baixos da técnica e também pelas características físico-químicas do MMA recuperado ter provado ser semelhante ao MMA comercial virgem, indicando a possibilidade eficaz e prática da reciclagem de aparas de resinas dentárias reticuladas à base de PMMA diminuindo assim os impactos negativos do descarte desses resíduos aos ecossistemas naturais.

2.1.4 – Resinas Acrílicas de uso odontológico à base de poli(metilmetacrilato)

2.1.4.1 – Conceito, tipos e composições

Para Amin et al. (2005) as resinas acrílicas são compostos orgânicos classificados como polímeros, sintéticos e cuja química baseia-se no carbono, hidrogênio e em outros elementos não metálicos. Após serem moldadas e endurecidas, podem apresentar

características fibrosas, borrachoides, resinosas e rígidas, estas determinadas por sua morfologia molecular.

Segundo especificação da ISO (International Organization for Standardization) nº 1567 (1999), as resinas acrílicas são classificadas em: Tipo 1 (polímeros termopolimerizáveis), Tipo 2 (polímeros autopolimerizáveis), Tipo 3 (polímeros termoplásticos), Tipo 4 (materiais fotoativados) e Tipo 5 (materiais polimerizados através de microondas).

As resinas acrílicas comentam Gujjari et al. (2003), geralmente são um sistema de pó (polímero) e líquido (monômero), tendo como componente químico principal o poli(metilmetacrilato) (PMMA), um composto resinoso sintético. O monômero compõe-se basicamente de metilmetacrilato ou metacrilato de metila (MMA) e hidroquinona (0,006%), sendo a hidroquinona um inibidor de polimerização que garante a estabilidade durante a armazenagem. O líquido, quando misturado ao pó, tem a função de dissolver parcialmente o polímero e promover uma massa plástica a ser moldada. Trata-se de um líquido claro e transparente à temperatura ambiente, com temperatura de ebulição de 100,8 °C, calor de polimerização de 12,9 Kcal/mol e densidade de 0,945 g/ml, a 20 °C. O pó é composto de microesferas pré-polimerizadas de PMMA, que se dissolvem no monômero. Contém também peróxido de benzoíla, que é o iniciador da reação de polimerização.

Camacho et al. (2014) explicam que a relação correta entre o pó e o líquido é importante para a aquisição de propriedades ideais na estrutura final a ser confeccionada com este material. A proporção indicada, normalmente, é 3:1 em volume, ou seja, três partes de pó para uma parte de líquido.

Fonseca et al. (2014) citam que realizado o procedimento de proporção e mistura a resina acrílica deverá passar por um procedimento de polimerização, desencadeado por um ativador, que pode ser luz, energia de microondas, ativação química ou ativação térmica.

2.1.4.2 – Polimerização

De acordo com Fonseca et al. (2015) a polimerização é caracterizada como um agrupamento de reações químicas, no qual um número elevado de moléculas menores, unitárias, chamadas de monômeros se unem formando uma macromolécula ou polímero. Basicamente todo polímero é formado a partir de uma unidade estrutural simples, particularmente recorrente, e que essencialmente se relaciona com a estrutura do monômero. Em geral, a polimerização é uma reação intermolecular de repetição e que funcionalmente é

capaz de progredir indefinidamente, podendo ser necessário em alguns casos de uma ação física (calor, irradiação por microondas ou luz) para que o processo se complemente.

Os autores enfatizam ainda que, a reação de polimerização da resina acrílica pode acontecer através, de reações químicas, por adição térmica ou por adição de luz, e dessa forma classifica-se em: Resina Acrílica Ativada Quimicamente (RAAQ), Resina Acrílica Ativada Termicamente (RAAT) e Resina Acrílica Fotoativada.

Gujjari et al. (2003) explicam que a reação de polimerização pode ser dividida em fases correspondentes à reação química de formação das cadeias poliméricas que ocorrem a partir da união dos monômeros, sendo: Indução, propagação, terminação e transferência de cadeia.

Para Camacho et al. (2014) durante a fase conhecida como indução ocorrem dois fenômenos: ativação (onde o ativador químico ou físico quebra a molécula do peróxido de benzoíla no meio, formando um ou dois radicais livres) e iniciação (onde o radical livre rompe a dupla ligação do metacrilato de metila e se liga ao monômero, transferindo seu estado de excitação à nova molécula formada). Na fase de propagação o radical livre rompe a dupla ligação de outro metacrilato de metila, se ligando a este, transferindo seu estado excitatório à nova molécula formada. Neste processo, a cadeia polimérica vai crescendo e aumentando o seu peso molecular. Na fase de terminação ocorre acoplamento direto, onde dois macrorradicais se ligam estabilizando um ao outro, determinando o término da propagação. Na fase de transferência de cadeia o radical que perde o hidrogênio refazendo a dupla ligação, permanecendo a possibilidade de uma nova reativação por ruptura desta ligação; o radical que ganha o átomo de hidrogênio estabiliza o átomo que apresentava elétron desemparelhado.

Barbosa et al. (2009) consideram que no caso das resinas acrílicas ativadas quimicamente as fases de polimerização ocorrem simultaneamente às fases da mistura. A fase borrachoides é caracterizada pelo aumento da temperatura, decorrente da fase exotérmica da reação, que acelera a reação de polimerização e produz o rápido endurecimento da massa. Já nas resinas acrílicas ativadas termicamente a polimerização só ocorre quando a resina é levada ao ciclo térmico. No ciclo térmico, ocorre a exotermia da reação de polimerização que tende a aumentar ainda mais a temperatura.

2.1.4.3 – Fases da mistura

Segundo Camacho et al. (2014) ao se misturar pó e líquido tem-se o início da reação de polimerização, onde as fases da mistura correspondem à reação física (de dissolução do polímero em solvente orgânico). Quando o pó entra em contato com o líquido, dissolve-se nele lentamente. Durante o período de dissolução a massa vai adquirindo características específicas que permitem diferenciar quatro estágios conhecidos como “fases da mistura”.

Durante a fase arenosa considera Barbosa et al. (2009), as pérolas de polímero são completamente envolvidas pelo monômero que preenche os espaços vazios e o conjunto adquire uma cor translúcida. Na fase pegajosa o líquido dissolve as longas cadeias de polímero, tornando a mistura viscosa e aderente, fazendo com que na tentativa de manipulação apareçam inúmeros fios finos e pegajosos entre as porções resultantes. Durante a fase plástica a massa resultante perde a pegajosidade a partir de certo ponto de saturação da solução de polímero no monômero, começa a escoar de modo homogêneo, torna-se manipulável e sem aderência, sendo esta conhecida como fase de trabalho. Na fase borrachoides ocorre a crescente da concentração de cadeias de polímero no monômero e a evaporação do monômero residual, tornando o líquido escasso, fazendo com que o escoamento da massa se torne precário e apareçam características de recuperação elástica.

2.1.4.4 – Propriedades

Segundo Kamonkhantikul et al. (2017) as resinas acrílicas à base de poli(metilmetacrilato) apresentam resistência à tração de 27,5 a 82,7MPa ; taxa de alongamento de 5 a 15%; resistência à flexão de 62,1 a 103,5MPa e contração com 30 dias de 0,025 a 0,152mm, dureza knoop entre 18 e 20; Resistência à tração de 59MPa ; Resistência ao impacto através do teste charpy de 0,098 a 1,27J; Módulo de elasticidade de 2.400MPa; Amolecimento a 125 °C; Aumento de aproximadamente 0,5% de seu peso após imersão em água, sendo reversível quando seco; Redução no módulo de deflexão após a saturação da resina com água ou com a elevação da temperatura.

A versatilidade desta resina segundo Camacho et al. (2014) deve-se a características como:

- Biocompatibilidade;
- Ausência de sabor e odor;
- Propriedades térmicas satisfatórias;
- Estabilidade dimensional;

- Boa capacidade de polimento;
- Aparência agradável e simplicidade técnica;

Com a evolução, as resinas acrílicas tornaram-se mais fáceis tecnicamente de se trabalhar, tiveram suas propriedades físicas e mecânicas melhoradas (CAMACHO et al., 2014).

Kamonkhantikul et al. (2017) consideram ainda que dentre as propriedades mecânicas das resinas acrílicas podemos destacar como desvantagens: baixa resistência transversa; baixa resistência a tensão, pouca resistência à deflexão e ao impacto e baixa flexibilidade o que pode possibilitar a ocorrência de fraturas. Fraturas essas que podem ser evitadas pela utilização de princípios protéticos adequados, durante a confecção das próteses.

Anju e Narayanankutty (2017) acrescentam que a incorporação de celulose microcristalina no PMMA melhora as propriedades mecânicas e térmicas em relação à base de polímero.

2.1.4.5 – Sorção e solubilidade

Abdullah et al. (2016) ressaltam que, a sorção é um fenômeno simultâneo de absorção e adsorção, é o que ocorre com as resinas acrílicas, uma vez que a água penetra por difusão e se fixa nas cadeias moleculares da resina. Absorção é a ação ou efeito de absorver, absorvimento, fixação de uma substância, comumente líquida ou gasosa, no interior da massa de outra substância, em geral sólida, e resultante de um conjunto complexo de fenômenos de capilaridade, atrações eletrostáticas e reações químicas.

Gujjari et al. (2003) comentam que a absorção de água é facilitada pela polaridade das moléculas. Seu mecanismo primário de ingresso é a difusão, assim, as moléculas de água penetram na massa do PMMA, permanecendo entre as cadeias do polímero, causando uma separação das mesmas, levando a uma ligeira expansão da massa polimerizada. A água interfere no entrelaçamento da cadeia polimérica, agindo como um plastificador, causando um amolecimento geral e uma perda de resistência, causando alterações significantes nas propriedades dimensionais e mecânicas do material.

Segundo Goiato et al. (2014) esta característica é apresentada como negativa por alguns autores, já que a sorção de líquidos afeta as propriedades mecânicas das resinas acrílicas, como flexibilidade e tração transversal, podendo ainda estar associada ao manchamento das próteses, e a alterar ação dos valores de dureza significativamente abaixo dos que apresentam as amostras secas.

Pergoraro et al. (2013) consideram que a sorção é uma característica favorável da resina utilizada na elaboração de próteses removíveis, totais e parciais, pois confere maior retenção à base da prótese em contato com a fibromucosa, através da compensação de parte da contração da resina ocorrida durante o processo de polimerização, desde que nenhuma alteração dimensional pronunciada tenha ocorrido durante o processo de sorção.

Para Givens et al. (2007) a água, resultante do efeito de sorção, interage com as cadeias do polímero, produzindo a plastificação da estrutura, com o rompimento das ligações entre as cadeias, causando mudança gradual e indesejável nas propriedades físicas e mecânicas das resinas acrílicas, afetando a durabilidade do produto final.

Segundo especificação nº 1567 da ISO (1999) a sorção de água, verificada através do aumento na massa do polímero, não pode ultrapassar $32\mu\text{g}/\text{mm}^3$, após a imersão em água durante 7 dias, a 37 ± 1 °C, quando submetida ao ensaio de sorção descrito pela mesma norma. A solubilidade verificada através da perda de massa do polímero não deve ser maior do que $1,6\mu\text{g}/\text{mm}^3$ para resinas acrílicas termo ativadas (Tipo I) e não deve ser maior do que $8,0\mu\text{g}/\text{mm}^3$ para resinas quimicamente ativadas (Tipo II), quando submetida ao ensaio de solubilidade descrito na referida norma.

2.1.4.6 – Microdureza KNOOP

Gujjari et al. (2003) afirmam que o conceito de dureza mais aceito, geralmente, é o de “resistência à edentação”. É nesse conceito que os testes em sua grande maioria modernos de dureza, incluindo os odontológicos, estão projetados. A edentação produzida na superfície de um material, a partir de uma carga aplicada, ou ponta afiada, ou uma partícula abrasiva, resulta da interação de numerosas propriedades. Dentre as propriedades que estão relacionadas com a dureza de um material estão a resistência, o limite de proporcionalidade e a ductibilidade. O valor de dureza aferida em ligas metálicas, cimentos, estrutura dentária e resinas são mais comumente propagados através da dureza Knoop (HASELTON et al., 2002).

O ensaio de dureza Knoop é baseado na aplicação de uma carga a uma ponta de diamante, expressando na superfície do material uma figura geométrica em forma de losango (GUJJARI et al., 2003). Este por sua vez apresenta vantagens, pois, permite que se meça a ação de dureza de diferentes materiais e em diferentes regiões de uma mesma superfície, apenas substituindo-se as cargas aplicadas, visto que as penetrações são extremamente delicadas (SHARMA 2017).

2.1.4.7 – Deflexão, adaptação e resistência

Para Haselton (2002) uma prótese total pode ser submetida a até 500.000 ciclos de flexão por ano, sendo que a flexão em linha média pode exceder a 1,5 mm. Assim, a função mastigatória induz a resina da base protética ao estresse e em poucos anos propicia sua deterioração, ocasionando a fratura.

Além de terem que suportar uma força intensa, mas momentânea, explica Sharma (2017) as próteses também devem resistir a um grande número de esforços pequenos e repetitivos durante a fala e mastigação, e por um longo período de tempo. Apesar de essas forças serem demasiadamente pequenas para provocarem a fratura do material, com o decorrer do tempo a ruptura pode ocorrer por um processo de fadiga, devido a formação de microrrupturas que possivelmente se propagam até a fratura, caracterizando dessa forma a fadiga do material.

Comenta Elagra et al. (2017) que a fadiga da resina acrílica pode ser considerada a deformação permanente do material, após ciclos constantes de força aplicada, com a formação de uma trinca tempo-dependente tornando-se consequência do envelhecimento do material. Além do aparecimento das trincas, a degradação da resina acrílica pode ser observada por perda de cor ou brilho, perda de opacidade e perda de aderência.

Sharma (2017) acrescenta que a injúria do material restaurador ou da estrutura dental dependerá de sua capacidade de absorver a energia, sem se deformar permanentemente que por sua vez estará em proporção ao seu módulo de resiliência.

2.1.4.8 – Acabamento e polimento

Segundo Al-kheraif (2014) o acabamento e polimento são imprescindíveis a qualquer artefato confeccionado com resina acrílica antes da sua instalação na cavidade bucal, para que possam trazer benefícios como saúde e função.

Para Barbosa et al. (2009) o polimento mecânico promove valores de rugosidade superficial e solubilidade significativamente menores que o químico e que o polimento químico promove maior sorção inicial de água.

Al-kheraif (2014) considera ainda que, quanto mais polidas as superfícies mais desejáveis em termos de limpeza e redução de infecção bacteriana, pois reduzem a retenção de microrganismos na superfície da resina acrílica após um procedimento de limpeza

convencional. A adesão de *Candida albicans* em base de dentadura é menor nas superfícies lisas (acabadas e polidas) do que nas superfícies rugosas.

2.1.5 – Processo de gestão de resíduos plásticos

2.1.5.1 – Considerações

A rápida industrialização e crescimento populacional mundial aumentaram exponencialmente a produção e o consumo de plásticos. Os estudos realizados por Owusu et al. (2018) e Godiyaa et al. (2019) demonstram que a produção atual de plásticos aumentou em 62 vezes, ou seja, 311 milhões de toneladas em comparação com o ano de 1950 (5 milhões de toneladas). Esta crescente produção e consumo criaram sérios problemas socioambientais na disposição de seus resíduos.

Rodrigues (2019) comenta que do ponto de vista global, segundo a *Plastics Europe* (2015) a produção de plásticos é de cerca de 24,8% China, seguido pela Europa com 20%, NAFTA com 19,4%, demais países da Ásia com 16,4%, Oriente Médio e África com 7,3%, América Latina com 4,8%, e Japão com 4,4%.

Segundo Zhao, Lv e Ni (2018) desde a criação do primeiro plástico sintético, a produção e o consumo global de plásticos têm aumentado continuamente. No entanto, como os materiais plásticos são duráveis e muito lentos para se degradarem, eles se tornam resíduos com alto poder de permanência. O excesso de consumo, descarte e lixo de plásticos resultam em poluição, causando sérias consequências ambientais. Até o momento, apenas uma pequena fração dos resíduos de plásticos é reutilizada e reciclada. De fato, a reciclagem de plásticos continua sendo um grande desafio devido às técnicas e lucros relativamente insuficientes, especialmente em plásticos misturados.

Anuar Sharuddin et al. (2017) comentam que no mundo moderno são necessárias alternativas razoáveis e mais eficientes para gerenciar os resíduos plásticos do ponto de vista da conservação ambiental, já que entre os diversos tipos de plásticos nem todos podem ser verdadeiramente recicláveis pelas variações nas suas propriedades e composição química. O autor afirma ainda, que para esses plásticos a recuperação de energia por pirólise pode ser uma opção alternativa.

Segundo Rodrigues (2019) uma pesquisa realizada pela Fundação Instituto de Administração (FIA) para o PIC Plast (Plano de Incentivo à Cadeia do Plástico), o índice de reciclagem em 2018 apresentou-se próximo dos 26% do total de plástico consumido na

produção de embalagens, que, em 2017, representou um volume de cerca de 550,4 milhões de toneladas. Portanto, apesar de representar um avanço no processo de reciclagem o descarte desses resíduos ainda consiste em um problema cumulativo para a sociedade moderna.

Pinto et al. (2012) destacam que o potencial ambiental e econômico desperdiçado com a destinação inadequada de plástico é em média de R\$ 5,08 bilhões por ano, segundo dados divulgados pelo Instituto de Pesquisa Econômica e Aplicada (IPEA) no relatório técnico de 2012.

Finalmente, acrescentam Rahimi e García (2017) antes conhecido como "materiais de 1.000 usos", o plástico atende às demandas de tudo, desde os setores de vestuário e automotivo até a fabricação de equipamentos médicos e eletrônicos. Concomitantemente ao uso, a geração mundial de resíduos sólidos plásticos aumenta diariamente e atualmente é de cerca de 150 milhões de toneladas por ano. Embora os materiais reciclados possam ter propriedades físicas semelhantes às dos plásticos virgens, as economias monetárias resultantes são limitadas e as propriedades da maioria dos plásticos ficam significativamente comprometidas após vários ciclos de processamento. Uma abordagem alternativa ao processamento de resíduos sólidos de plástico é a reciclagem de produtos químicos, cujo sucesso depende da acessibilidade dos processos e da eficiência dos catalisadores.

De acordo com a origem, comenta Braido (2014) os resíduos plásticos podem ser classificados como municipais ou industriais, sendo que ambos possuem características diferentes e também são submetidos a formas diferentes de gestão.

Para Costa (2006) os principais problemas relacionados com resíduos plásticos contidos em resíduos sólidos urbanos (RSU) são seu difícil tratamento por serem constituídos por uma mistura de vários polímeros. Há ainda que ressaltar que apresentam um alto grau de contaminação orgânica, tornando a reciclagem complexa e onerosa.

Panda et al. (2010) explicam que os resíduos industriais são provenientes dos processos industriais de fabrico, processamento e acondicionamento. Assim, os resíduos plásticos industriais são gerados por várias indústrias, como a indústria elétrica e eletrônica, de construção civil (tubos de PVC, telhas e chapas), de automóveis e, no caso do presente trabalho, de produção de resinas dentárias. A reciclagem dos resíduos sólidos industriais é facilitada porque a maior parte desses resíduos são limpos e livres de contaminações.

Para Hamad et al. (2013) a reciclagem de polímeros é uma maneira de reduzir os problemas ambientais causados pelo acúmulo de resíduos poliméricos gerados a partir das aplicações diárias desses materiais, porque a maioria dos materiais poliméricos é feita de petróleo e gás. Na reciclagem mecânica, também conhecida como reciclagem física, o plástico

é triturado e depois reprocessado e composto para produzir um novo componente que pode ou não ser o mesmo que de seu uso original. Já na reciclagem química, o resíduo de polímero é transformado novamente em seu monomérico principal que podem ser usados como matéria-prima para a nova produção de polímeros puros usando solventes químicos adequados.

A reciclagem química, acrescentam Al-Salem et al. (2009) é um termo usado para se referir a processos de tecnologia avançada que convertem materiais plásticos em moléculas menores, geralmente líquidos ou gases, adequados para uso como matéria-prima na produção de novos petroquímicos e plásticos. O termo químico é utilizado, devido ao fato de que uma alteração provavelmente ocorrerá na estrutura química do polímero. A tecnologia por trás de seu sucesso são os processos de depolimerização que podem resultar em um esquema industrial muito lucrativo e sustentável, proporcionando alto rendimento do produto e mínimo desperdício.

A reciclagem contribui segundo Oliveira (2012) e Godiya et al. (2019) com a redução dos lançamentos de resíduos sólidos ao meio ambiente, em aterros sanitários e em lixões, além de permitir que grande volume de resíduo seja novamente inserido no processo de produção, reduzindo potencialmente a demanda por material virgem, o consumo de energia e as emissões de CO₂. As técnicas de reciclagem podem ser divididas em reciclagem primária, secundária, terciária e quaternária.

Segundo Wong et al. (2006) resumidamente, a reciclagem primária reutiliza os plásticos como produtos com propriedades semelhantes aos materiais descartados; a reciclagem secundária, também designada por reciclagem de materiais ou mecânica, é realizada através da fundição, trituração e reformação de misturas de resíduos plásticos em produtos de menor valor; a reciclagem terciária converte produtos plásticos descartados em matérias-primas de elevado valor petroquímico ou combustível; a reciclagem quaternária utiliza a combustão ou incineração para recuperar energia dos produtos plásticos

No caso dos plásticos, cita Saiote (2012) a pirólise, também denominada de *cracking* térmico, é um processo de decomposição química que um polímero sofre por ação do calor, na presença de uma atmosfera inerte. De modo a aumentar a eficiência do processo, pode-se adicionar um catalizador que promova o *cracking* da estrutura macromolecular, traduzindo-se assim num processo de pirólise catalítica.

Para Scheirs e Kaminsk (2006) a pirólise revela-se um processo vantajoso na medida em que permite a reciclagem de plásticos ou compósitos que não possam ser eficientemente reciclados por outros meios, tais como por reciclagem mecânica. É também um processo que

admite um grau relativamente elevado de contaminantes presentes nos resíduos plásticos e que possui uma grande flexibilidade no que diz respeito às condições de operação.

Além dessas vantagens, consideram Sekine et al. (2009) ainda existe o fato de que, através deste tipo de solução de gestão de resíduos, o espectro de aplicações dos produtos obtidos é mais amplo que de qualquer outra solução, tornando-se assim uma valorização bastante diversificada dos resíduos plásticos.

2.1.5.2 – Processo de pirólise

Acredita Costa (2006) que o método de pirólise seja milenar, pois existem registros de que os egípcios utilizavam esta tecnologia para obter os produtos que aplicavam nos processos de embalsamento e na indústria náutica. Winkler, no ano de 1926, desenvolveu as primeiras experiências práticas com reatores pirolíticos. Com base nesses estudos, no fim da Segunda Guerra Mundial os alemães foram capazes de produzir gases combustíveis, como o metano e o isobutano, por meio de resíduos domésticos, usando-os para mover suas frotas.

Para Spinacé e Paoli (2005) a palavra pirólise, derivada do grego *pyr* (fogo) e *lysis* (desprendimento), depolimerização, ou ainda degradação térmica, é conhecida há muito tempo, constituindo um processo para decomposição de compostos orgânicos por ação exclusiva do calor e na ausência de oxigênio. Durante este processo termoquímico, é promovida a conversão dos produtos sólidos originais em compostos gasosos, sólidos e líquidos, cujas proporções relativas dependem do método e dos parâmetros reacionais empregados, como temperatura e pressão.

Segundo António (2007) os processos mais comuns de depolimerização do PMMA baseiam-se na pirólise diferenciando-se uns dos outros pela maneira como o calor necessário à reação é transmitido aos reagentes (polímero). Assim, podem-se distinguir dois grupos: processos em que o calor é transferido diretamente ao material polimérico (técnica de aquecimento direto), por exemplo, através de paredes quentes de um reator metálico, e aqueles em que o calor é comunicado indiretamente por intermédio de um meio determinado (processo de aquecimento indireto), que pode ser um líquido orgânico, metal fundido, um leito fluidizado ou esferas metálicas.

A pirólise é a degradação térmica de materiais orgânicos na ausência de oxigênio, complementa Szabo et al. (2011) que provoca a quebra das moléculas mais pesadas e a sua conversão em outras de menor massa molecular. O princípio base desse processo consiste no fato de que as moléculas que compõem a matéria possuem ligações com uma energia

específica que as mantem unidas. Assim, ao fornecer uma quantidade de energia superior à energia de dissociação de suas ligações, resulta na quebra da ligação existente entre elas, configurando-se como um processo endotérmico.

Os produtos da pirólise segundo Kahlow (2007) são compostos gasosos, líquidos e sólidos, cujas proporções relativas dependem dos métodos e dos parâmetros reacionais utilizados, como temperatura e pressão. O processo geralmente ocorre na faixa de temperatura 500-800 °C depende da matéria prima.

Saiote (2012) acrescenta que para aumentar a eficácia da técnica pode ser adicionado um catalisador que promova o *cracking* da estrutura macromolecular, caracterizando o processo de pirólise catalítica.

A reação de pirólise comenta Almeida (2015) possibilita produzir espécies químicas e produtos de maior valor agregado, fazendo desse processo uma opção atraente diante das iniciativas atuais na busca de novas fontes de energia renovável.

Conforme os arranjos funcionais, Rodrigues (2019) classifica tipos diferentes de pirólise:

- Pirólise lenta - caracterizada por utilizar longos tempos de residência (até dias) em baixas temperaturas (até 500 °C) e baixas velocidades de aquecimento;
- Pirólise convencional - difere da pirólise lenta apenas nas maiores velocidades de aquecimento (1 a 10 °C/s);
- Pirólise rápida - as velocidades de aquecimento são superiores (10 a 200 °C/s) e as reações são conduzidas a temperaturas inferiores a 600 °C;
- Pirólise instantânea - (também designada de “flash”) onde as velocidades de aquecimento são bastante elevadas (superiores a 1000 °C/s), com tempos de residência bastante rápidos (menores que 2s) e temperaturas inferiores a 650 °C; este tipo de pirólise utiliza partículas sólidas muito pequenas para maximizar as taxas de mudança de calor;
- Gaseificação pirolítica - realizadas com o objetivo de maximizar a produção de gases, utilizam altas temperaturas e tempos de residência elevados;
- Pirólise sob vácuo - o material a ser pirolisado é aquecido sob vácuo, com o intuito de reduzir o ponto de ebulição, evitar reações químicas adversas e elevar ao máximo a produção de compostos líquidos; são utilizadas velocidades de aquecimento entre 2 e 14 °C/s, com tempos de residência curtos (2 a 20s), temperaturas inferiores a 650 °C e pressão absoluta entre 2 e 400mmHg.

Paradela et al. (2007) explicam ainda, que as reações que ocorrem durante a pirólise são muito complexas e compreendem uma combinação de mecanismos químicos e físicos. A

degradação térmica de plásticos ocorre por meio de um mecanismo radicalar, que pode envolver três processos diferentes de decomposição, a cisão aleatória que ocorre em qualquer ponto da estrutura do polímero com formação de radicais livres, a cisão de fim de cadeia e a separação de substituintes funcionais que tendem a formar moléculas de baixa massa molecular, mantendo a extensão de cadeia polimérica.

Para Guedes et al. (2018) os produtos da pirólise podem ser utilizados para diversos fins. Os gases produzidos podem ser queimados para gerar energia. O produto sólido pode ser usado como combustível e também como fertilizante e bioadsorvente, uma vez que melhora a textura do solo, retém e liberam lentamente nutrientes e água para as plantas, e age como suporte para microrganismos.

Scheirs e Kaminsky (2006) referem que as principais vantagens da pirólise de resíduos plásticos incluem a reciclagem de resíduos plásticos mistos, que não podem ser reciclados de forma eficiente por meios alternativos, reciclagem de plásticos “sujos”, laminados plásticos, coextrusões e filme para embalagens multicamadas, particularmente aquelas com camadas de folhas de alumínio, difíceis de reciclar utilizando tecnologias de reprocessamento tradicional.

Jody et al. (2010) consideram que os principais problemas associados à pirólise de plásticos, são os seguintes: a pirólise de plásticos é mais lenta em comparação a pirólise de outros hidrocarbonetos, devido à deficiente transferência de calor dos plásticos, o resíduo carbonoso produzido pelos plásticos tende a aderir às paredes do reator, alguns plásticos, quando aquecidos, produzem um material bastante viscoso, que é difícil de extrair.

2.1.5.2.1– Principais tipos de reatores

- Reator Descontínuo/semi-descontínuo:

Para Saiote (2012) nestes tipos de reatores, os reagentes são introduzidos dentro de uma autoclave, o qual pode possuir, ou não, um agitador no seu interior. O gás inerte é fornecido por válvulas para seu interior. Durante o processo, o calor é transferido para o interior do reator por suas paredes, sendo este geralmente gerado por resistência elétrica. Possui ainda uma serpentina, por onde passa o fluido refrigerador.

A diferença dos reatores semi-descontínuos para os descontínuos, explica Scheirs e Kaminsk (2006) é que, ao contrário do que acontece nestes últimos, é fornecido um fluxo constante de gás inerte ao interior da autoclave, tendo como objetivo a remoção dos componentes voláteis do meio reativo enquanto o processo de degradação dos plásticos

ocorre. Assim, é possível reduzir a quantidade reações secundárias que ocorrem durante o processo.

- Reator de Leito Fixo

Segundo Bagri e Williams (2002) nos reatores de leito fixo é utilizado um material sólido inerte, com elevada condutividade e estabilidade térmica, ou um catalizador, como leito do reator. Os materiais são adicionados no seu interior por um alimentador, sendo que o processo de pirólise dos plásticos dá-se através do contato destes com o leito do reator, o qual transfere a energia necessária para que o *cracking* ocorra. Após os produtos gasosos se terem formado, estes passam por um ciclone para retirar contaminantes sólidos, sendo posteriormente arrefecidos num condensador, de modo a separar-se a fração líquida da gasosa.

No entanto os reatores de leito fixo são os menos adequados para a técnica de pirólise de plásticos, comenta Aguado et al. (2007). A elevada viscosidade dos materiais poliméricos representa um grande problema quando da introdução destes no interior do reator. Outro problema é a baixa condutibilidade térmica dos plásticos, e a existência de gradientes de temperatura no leito do reator. Deste modo, a transferência de calor não acontece de forma homogênea, o que pode provocar problemas ao nível de percentagem de conversão dos plásticos e da composição dos produtos da pirólise.

Aguado et al. (2007) acrescentam ainda, que uma forma de se contornar estes problemas é efetuando um *cracking* puramente térmico antes dos plásticos serem inseridos no reator com leito fixo, e só depois introduzir os produtos líquidos e gasosos no reator.

- Reator de Leito fluidizado

Este modelo de reator é idêntico ao reator de leito fixo explica Scheirs e Kaminsk (2006), diferindo apenas como o leito se comporta no seu interior. Enquanto no fixo o leito é estacionário, neste outro tipo é utilizado um fluido para fazer circular as partículas do leito. Deste modo consegue-se atingir uma boa homogeneização da temperatura e da composição dos produtos, o que se revela uma grande vantagem no caso da pirólise de materiais poliméricos.

Um dos processos de pirólise de plástico que utiliza este tipo de reator esclarece Saiote (2012) é o processo de *Hamburgo*, desenvolvido por Kaminsk et al. (2006). Neste processo, o

diâmetro do interno do reator é de 450mm. O plástico é inserido no interior do reator por um alimentador, onde entra em contato com o leito, constituído por areia de quartzo a uma temperatura entre 600 °C e 900 °C. É utilizado o gás de pirólise pré-aquecido a 400 °C como gás fluidizante.

- Reator de Parafuso sem-fim

Segundo Aguado et al. (2007) basicamente, este sistema consiste em um funil de carga, hermeticamente fechado para que seja mantida uma atmosfera inerte, na qual os plásticos são pré-aquecidos a 300 °C. A homogeneização do material dentro do funil de carga é assegurada por um agitador, permitindo assim a alimentação de um material com características constantes, a zona de reação.

Esta segunda zona, onde os plásticos são degradados, acrescenta Scheirs e Kaminsk (2006) consiste em um tubo de aço inoxidável de 52 cm de comprimento e 2 cm de diâmetro interior, o qual alberga no seu interior, o parafuso sem-fim. A velocidade de rotação do parafuso pode ser ajustada entre 0,5 e 25rpm, através de um motor elétrico, de modo que a taxa de alimentação e o tempo de residência dos plásticos no interior do reator possa ser alterado. O tubo de aço inoxidável está envolto por três fornos ao longo de seu comprimento. O primeiro forno, situado na zona onde o plástico é introduzido, mantém a temperatura deste em 300 °C, enquanto os dois fornos restantes permitem criar a combinação de duas temperaturas, tendo um comprimento de 20,2 cm cada.

Ao contrário do que acontece com os outros tipos de reatores, esclarece Serrano et al. (2001) esta configuração não é susceptível a problemas causados pela elevada viscosidade dos plásticos, uma vez que o parafuso sem-fim tem como função o transporte destes ao longo do tubo. O principal benefício é a quantidade menor de produtos gasosos produzidos.

2.1.5.2.2 – Mecanismos que interferem no processo de pirólise

Os principais fatores que afetam o processo de pirólise, segundo Paradela et al. (2007), são a composição química que afeta a natureza dos produtos e o mecanismo de composição, a temperatura da reação que influencia na degradação térmica, a velocidade de aquecimento que favorece a quebra das ligações, o tempo da reação que tem efeito sobre o rendimento dos produtos, o tipo de reator que determina a qualidade da transferência de calor, a pressão de operação pois em baixas pressões reduzem a condensação de fragmentos reativos, o tamanho

das partículas que devem ser o menor possível, a presença de gases que interfere na cinética e o mecanismo de reação e a presença de catalizadores que afetam o mecanismo e cinética das reações.

Panda et al. (2010) consideram que os três principais fatores que interferem no processo de pirólise são:

- O efeito do tipo de polímero onde os produtos de pirólise relacionam-se directamente com a estrutura química do polímero e também com o mecanismo da sua decomposição (puramente térmica ou catalítica);
- O efeito do catalisador onde o uso de catalisador na pirólise de plásticos influencia a cinética e o mecanismo e, portanto, a distribuição de produtos. A conversão aumenta com a quantidade de catalisador adicionado;
- O efeito do tipo de reator utilizado que determina, principalmente, a qualidade de transferência de calor, mistura, gás e tempos de residência da fase líquida e a libertação de produtos primários. Tanto em modo descontínuo, como semi-descontínuo.

Júnior et al. (2017) consideram que além do modo de operação da degradação térmica do PMMA (reatores de leito fluidizado, reatores de leito fixo, reatores cônicos de leito de jorro e reatores batelada de tanque agitado), outros fatores afetam a composição química e rendimento de reação de produtos líquidos como as características da matéria-prima (PMMA puro, preenchido e refugo), temperatura de reação, tempo de residência, tempo de reação, vazão de gás e escala de processo.

2.2 – FUNDAMENTAÇÃO

2.2.1 – Processo de pirólise do PMMA

Segundo António (2007) o mecanismo de degradação térmica do PMMA vem sendo estudado há mais de seis décadas e consiste em três etapas distintas: a iniciação, a despropagação e a terminação, a qual pode não existir caso a segunda etapa do processo se prolongue até o final.

Bhargava et al. (2016) consideram que a degradação térmica do PMMA é uma reação heterogênea, pois o PMMA é um sólido enquanto um produto gasoso é formado. Por pirólise de PMMA, comentam Kaminsky et al. (2004) os produtos da reação incluem um gás (não condensável), um líquido (condensável) e uma fase sólida, embora uma fase de H₂O tenha sido relatada, provavelmente devido a reação de desidratação.

Os produtos líquidos da reação são compostos principalmente de MMA comenta Kaminsky e Eger (2001) e em pequenas concentrações os ésteres metílicos de ácidos carboxílicos (ácidos acrílico, propanoico, propiônico, isobutírico e benzóico), ésteres etílicos e butílicos de ácidos carboxílicos (ácido acrílico), hidrocarbonetos (penteno, 2-penteno, ciclopenteno, tolueno, benzeno, propil benzeno, etilbenzeno, etc.), álcoois (metanol), diésteres de ácidos carboxílicos (dimetacrilato de etilenoglicol), ftalatos (anidrido ftálico, dibutilftalato), cetonas (dimetilciclopentenona), ácidos carboxílicos (ácido metacrílico), entre outras funções químicas.

Para Braido et al. (2018) as principais vantagens da degradação térmica do PMMA por pirólise incluem a redução do volume de gases produzidos (não condensáveis), a possibilidade de usar materiais de baixa qualidade constituídos de PMMA, e o fato de que produtos líquidos de reação são compostos principalmente de MMA. Além disso, os produtos líquidos da reação podem ser facilmente purificados por destilação para produzir MMA altamente concentrado e puro, acrescenta o autor.

Já as desvantagens da degradação térmica do PMMA por pirólise enfatizam Newborough et al. (2002) permanecem no fato de que o PMMA tem baixa condutividade térmica, a degradação de macromoléculas poliméricas requer quantidades consideráveis de energia, o tempo de residência dos vapores monoméricos no reator deve ser minimizado para reduzir a formação de produtos de degradação. Além disso, se forem desejados altos rendimentos, é necessário operar o reator como em um leito fluidizado sólido a gás, embora a operação desses reatores seja bastante complexa.

Neste contexto, estudos de Grause et al. (2006) analisaram a influência dos parâmetros do processo na degradação térmica do PMMA por pirólise para maximizar tanto os produtos líquidos de reação quanto a concentração de MMA na fase líquida. Com isto os produtos líquidos de reação com concentrações relativamente altas de MMA podem ser submetidos à filtração, bem como a decantação, se uma fase H₂O estiver presente, seguida de destilação para obtenção de MMA puro.

Apesar de alguns estudos focalizarem a análise do processo de degradação térmica do PMMA em laboratório, comentam Lopez et al. (2010) até o momento nenhum estudo investigou a cinética de depolimerização de PMMA em escala piloto, particularmente o perfil de concentração de MMA e a massa acumulada de produtos líquidos de reação em função do tempo de reação.

Smolders e Baeyens (2004) investigaram a degradação térmica do PMMA Poli(metilmetacrilato) usando um leito fluidizado em microescala. As experiências levaram em consideração as temperaturas entre 325 e 525 °C usando 2,0g de PMMA. Os resultados experimentais mostram que, a baixas temperaturas, a reação é cineticamente controlada, enquanto a altas temperaturas, a transferência de calor restringiu a taxa de reação. O rendimento de MMA depende principalmente do tempo de permanência do gás no reator e, em menor grau, da temperatura de operação.

Kang et al. (2008), investigaram a cinética de degradação térmica do copolímero de PMMA virgem e resíduos de PMMA usando um reator de leito fluidizado em escala laboratorial. Os ensaios foram feitos a 440, 450, 460, 470, 480 e 500 °C, com vazões mássicas entre 190 e 310g/h, tempos de residência de gás em média de 0,5 segundos e gás caudal entre 29 e 31 NL/min. Para as experiências com PMMA virgem, os rendimentos do líquido variaram entre 98,10 e 99,30% (em peso), mostrando uma diminuição suave com a temperatura, enquanto que a da fase gasosa situa-se entre 0,5 e 1,80% (peso), mostrando um aumento com a temperatura. As concentrações de MMA na fase líquida diminuem suavemente com a temperatura, variando de 97,34 a 440 °C a 96,30% (em peso) a 470 °C. Para as experiências com resíduos de PMMA, os rendimentos do líquido variaram entre 96,80 e 98,40% (em peso), enquanto que a da fase gasosa situa-se entre 1,5 e 3,10% (em peso). As concentrações de MMA na fase líquida diminuem suavemente com a temperatura, variando de 95,65 a 97,29% (em peso).

Kang et al. (2008), completam ainda, que a análise química identificou produtos secundários, incluindo isobutirato de metila, acrilato de etila, acrilato de butila e benzeno, entre outros. Além disso, o ponto de ebulição da destilação estava um pouco acima de 100 °C,

o que significa que o MMA (TB = 101 °C) foi o principal componente dos produtos em fase líquida com mais de 96,0% (em peso). O balanço de massa de todas as experiências mostra que o rendimento total de co-mônômeros comuns (MMA, MA e EA) variou entre 97 e 98% (em peso) para PMMA virgem e entre 95 e 97% (em peso) para resíduos de PMMA.

A maioria dos estudos sobre a pirólise de PMMA tem sido focada no mecanismo de reação e cinética de reação por espectroscopia termogravimétrica de infravermelho (TG-DTT), termo-gravimétrica-Fourier (TG-FTIR), calorimetria exploratória diferencial (DSC), espectrometria de massa com pirólise (DP-MS), pirólise flash / pirólise analítica (Py-GC / MS), bem como aqueles focados na depolimerização de PMMA em reatores de leito fluidizado, reatores de leito fixo, reatores cônicos de leito de jorro e reatores agitados tanque batelada, comentam Ozlem et al. (2013); Cheng et al. (2014) e Fateh et al. (2016).

Segundo Achilias (2007) os experimentos de degradação térmica são realizados em escala micro, escala de bancada, laboratório, e apenas alguns em piloto e/ou escala técnica.

Braido et al. (2018), investigaram a pirólise do homopolímero PMMA e aparas de resinas reticuladas odontológicas à base de PMMA a 250, 300, 350, 400 e 450 °C, tempos de reação de 60, 90 e 120 minutos, em escala de vidro laboratorial, reator (ϕ id = 30,0 mm, H = 150 mm, VReator = 245 106 mL), bem como aparas de resinas dentárias reticuladas à base de PMMA a 400 °C, tempos de reação de 60 minutos, em escala semi-piloto de aço inoxidável reator de aço (ϕ id = 80,0 mm, H = 400 mm, VReactor = 2000 mL). Os experimentos em escala de laboratório foram realizados com 20g de homopolímero PMMA e de resina dentária à base de PMMA. Para o experimento em escala laboratorial com aparas de resinas odontológicas à base de homopolímero PMMA e PMMA, os rendimentos das fases líquidas variaram aproximadamente entre 9,0 e 89,0% (peso), aumentando com temperatura até 400 °C, enquanto se torna quase constante entre 400 e 450 °C, enquanto os dos sólidos variaram aproximadamente entre 1,0 e 88,0% (em peso), diminuindo exponencialmente com a temperatura até 400 °C, enquanto se torna quase constante entre 400 e 450 °C. Braido et al. (2018), acrescentam ainda que as concentrações de MMA na fase líquida variaram entre 82,2 e 99,9% (em peso). Para o experimento em escala semi-piloto com resíduos de resinas odontológicas à base de PMMA, os rendimentos das fases líquida, sólida e gasosa foram 66,3, 26,3 e 7,4% (massa), respectivamente, sendo a recuperação do monômero (MMA) 76,4% wt. A análise química por GC-MS identificou nos produtos líquidos obtidos com resinas odontológicas à base de PMMA produtos secundários incluindo dímero de MMA, benzoato de metila e dimetacrilato de etilenoglicol.

Achilias (2007) estudou a pirólise de PMMA homopolímero e PMMA comercial, em leito fixo a 450 °C, recuperando 98% e 95% em massa do monômero MMA, respectivamente. O autor analisou os produtos líquidos e gasosos, comprovando que a fração de líquido pode ser polimerizada eficientemente e produzir um polímero semelhante ao PMMA original. Entretanto, tal produto líquido contém impurezas devido a componentes da mistura, como pigmentos e outros aditivos, e outros compostos orgânicos, como ésteres metálicos. Tais impurezas, segundo Szabo et al. (2011) atuam como retardadores da reação de polimerização e diminuem a Tg e massa molar média do produto final. Sendo necessário, que o monômero seja purificado, pelo processo de destilação, por exemplo, para a produção de novos polímeros.

2.2.2 – Depolimerização do PMMA para recuperação de MMA

Segundo António (2007) nos últimos anos, diante do interesse econômico e da legislação ambiental cada dia mais presente, devido principalmente aos agravos causados pelos descartes irregulares de resíduos, a degradação térmica controlada de polímeros (pirólise) é uma alternativa viável aos métodos tradicionais de tratamento. Neste processo os resíduos podem ser convertidos em produtos valiosos tal como os combustíveis (líquidos e/ou gasosos), ou em matéria prima recuperada (monómeros) para a reutilização na indústria.

A dinâmica da depolimerização do PMMA é caracterizada por uma combinação da cinética química da reação e dos processos físicos de transferência. Em baixas temperaturas (abaixo de 230 °C) a velocidade do processo é controlada pela cinética, e a temperaturas mais elevadas (acima de 230 °C) pela taxa de transferência de calor explica Smolders e baeyens (2004).

O processo de depolimerização define Rodrigues (2019) é um mecanismo pelo qual se decompõe um polímero no monômero puro a partir do qual foi obtido originalmente. A depolimerização do PMMA envolve uma reação heterogênea. Durante o processo reacional o polímero apresenta-se como um sólido ou líquido viscoso à medida que se forma o MMA gasoso. Neste tipo de reação a velocidade pode ser drasticamente diminuída por limitações difusionais de massa e/ou de calor. Corroborando com isso Ozlem-Gundogdu et al. (2015), afirmam que o PMMA se decompõe por mecanismos de depolimerização onde a degradação térmica ocorre através de várias vias de reação envolvendo cisões aleatórias em cadeia, reações de eliminação e transesterificação e eliminação de CO₂ e CO.

Kaminsky e Eger (2001); Brocken et al. (2017) comentam que a maior parte dos processos industriais de pirólise estão direcionados para a produção do MMA a partir do PMMA. Isto, se deve ao fato, do preço do PMMA ser relativamente elevado (cerca de 2,5-2,75 EUR/kg) quando comparado com outros polímeros, e por outro lado devido a possibilidade de atingir rendimentos de monómero em até de 97%.

A depolimerização do PMMA ocorre em dois estágios, cita António (2007), o primeiro no intervalo de temperatura entre 220 a 300 °C sendo consequência da degradação das estruturas caracterizadas por ligações mais fracas, isto é, o PMMA-HH e fundamentalmente cadeias com um grupo insaturado terminal (PMMA-CH=CH₂ ou PMMA-MA=). O último estágio também designado de depolimerização a alta temperatura, processa-se no intervalo de temperatura entre 300 a 400 °C nele predomina a depolimerização do PMMA-H.

Szabo et al. (2011) explicam que quando submetido à pirólise, o PMMA sofre depolimerização, resultando na produção do monômero inicial, o metacrilato de metila (MMA). Nampoothiri et al. (2017) consideram como um dos processos para a reciclagem termoquímica desse polímero, que, conforme relatos de Achilias (2007), possibilita a recuperação em torno de 97% do monômero MMA, a temperaturas entre 400 e 500 °C. O produto líquido obtido na etapa de pirólise pode ser polimerizado novamente, entretanto, pode conter impurezas devido a componentes da mistura, como pigmentos e outros aditivos. Assim, o monômero deve ser purificado, pelo processo de destilação, por exemplo, para produção de novos polímeros.

Estudo realizado por Röchow et al. (2018) avaliando a decomposição térmica de copolímeros à base de metacrilato contendo fosfonato avaliados por experiências de TGA / FTIR demonstrou que a incorporação do monômero contendo ácido fosfônico em PMMA suprime a depolimerização do PMMA, ocorrendo reações de pirólise alternativa e o MMA não é detectado na fase gasosa.

Kaminsky (1993), pesquisou a pirólise de PMMA para recuperar MMA usando um reator de leito fluidizado ($\phi_{id} = 154$ mm, $H = 770$ mm, $V_{Reactor} = 14,34$ L) em escala de laboratório. Os experimentos foram realizados a 450 °C, utilizando-se sucatas de PMMA, vazão mássica de 3000 g/h, vazão de gás de 3,9 m³/h, tempo de permanência de gás de 3,2 segundos e tempo de reação de 4,0 horas. O rendimento dos produtos de reação líquidos foi de 96,60% (em peso), enquanto que o da fase gasosa foi de 1,25% (em peso) e 0,15% (em peso) de resíduo (coque). As concentrações de MMA na fase líquida atingiram 97,20% (em peso).

Kaminsky e Eger (2001) avaliaram a temperatura no processo de pirólise do PMMA preenchido com quartzo e PMMA homopolímero em um reator fluidizado para a recuperação de MMA. Os autores confirmaram que o aumento da temperatura aumenta a produção de gases, diminuindo a quantidade de monômero obtida, visto que a 450 °C obteve-se 98% em massa do monômero a partir do PMMA homopolímero e o rendimento caiu para 94% a 480 °C. A eficiência do processo como rota de reciclagem termoquímica do resíduo plástico foi também confirmada na obtenção de 91% em massa de MMA a 450 °C do polímero contendo cerca de 60% de areia de quartzo.

Kaminsky e Eger (2001), investigaram também a pirólise de PMMA preenchido, contendo 62,0 e 71,0% (peso) de SiO₂ e 38,0% e 29,0% (peso) de MMA, respectivamente, e pastilhas virgens de PMMA para recuperar MMA usando um reator de leito fluidizado ($\phi_{id} = 154$ mm, H = 770 mm, VReactor = 14,34 L) em escala laboratorial e em escala piloto. Os experimentos com PMMA preenchido foram realizados a 450 °C em escala de laboratório, com vazões mássicas de 1,9 e 2,0 kg/h, vazões de gás de 3,9 e 5,2 m³/h, tempos de reação de 1,0 e 2,9 horas e tempos de residência de 1,0 e 1,2. Os rendimentos da fase líquida variaram entre 96,10 e 96,80% (massa), em relação ao conteúdo da fase orgânica do PMMA preenchido, enquanto aqueles das fases gás e sólido entre 2,00 e 2,60% (peso) e 1,20 e 1,30% (peso), respectivamente. As concentrações de MMA na fase líquida variaram entre 86,60 e 90,50% (em peso) em relação ao conteúdo da fase orgânica do PMMA preenchido. Os experimentos com pellets virgens de PMMA foram realizados a 450 e 480 °C em escala de laboratório, com vazões mássicas de 0,9 e 1,4 kg / h, vazão de gás de 3,4 e 7,9 m³/h, tempos de reação de 1,5 e 4,0 horas e tempos de residência de 0,8 e 1,3. Os rendimentos da fase líquida variaram entre 98,20 e 99,59% (massa), diminuindo com o aumento da temperatura, enquanto os das fases gás e sólido entre 0,4 e 1,4% (peso) e 0,01 e 0,40% (massa), respectivamente, aumentando conforme a temperatura. As concentrações de MMA na fase líquida variaram entre 93,70 e 98,40% (em peso), diminuindo com o aumento da temperatura.

Kaminsky e Frank (2001), investigaram a pirólise de PMMA para recuperar MMA usando um reator de leito fluidizado ($\phi_{id} = 154$ mm, H = 770 mm, VReactor = 14,34 L) em escala de laboratório. Os experimentos foram realizados a 450, 490 e 590 °C, utilizando pelotas de PMMA puro e resíduo PMMA, com vazão mássica de 3000 g/h, vazão de gás de 3,0 m³/h, e tempos de residência de gás entre 0,8 e 1,2 segundos. Para os experimentos com pelotas de PMMA puro, os rendimentos do líquido variaram entre 57,27 e 98,48% (massa), mostrando uma diminuição drástica com a temperatura, enquanto que da fase gasosa entre 1,37 e 42,46% (peso), mostrando um aumento acentuado com temperatura. As concentrações

de MMA na fase líquida diminuem com a temperatura, variando de 54,88 a 590 °C a 98,48% (peso) a 450 °C. Para o experimento com resíduos de PMMA, o rendimento do líquido foi de 92,13% (em peso), com uma concentração de MMA de 90,99% (em peso).

Holland e Hay (2001) estudaram a degradação térmica do PMMA com base nas diferenças estruturais do PMMA produzido de acordo com o método de polimerização adotado, enquanto que Smolder e Baeyens (2004) analisaram a pirólise do PMMA homopolímero em banho de chumbo e em um reator de leito fluidizado. Assim, mostraram que nas baixas temperaturas a reação é controlada cineticamente, enquanto que em temperaturas altas a velocidade de reação global é controlada pelos efeitos da transferência de calor.

Kaminsky et al. (2004) estudaram a depolimerização térmica não catalítica e catalítica de polímeros, em reatores de leito fluidizado em escala laboratorial, na Universidade de Hamburgo. Nesse contexto, Braido et al. (2018) avaliaram a influência da temperatura no processo de pirólise do PMMA, mostrando que a fração de gás aumenta com o aumento desse parâmetro. Os resultados provaram ainda a possibilidade de recuperar mais de 97% em massa de MMA a partir de resina de PMMA homopolímero via pirólise a 450 °C em leito fluidizado.

Smolders e Baeyens (2004) analisaram experimentalmente a pirólise do PMMA homopolímero em banho de chumbo em um reator de leito fluidizado. Neste trabalho, observaram que nas baixas temperaturas a reação é controlada cineticamente, enquanto nas altas temperaturas as taxas de transferência de calor restringem a velocidade de reação global.

Kaminsky et al. (2004), analisaram a pirólise de PMMA-ATH (alumínio-tri-hidratado), contendo 67,0% (peso) de $\text{Al}_2(\text{OH})_3$ e 33,0% (peso) de MMA, e PMMA virgem para recuperar MMA usando um reator de leito fluidizado ($\phi_{\text{id}} = 154$ mm, $H = 770$ mm, $V_{\text{Reactor}} = 14,34$ L) em escala de laboratório. Os experimentos realizados a 450 °C, com um fluxo de massa de 3000 g/h, fluxo de gás de 3,9 m³/h, tempos de residência de gás de 3,2 segundos, tempo de reação 4,0 horas e enchimento (SiO_2) - PMMA (Feed) proporção de 0,75. Para as experiências com PMMA-ATH, os rendimentos dos produtos líquidos foram de 24,825% (peso), enquanto os das fases H_2O e gasosa foram 24,40% (peso) e 0,20% (peso), respectivamente. E 50,575% (peso), resíduo (coque), a partir de 44% (peso) de Al_2O_3 . A concentração de MMA na fase líquida foi de 18,10% (em peso). A análise por GC-MS identificou produtos secundários incluindo ácido metacrílico, propionato de metila e ácido isobutírico. Para as experiências com o PMMA virgem, o rendimento dos produtos líquidos foi de 98,02% (peso), enquanto que o das fases gasosas foi de 1,98% (peso) e 0,20% (peso). A concentração de MMA na fase líquida foi de 97,20% (em peso).

Grause et al. (2006), estudaram a pirólise de PMMA preenchido com alumínio-tri-hidróxido (ATH), contendo 65,9, 66,7 e 77,4% (peso) $\text{Al}(\text{OH})_3$, cerca de 3,0% (peso) de óxidos pigmentados (TiO_2 e Fe_2O_3), e 31,1, 30,3 e 19,6% (peso) de PMMA, respectivamente, para recuperar MMA utilizando um reator de leito fluidizado ($\phi_{\text{id}} = 154$ mm, $H = 770$ mm, $V_{\text{Reator}} = 14,34$ L) em escala laboratorial. Os experimentos realizados a 400 e 450 °C com material granular com tamanho de partícula (ϕ_{Particle}) entre 0,1-0,6 mm. A experiência a 450 °C foi realizada com vazões mássicas entre 1,09 e 2,85 kg/h, tempos de reação entre 1,48 e 4,22 horas e tempos de residência do gás entre 1,6 e 3,2. Os rendimentos da fase líquida variaram entre 18,0 e 31,0% (em peso), enquanto os da H_2O e das fases sólidas entre 18,00 e 26,0% (em peso) e 41,0 e 50,0% (em peso), respectivamente. As concentrações de MMA na fase líquida variaram entre 53,0 e 69,0% (em peso). Os experimentos realizados a 400 °C foram realizados com vazões mássicas de 1,5 e 3,04 kg/h, tempos de reação de 3,82 e 3,90 horas e tempos de residência de gás de 3,7 e 3,7 segundos. Os rendimentos da fase líquida foram de 32,0 e 33,0% (peso), enquanto os das fases H_2O e sólida foram 15,0 e 20,0% (peso) e 42,0 e 44,0% (peso), respectivamente. As concentrações de MMA na fase diluída foram de 75,0 e 80,0% (em peso), aumentando à medida que a temperatura diminui em comparação com a experiência a 450 °C. Isto é provavelmente devido à forte saponificação de MMA a 450 °C. Além disso, experimentos de pirólise usando a técnica Py – GC – MS foram realizados em temperaturas entre 350 e 500 °C usando PMMA-ATH preenchido com alumínio para recuperar MMA. Os resultados mostram uma grande quantidade de H_2O em 350 °C, indicando uma decomposição de PMMA-ATH preenchido, enquanto a 390 °C foi obtida uma recuperação máxima de MMA.

Achilias (2007) examinou a pirólise de PMMA virgem para recuperar MMA usando um reator de leito fixo em escala de bancada ($\phi_{\text{id}} = 12,5$ mm, $H = 121$ mm, $V_{\text{Reactor}} = 14,85$ mL). As experiências realizadas a 450 °C, utilizando 1,5g de PMMA, tiveram tempos de reação de 17 minutos. O rendimento da fase líquida foi de 99,30% (em peso), enquanto os das fases gasosa e sólida foram 0,60 e 0,10% (em peso), respectivamente. A concentração de MMA na fase líquida foi de 99,0% (em peso).

Popescu et al. (2009), investigaram a pirólise de PMMA virgem e PMMA obtidos com resíduos de MMA, para recuperar MMA a 450 °C em um reator de vidro em escala laboratorial. Os experimentos com PMMA virgem e PMMA foram obtidos com resíduo de MMA, realizado com 20g, sendo o tamanho de partícula (ϕ_{Particle}) de PMMA virgem de 0,5 mm, enquanto o de PMMA obtido com resíduo de MMA apresentou tamanho de partícula entre 5,0-15,0 mm. O rendimento da fase líquida para o experimento com o PMMA virgem

foi de 97,0% (peso), enquanto que o do PMMA obtido com o resíduo de MMA foi de 90,0% (peso). Para o experimento com PMMA virgem, a concentração de MMA na fase líquida foi de 94,80% (massa), enquanto que para o PMMA obtido com resíduo de MMA, as concentrações de MMA na fase líquida foram muito menores.

Lopez et al. (2010), discorreram sobre a pirólise de PMMA virgem para recuperar MMA utilizando um reator cônico de bancada de escoamento em escala contínua (HCilinder = 34 cm, HCone = 20,5 cm, DCilinder = 6,15 cm, DCone = 2,0 cm, VReator= 2569,5 mL). As experiências foram realizadas a 400, 450, 500 e 550 °C, mas com uma taxa de fluxo de 1,5 g/min, tempo de reação de 10 minutos. Os rendimentos da fase líquida variaram entre 90,81 e 99,14% (em peso), diminuindo com o aumento da temperatura, enquanto que o da fase gasosa situa-se entre 0,86 e 9,19% (em peso), aumentando com o aumento da temperatura. As concentrações de MMA na fase líquida diminuem com a temperatura, variando de 77,86 a 86,50% (em peso).

Szabo et al. (2011), pesquisaram a degradação térmica de resíduos de PMMA-ABS, contendo 69,0% (peso) de PMMA e 31,0% (peso) de ABS, respectivamente, para recuperar MMA usando um reator em batelada agitada (VReactor = 5,0 L) em semi-reativos escala piloto. Os experimentos foram realizados a 500 °C, utilizando 500g de resíduos de PMMA-ABS, sob atmosfera de N₂, e tempo de reação de 75 minutos. Os rendimentos dos produtos líquidos, gasosos e em fase sólida foram 65,0, 31,8 e 3,2% (peso), respectivamente. A concentração de MMA na fase líquida foi de 21,50% (em peso), enquanto a de estireno foi de 15,39 (em peso). A densidade, a viscosidade cinemática e o poder calorífico dos produtos da fase líquida foram de 0,945g/cm³, 2,3 mm²/s (20 °C) e 34,08 MJ / kg, respectivamente.

Braido et al. (2018) investigaram a reciclagem termoquímica de resíduos de PMMA, utilizados como resinas dentárias reticuladas, para recupera o monômero e polimeriza-lo. O processo foi avaliado a temperatura de 400 °C em unidade semipiloto e mostrou que a depolimerização do PMMA por pirólise produziu mais de 90% em peso líquido, contendo 98% em peso de MMA. O produto líquido contendo MMA reciclado obtido na etapa de pirólise foi purificado por destilação para nova polimerização, que resultou em resinas poliméricas com propriedades similares as obtidas com MMA virgem comercial.

Bisi et al. (2020), investigaram a pirólise de fragmentos / resíduos de resinas dentais à base de PMMA a 345 °C, 1,0 atm, usando reator tubular de leito fixo em escala piloto de 143 L. O rendimento de produtos de reação líquida foi de 55,50% (peso). As concentrações de MMA na fase líquida, no intervalo de tempo de 30 a 80 min, atingem purezas superiores a 98% (área), declinando acentuadamente, à medida que o tempo de reação aumenta após 100

min. Para tempos de reação maiores, a análise de GC-MS identificou nos produtos líquidos 1,83% (área) de ésteres de ácidos carboxílicos, 2,32% (área) de aromáticos, 2,18% (área) de álcoois e 2,11% (área) de cetona, totalizando 8,44% (área).

2.2.3 – Ocorrência de produtos secundários de reação no processo de depolimerização do PMMA

Para Bridgwater (2012) as proporções dos produtos produzidos dependem do tipo de pirólise empregada que, por sua vez, varia de acordo com as variáveis operacionais de processo tais como a temperatura de reação, taxa de aquecimento e o tempo de residência dos vapores dentro do reator.

Segundo António (2007) o poli(metilmetacrilato) degrada-se sob ação do calor quase exclusivamente em metacrilato de metila, com rendimentos que podem atingir 97%. Para além do monómero, a maioria dos pesquisadores aponta como produtos secundários os compostos CO₂, CO, CH₄, CH₃OH, hidrocarbonetos e resíduos carbonizados.

A proporção de produtos secundários indesejados produzidos durante a degradação térmica do PMMA comentam Smolders e Baeyens (2004) é diretamente proporcional à temperatura de depolimerização. Isto é, quanto maior for à temperatura de depolimerização menor será o rendimento em monómero, e conseqüentemente a quantidade de produtos gasosos (CO₂, CO e hidrocarbonetos) aumenta.

A Tabela 2 apresenta de um modo geral as percentagens dos principais produtos da pirólise do PMMA obtidos a diferentes temperaturas de depolimerização.

Tabela 2 – Principais produtos da pirólise do PMMA em temperaturas diferentes.

PRODUTO % (p)	450 °C	490 °C	590 °C
Gás	1.37	2.63	42.46
Metano	11.8	10.3	9.2
Eteno	4.7	4.4	5.87
Etano	3.4	2.6	1.6
Propano	1.3	6.8	16.3
Isso-butano	0.21	1.85	4.9
CO₂	75.8	55	20.4
CO	0.78	14.3	31.9
Liquido	98.48	97.08	57.27
Metanol	0.03	0.07	0.06
Metilisobutanol	0.11	0.13	0.54
MA	0.28	0.34	2.18

MMA	98.66	98.34	95.8
MMA-dimérol	0.14	0.26	0.51
Resíduos	0.15	0.29	0.27

Fonte: adaptado de Ant3nio (2007)

Kaminsky e Frank (1991) investigaram a pir3lise de PMMA para recuperar MMA usando um reator de leito fluidizado em diferentes temperaturas. Na an3lise qu3mica identificaram produtos secund3rios, incluindo isobutirato de metila, acrilato de metila, entre outros, cujas concentra33es aumentam 3 medida que a temperatura aumenta.

Kaminsky et al. (2004), estudando a pir3lise de PMMA-ATH, contendo 67,0% (peso) de $Al_2(OH)_3$ e 33,0% (peso) de MMA, e PMMA virgem para recuperar MMA usando um reator de leito fluidizado em escala de laborat3rio a temperatura de 450 °C. A concentra33o de MMA na fase l3quida foi de 97,20% (em peso). Na an3lise por GC-MS identificou vest3gios de produtos secund3rios, incluindo 3cido metacr3lico, propionato de metila, 3cido isobut3rico e metanol.

Grause et al. (2006), examinaram a pir3lise de PMMA preenchido com alum3nio-tri-hidr3xido (ATH), contendo 65,9, 66,7 e 77,4% (peso) $Al(OH)_3$, cerca de 3,0% (peso) de 3xidos pigmentados (TiO_2 e Fe_2O_3), e 31,1, 30,3 e 19,6% (peso) de PMMA, respectivamente, para recuperar MMA utilizando um reator de leito fluidizado ($\phi = 154$ mm, $H = 770$ mm, $V_{Reator} = 14,34$ L) em escala laboratorial. Para todos os experimentos, a an3lise qu3mica identificou produtos secund3rios, incluindo metil propionato, dimetilciclopentenona, metil isobutirato, butil metacrilato, metanol, arom3ticos e hidrocarbonetos alif3ticos, bem como grandes quantidades de 3cido metacr3lico, entre outros produtos.

Achilias (2007), analisando a pir3lise de PMMA virgem para recuperar MMA usando um reator de leito fixo em escala de bancada a 450 °C, utilizando 1,5g de PMMA. A concentra33o de MMA na fase l3quida foi de 99,0% (em peso). A an3lise qu3mica tamb3m identificou produtos secund3rios, incluindo propionato de metila, 3cido propan3ico, 2-metil, 3ster met3lico, 3cido propan3ico, 3ster 2,2-dimetil-met3lico, entre outros.

Popescu et al. (2009), investigaram a pir3lise de PMMA virgem e PMMA obtidos com res3duos de MMA, para recuperar MMA a 450 °C em um reator de vidro em escala laboratorial. Encontrou na an3lise qu3mica por GC-MS dos produtos l3quidos obtidos com produtos virgens de PMMA o metacrilato de etila, d3mero de metacrilato de metila e hidroquinona, enquanto nos produtos l3quidos usando PMMA obtido com res3duos de MMA, os produtos secund3rios incluem d3mero de metacrilato de metila, anidrido ft3lico e

dibutilftalato, o segundo produto de degradação com aproximadamente 20,0% (Área), foram identificados.

Lopez et al. (2010), explicam que a pirólise de PMMA virgem para recuperar MMA utilizando um reator cônico de bancada de escoamento em escala contínua em temperaturas variando entre 400 e 550 °C as concentrações de MMA na fase líquida diminuíram com a temperatura. Já a análise química identificou produtos secundários incluindo propionato de metila, ácido propanóico, 2-metil-, metil-éster, éster metílico do ácido 2-butenóico, ácido propanóico, éster 2,2-dimetil-metílico, entre outros.

Szabo et al. (2011), estudando a degradação térmica de resíduos de PMMA-ABS, para recuperar MMA usando um reator em batelada agitada em escala piloto em temperatura de 500 °C, identificaram na análise química grandes quantidades de produtos secundários, aproximadamente 63,11% (área), incluindo acrilonitrilo, éster metílico do ácido propanóico, éster metil isobutílico, tolueno, etilbenzeno, alfa-metilestireno, 4-fenilbutilnitrilo, ácido 4-fenil-2 metilbutanóico, 1,3-difenil-propano.

Estudo mais recente realizado por Godiya et al. (2019) encontraram que além do isobutirato de metila, o principal subproduto da recuperação do MMA, traços de piruvato de metila e 2-3 butanodiona também foram formados durante o processo de depolimerização térmica do PMMA, onde este último provavelmente pode responder pelo odor desagradável do MMA recuperado.

2.2.4 – Fundamentos de Caracterização Físico-Químicas do produto líquido orgânico e das frações destiladas do processo de depolimerização do PMMA via pirólise

Para o desenho do produto líquido orgânico gerado na técnica de pirólise e das frações destiladas (purificação do produto líquido bruto), bem como a caracterização da matéria prima foram realizadas nesta pesquisa as análises de Densidade, Viscosidade Cinemática e Índice de Refração mediante o emprego das normas da American Society of Testing and Materials (ASTM) e Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT).

2.2.4.1 – Densidade

Para Hilsdorf et al. (2010) a densidade absoluta ou massa específica de uma substância é o quociente de sua massa pelo seu volume. É necessário especificar a temperatura da medida de densidade, pois se sabe que o volume varia com a temperatura. Enquanto a

densidade relativa é a relação entre a massa de um determinado volume da substância a uma dada temperatura, pela massa de igual volume de água destilada a uma determinada temperatura.

A densidade absoluta comenta Castro (2019) também é uma propriedade específica de substâncias, ou seja, cada uma tem a sua densidade absoluta específica que a diferencia de outras substâncias. Esta propriedade está relacionada com o empacotamento de átomos, pois quanto maior for o empacotamento, mais densa será a substância.

A densidade é a relação entre a massa de uma substância e o volume por ela ocupado, ela representa a quantidade de matéria que está presente em uma unidade de volume. A densidade dos sólidos e líquidos é expressa em gramas por centímetro cúbico (g/cm^3).

A densidade é uma propriedade física muito importante, que pode ser aplicada como método para identificar um material puro de um impuro, uma vez que a densidade de materiais impuros são uma função de sua composição.

A densidade, nesta pesquisa, foi determinada pelo método de picnometria, conforme o método ASTM D, que abrange a determinação da densidade relativa dos destilados do petróleo e óleos viscosos na fase líquida a temperaturas de ensaio entre 15 e 35 °C.

2.2.4.2 – Viscosidade Cinemática

Segundo Mota et al. (2014) a viscosidade cinemática é a medida da resistência de um fluido à deformação causada por uma tensão cisalhante. Este atributo aumenta com o número de átomos presentes na cadeia e diminui quando aumenta o número de insaturação, e é também função da geometria da molécula e de sua orientação.

Segundo Castro (2019) a viscosidade permite a obtenção de informações quanto ao tamanho das cadeias poliméricas, o formato e o tamanho da partícula do polímero e a sua massa molecular. A análise de viscosidade cinemática de polímeros é muito simples complementa Canevarolo Jr (2006), sendo realizada pela comparação entre o tempo de escoamento necessário para que um dado volume de solução polimérica passe por um trecho de tubo capilar.

A viscosidade é uma propriedade física que representa a resistência de um fluido ao escoamento, isto é, quanto maior a viscosidade, menor será a velocidade com que o fluido se movimenta. A viscosidade pode ser obtida a partir da média dos tempos do escoamento e, determinada pela Equação 8 abaixo (SANTOS et al., 2017).

$$v = K (T - e)$$

(8)

Onde:

- ν – viscosidade cinemática (mm²/s);
- K – constante característica do viscosímetro;
- t – tempo médio de escoamento da amostra (s);
- e – correção da energia cinética para o valor do tempo.

Nesta pesquisa a viscosidade foi avaliada em viscosímetro capilar. Neste a viscosidade é medida pela velocidade de escoamento do líquido através de um capilar de vidro N° 300 ($\emptyset = 1,26$ mm). Neste aparato mede-se o tempo de escoamento do líquido entre duas marcas feitas no próprio dispositivo. O procedimento foi realizado de acordo com as seguintes etapas:

1. Inserir as amostras no tubo capilar;
2. Ambientar as amostras e o viscosímetro na temperatura de 40 °C;
3. Medir o tempo de escoamento da amostra líquida no viscosímetro
4. Aplica-se a formula acima.

2.2.4.3 – Índice de Refração

Para Suzuki et al. (2008) o índice de refração de um meio é uma medida de quanto à velocidade de uma onda eletromagnética é reduzida ao se propagar neste meio em relação ao vácuo. Fisicamente, este índice (n) é definido como a razão entre as velocidades da luz no vácuo e no meio em questão (c e v , respectivamente), conforme a equação 1.

$$n = c/v \quad (1)$$

Mota (2013) explica que o índice de refração de uma substância é a combinação entre a velocidade da luz no vácuo e a velocidade da luz na substância. Para medições práticas, as escalas de instrumentos padrões indicam índices de refração em relação ao ar, em vez de vácuo. De acordo com o método o índice de refração correlaciona-se com o grau de insaturação, e com o tamanho da cadeia de hidrocarbonetos presentes.

Lhamas (2013) acrescenta que o índice de refração está intimamente relacionado com o grau de saturação da substância, sendo afetado por outros fatores tais como teor de ácidos graxos livres, oxidação e tratamento térmico.

O índice de refração de uma mistura é função dos índices das substâncias puras e de suas concentrações, sendo possível correlacionar à intensidade da luz refletida com a concentração da mistura. Ao se misturar dois líquidos miscíveis, o índice de refração

resultante é proporcional à concentração volumétrica de cada componente e aos valores dos índices de refração das soluções puras (SANTOS et al., 2017).

Para medições práticas, as escalas de instrumentos padrões indicam índices de refração em relação ao ar, em vez de vácuo. A Tabela 3 apresenta os valores de índice de refração para algumas substâncias (SUZUKI et al., 2008). Os valores expressos são relativos ao comprimento de onda (λ) de 589 nm. Por exemplo, devido a esta dependência o Índice de refração da água é 1,333 para $\lambda = 589\text{nm}$, mas para $\lambda = 1310\text{nm}$ torna-se aproximadamente 1,3195.

Tabela 3 – Índice de Refração à 20 °C.

Líquido	Índice de Refração
Água	1,333
Álcool etílico hidratado	1,377
Biodiesel	1,450

Fonte: Adaptado de Santos et al. (2017)

2.2.5 – Fundamentos de Caracterização Textural do Produto Líquido Orgânico (PLO) e das frações Destilados.

Segundo Quevedo (2016) a química analítica é o segmento da química que atua na separação, identificação e determinação quantitativas ou qualitativas dos componentes de uma amostra através do desenvolvimento de métodos e procedimentos para que essa determinação seja possível. Trata-se de uma ciência de medições que envolvem um conjunto de ideias, métodos e procedimentos para que ocorra a caracterização e identificação da quantidade de componentes de compostos químicos conhecidos ou não em uma amostra. Estas técnicas e métodos são utilizados na indústria, medicina e em diversos outros segmentos, como, meio ambiente, agricultura, geologia, engenharias e biologia por exemplo.

2.2.5.1 – Análise termogravimétrica (TGA)

Segundo Braido et al. (2018) o ensaio de termogravimetria ou análise termogravimétrica consiste em um processo contínuo que mede a variação de massa de determinado material em função da temperatura ou do tempo, quando submetido a um

tratamento térmico especificado. A medição é normalmente conduzida sob uma atmosfera controlada.

Pode-se também acompanhar as alterações sofridas pela amostra, com auxílio de registros de velocidade da variação de massa como função da temperatura (dm/dT) ou do tempo (dm/dt), obtidos como a derivada da curva de termogravimetria (dTG). Os picos verificados nas curvas de dTG indicam as temperaturas em que as velocidades de transformação são máximas (DAVIES et al., 2017).

Para Mota et al. (2014) esta técnica deve ser utilizada para a criação do estudo da rota tecnológica de craqueamento, no intuito de analisar o comportamento do material teste sob atuação da temperatura, pois, a temperatura operacional de processo pode variar de acordo com o material utilizado.

2.2.5.2 – Análise com Microscopia Eletrônica de Varredura e Espectroscopia de Energia Dispersiva (MEV/EDS)

A microscopia eletrônica de varredura é uma técnica de caracterização microestrutural onde um fino feixe de elétrons é focalizado sobre uma área ou sobre um microvolume a ser analisado gerando uma série de indicativos que são utilizados para caracterizar as propriedades da amostra, tais como, composição, superfície topográfica, cristalografia, (SANTOS et al., 2017).

Para Kahn (2004) a versatilidade do microscópio eletrônico de varredura deve-se à diversidade de interações que ocorrem quando o feixe de elétrons atinge a amostra. Então o sinal obtido pelos detectores é lido em varredura sincronizada com a do feixe, gerando uma imagem. O MEV permite ainda, grandes profundidades de campo e excelentes definições, devido ao pequeno ângulo de incidência e ao pequeno comprimento de onda utilizado possibilitando a definição qualitativa ou quantitativa dos elementos presentes na área analisada.

Santos et al. (2017) explicam que a análise por energia dispersiva de Raios-X realizada no microscópio eletrônico de varredura baseia-se na emissão de linhas características de raios X a partir de excitação efetuada pelo feixe de elétrons que incide sobre a amostra, com energias típicas da ordem de 15 keV a 25 keV. Neyva (2004) acrescenta que análise elementar pode ser feita sobre toda a região da imagem, ou sobre um ponto determinado da amostra. Neste caso, a região analisada tem diâmetros da ordem de 1 μm a 2 μm . sendo possível ainda

traçar perfis do teor de um dado elemento ao longo de uma linha, obter mapas de composição entre outras funções.

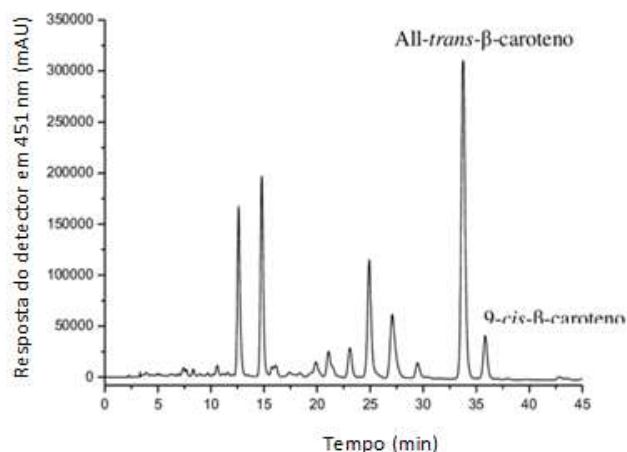
2.2.6 – Fundamentos de Caracterização Composicional do Produto Líquido Orgânico (PLO) e das frações Destilados

2.2.6.1 – Análise por Cromatografia Gasosa acoplada ao Espectrômetro de Massas

Segundo Braido et al. (2018) a técnica de Cromatografia Gasosa é um processo de identificação e separação de compostos de uma mistura que são termicamente estáveis e voláteis. Este método de análise, explicam Santos et al. (2017), consiste na volatilização da amostra e no seu transporte por um gás de arraste (hélio) através de uma coluna cromatográfica onde ocorre a separação.

Para Collins et al. (2006) as substâncias presentes na amostra, depois de separadas, chegam ao detector, que gera um sinal para um sistema de registro e tratamento dos dados. O registro deste sinal em função do tempo é o cromatograma, sendo que as substâncias aparecem nele como picos com área proporcional à sua massa, o que possibilita a análise quantitativa (Figura 7).

Figura 7 – Gráfico representativo de um Cromatograma.



Fonte: Fernandes et al. (2014)

Para cada pico obtido é então registrado a sua intensidade, tempo de retenção e a identificação do composto de acordo com a similaridade do pico obtido com os picos padrões do banco de dados encontrado na biblioteca do software (SANTOS et al., 2017). No gráfico de espectro de massa aparecem picos de intensidades variáveis, cada pico correspondendo a íons com uma razão massa/carga (m/z). A intensidade do pico sugere a abundância relativa de cada íon molecular (NETO et al., 2005).

Devido a sua simplicidade, sensibilidade e efetividade para separar os componentes de misturas, a cromatografia gasosa (CG) é uma das técnicas mais importantes da química analítica atual. Sendo amplamente usada para análises quantitativas e qualitativas de espécies químicas, e para monitorar os processos industriais de transformação (GOULART, 2012). O uso de equipamentos como o espectrômetro de massas acoplado ao cromatógrafo a gás permite a identificação positiva de centenas de componentes presentes em sistemas naturais e biológicos (TORRES, 2014).

Collins et al. (2006) explicam ainda que a cromatografia com fase gasosa pode ser acoplada a vários tipos de espectrômetros, compondo sistemas capazes de combinar a capacidade de separação da cromatografia com a capacidade de identificação da espectroscopia. A CG-MS consta de um cromatógrafo, usualmente com coluna capilar, uma interface para ligação dos dois sistemas, uma câmara de ionização onde os íons são formados, uma câmara mantida sob vácuo onde ocorre a separação destes e um sistema para a detecção dos íons acoplado a um sistema de registro com um programa de software para interpretação dos resultados obtidos.

2.2.7 – Balanço de Matéria, rendimento dos produtos de reação (fase líquida, fase sólida e fase gás)

O Balanço de Massa é amplamente utilizado em engenharia química para análise de um novo processo, assim como de um processo já existente. A teoria do balanço de massa é usada para o projeto de reatores químicos, na análise de processos alternativos para produzir produtos químicos bem como em outros modelos de sistemas físico-químicos. Basicamente, um balanço de massa consiste no monitoramento e descrição dos fluxos de massa para dentro e fora do sistema de um processo, detalhando as vazões e concentrações de cada corrente e também do interior do sistema (JUNIOR, 2010).

Ainda segundo Junior (2010) o balanço de massa (ou material) se baseia no princípio de conservação da massa, sendo feito através da contabilidade do que entra e do que deixa o

sistema determinado por uma fronteira, seja ela uma corrente, um equipamento ou um processo. A aplicação do mesmo depende do contexto do problema em análise, sendo regido pelo fato de que a matéria não pode desaparecer e nem ser criada. Este acompanhamento é importante para medir a eficiência de parte do processo ou do processo produtivo como um todo.

2.2.8 – Reator de Craqueamento (Pirólise) em Unidade Escala Piloto

O Produto Líquido Orgânico (PLO) e seus derivados, apresentados nesta pesquisa, foram obtidos por processos termo-físico-químicos de separação realizado em um reator de Craqueamento/THERMTEK/ LEQ/IME/UFPA em Escala Piloto, a qual possui capacidade de 125 L/batelada de PLO, trabalhando em um sistema descontínuo.

A Unidade de Craqueamento/THERMTEK/LEQ/ITEC/IME/UFPA em Escala Piloto consiste de nove (09) subsistemas de processos e outros instrumentos importantes como, um jarro de acondicionamento de matéria prima de polietileno com capacidade de 200L; dois reatores, sendo, um reator catalítico constituído de aço inox com capacidade de 20L e um reator de craqueamento ou de transformações termoquímicas constituído de aço inox de 125L de capacidade operacional de, o qual é envolvido e acoplado a um sistema de agitação mecânica; constituída também por um jarro de coleta de aço inox de 50L de capacidade ou tanque flash usado para coletar o produto líquido orgânico (PLO) produzido durante a operação.

Segundo Mota (2013), os subsistemas da Unidade de Craqueamento/THERMTEK/LEQ/ITEC/UFPA são um “Sistema de Transporte de Fluídos”, constituído por bombas com a finalidade de conduzir correntes de alimentação (matérias primas de processo), assim como transporte de água de resfriamento utilizada no processo de craqueamento; um “Sistema de Resfriamento”, constituído por tanques de polietileno com capacidades variando entre 350L e 500L contendo água, com o propósito de realizar a troca térmica e um maior controle de temperatura dentro do sistema de produção do PLO; outro “Sistema de Pré-aquecimento”, que é responsável pela elevação inicial de temperatura do material a ser craqueado, além destes tem-se um “Sistema de Queima ou Combustão”, o qual é responsável pelo aquecimento do reator de transformação termoquímica para a transferência de calor, ou seja, a energia necessária para ocorrer efetivamente o processo de craqueamento; “Sistema de Reação”, no qual ocorre efetivamente a transformação da matéria prima em produtos líquidos orgânicos (PLO); “Sistema de Condensação”, o qual está acoplado ao

sistema de resfriamento, onde ambos são responsáveis pela condensação dos gases provenientes da quebra das moléculas do material craqueado, gerados no interior do reator durante o procedimento experimental; “Sistema de Agitação”, sistema responsável pela homogeneização e distribuição uniforme dos materiais a serem craqueado; “Sistema de Coleta”, responsável pelo acondicionamento do produto líquido orgânico (PLO) após o processo de condensação e por ultimo o “Sistema de Controle”, o qual é responsável pelo acionamento e desligamento da instrumentação do reator de Craqueamento.

2.2.8.1 – Sistemas do reator de Craqueamento (Pirólise) em Unidade Escala Piloto

A descrição da unidade piloto com as especificações de seus componentes está baseada na descrição de por Mota (2013) e Santos (2015). A composição da unidade de Craqueamento/THERMTEK/ LEQ/IME/UFPA em linha Piloto esta projetada com os seguintes sistemas:

2.2.8.1.1 - Sistema de Resfriamento

O sistema de resfriamento pertencente à planta piloto de craqueamento foi projetado com três (03) tanques de polietileno contendo como substância de resfriamento água no estado líquido em temperatura ambiente, sendo que dois desses tanques com capacidade de 500L posicionados um na parte superior e outro na parte inferior foram direcionados para a troca térmica dentro do condensador. Objetivando-se manter um controle da vazão entre os dois tanques, foi instalada uma válvula globo de polietileno e controle manual. O terceiro tanque de capacidade de 350L, contendo também água de resfriamento em temperatura ambiente, foi instalado na parte superior de uma estrutura de madeira, permitindo um ciclo de troca térmica no interior do sistema de agitação do reator. Para um maior controle e segurança do sistema de bombeamento, instalou-se uma válvula tipo gaveta da marca DANCOR modelo CHS-17 e potência de 1cv (Figura 8).

Figura 8 – Sistema de resfriamento e Válvula de controle de fluxo de água.



Fonte: Mota (2013)

2.2.8.1.2 – Sistema de Alimentação

O sistema de alimentação é composto por um jarro tipo vaso de formato cônico de polietileno com capacidade de 200L, onde é acoplada uma válvula globo de polietileno e interligada a um sistema de condução de alimentação (tubulações) constituída de ferro fundido, por onde é bombeado o material a ser craqueado, através de uma bomba dosadora B01 de deslocamento positivo modelo (tipo NM015By01L06B), a qual é controlada por um inversor de frequência CFW 08, controlado no painel de controle geral da planta piloto (Figura 9).

Figura 9 – Sistema de alimentação/Tanque.



Fonte: Mota (2013)

2.2.8.1.3 – Sistema de Pré-aquecimento

Cita Mota (2013) que esse sistema é constituído por um trocador de calor de aço inox, modelo TMO-E, com resistência elétrica interna com potencia de 15.000 w, pressão e temperatura de operação de 1 atm e 200 °C, com um medidor de temperatura na saída da corrente de alimentação do reator, constituído de um sensor de temperatura ou termopar do tipo PID, o que transmite um sinal ao painel de controle geral, onde pode-se visualizar a temperatura de operação e compara-la com o set-point pré-determinado pelo operador. Este sistema possui a finalidade de elevar inicialmente a temperatura do material a ser craqueado, contribuindo também no alcance da temperatura inicial de craqueamento, diminuindo desta forma o consumo de gás GLP no sistema de queima e combustão da planta piloto, além disso, diminui o tempo reacional de processo sendo, portanto, um fator de viabilidade econômica do projeto de craqueamento (Figura 10).

Figura 10 – Sistema de Pré-aquecimento.



Fonte: Mota (2013)

2.2.8.1.4 - Sistema de Queima e Combustão

Esse sistema é constituído por um expirador de ar, acoplado a um sistema de injeção de combustível (GLP) controlado por um conjunto de solenoides responsáveis pelo acionamento dos estágios de queima. Podendo trabalhar em dois estágios de queima, onde o primeiro é responsável pela injeção e mistura do ar com o combustível gás (GLP), e o segundo para aumentar à entrada de gás combustível, gerando a energia necessária para o processo de craqueamento. O gás GLP (Gás Liquefeito de Petróleo) utilizado no processo é armazenado em cilindros (Figuras 11 e 12).

Figura 11 – Sistema de queima ou combustão. Laboratório THERMTEK/LEQ/ITEC/IME/UFPA



Protocolo de pesquisa

Figura 12 – Cilindros de acondicionamento do Gás Liquefeito de Petróleo.

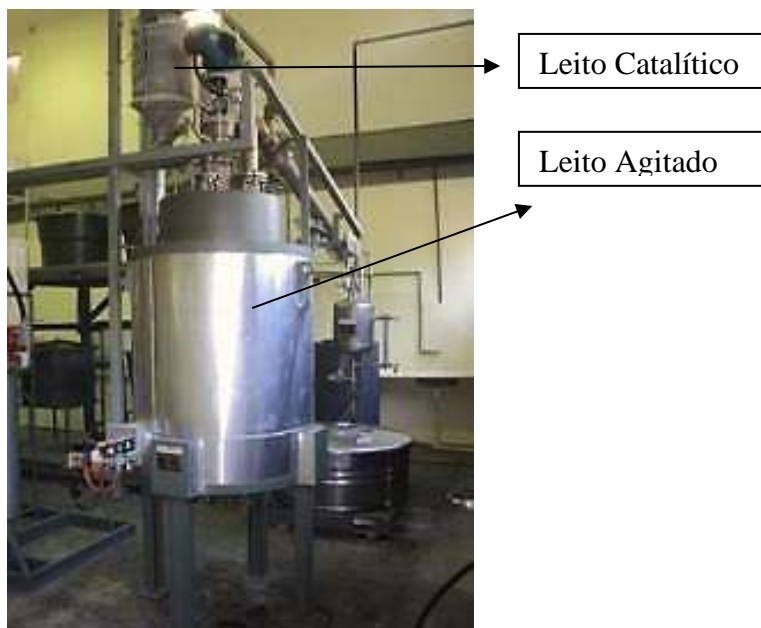


Fonte: Protocolo de pesquisa

2.2.8.1.5 – Processo de Reação ou Sistema de Transformação Termoquímica

Segundo Mota (2013) este sistema da Unidade Piloto de Craqueamento/THERMTEK/LEQ/ITEC/IME/UFPA foi elaborado e criado com a finalidade de atuar a partir de métodos contínuos e descontínuos, uma vez que a unidade piloto de craqueamento é composta por duplos reatores, sendo um de leito catalítico (fixo) e o outro agitado (Figura 13).

Figura 13 – Reatores de Leito Agitado e Leito Catalítico.



Fonte: Mota (2013)

Para Mota (2013) O sistema de reação da planta piloto pode determinar o tipo de processo a ser realizado, ou seja, se a planta funcionará em um processo de craqueamento termocatalítico onde é utilizado apenas o reator de leito agitado ou em um processo onde ocorre o processo de craqueamento no reator de leito agitado e catalítico no reator de leito fixo simultaneamente.

O reator de leito agitado, denominado R01 é constituído por uma estrutura de aço inox com capacidade total de 143L e capacidade de operação de 125L; revestido por um sistema de isolamento térmico com formato cilíndrico, constituído internamente por um material de alta resistência térmica (refratário), e externamente o revestimento isolante é envolvido por uma chapa metálica também no formato cilíndrico (MOTA, 2013).

Este reator possui várias entradas e saídas de correntes de processo e de sistemas auxiliares: a entrada de corrente de alimentação denominada pré-aquecedor/reator R01, tem com objetivo alimentar o ciclo de produção; uma entrada do sistema auxiliar de agitação, o qual é acionado para homogeneizar o material a ser craqueado e distribuir de forma homogênea o calor fornecido pelo sistema de queima ou combustão; o reator ainda possui uma saída de corrente denominada R01/condensador, na qual percorre o produto gerado durante o processo de craqueamento (PLO e gases residuais não condensáveis); possui também uma saída na extremidade inferior, pela qual pode-se retirar amostras de materiais craqueados para o estudo cinético, assim como materiais residuais de processo, outra saída

denominada saída R01/R02, na qual percorrem correntes de gases gerados (PLO e gases residuais não condensáveis) durante o processo de craqueamento, os quais são direcionados para o reator de leito fixo R02. O reator R01 possui ainda na parte superior um sistema de isolamento térmico constituído por lã de vidro, a qual é responsável pela conservação e diminuição da energia térmica conduzida no sentido do reator R01 para o motor elétrico do sistema de agitação (Figura 14).

Figura 14 – Reator de Leito Agitado da Unidade Piloto (R01).



Fonte: Mota (2013)

O reator de leito fixo, denominado R02, é construído com aço inox com formato cilíndrico e base cônica, possui uma capacidade total de 24L e capacidade de operação de 20L, revestido por manta térmica (sistema de isolamento térmico) constituída de lã de vidro, sendo programado para operar sob pressão e operação de uma atmosfera (1atm), temperatura de projeto de 550 °C e de operação de 500 °C.

Segundo Mota (2013) o reator R02 ou reator catalítico (leito fixo), assim como o reator R01 possui sistemas de entrada e saída, todas delimitadas por flanges com diâmetro de 15 cm, as quais estão acopladas a linhas de correntes. Na parte inferior do reator R02 estão situados dois flanges, sendo que a flange localizada na extremidade inferior do reator R02 é responsável pela filtração dos gases através do leito catalítico, produzidos durante o processo de craqueamento. O outro flange também localizado na parte inferior é responsável pela retirada do catalisador utilizado durante o processo de craqueamento, o qual é introduzido por um flange localizado na parte superior do reator R02 (Figura 15).

Figura 15 – Reator catalítico da Unidade Piloto (R02).



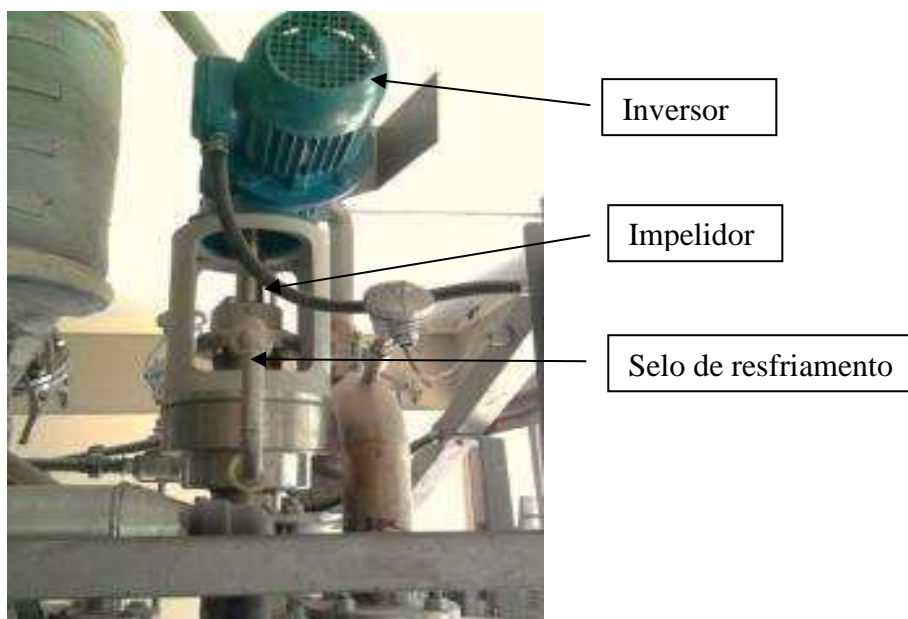
Fonte: Mota (2013)

2.2.8.1.6 - Sistema de Agitação Mecânica

O sistema auxiliar de agitação mecânica denominado AG01, está localizado na parte superior do reator R01, tem as funções de misturar ou homogeneizar o meio reacional dentro do reator e a distribuição uniforme de calor, sendo constituído por um agitador do tipo turbina com seis (06) pás posicionadas com uma inclinação angular de 45° , sendo quatro (04) pás na extremidade inferior e duas (02) pás no meio, além de apresentar um diâmetro de 35 cm. O agitador impelidor foi projetado para atingir uma agitação máxima de 175 rpm (MOTA, 2013) (Figura 16).

Completando esse sistema existe um selo de resfriamento para dissipar parte da energia produzida no processo, posicionado entre o reator R01 e o inversor.

Figura 16 – Sistema de agitação mecânica.



Fonte: Mota (2013)

2.2.8.1.7 – Sistema de Condensação

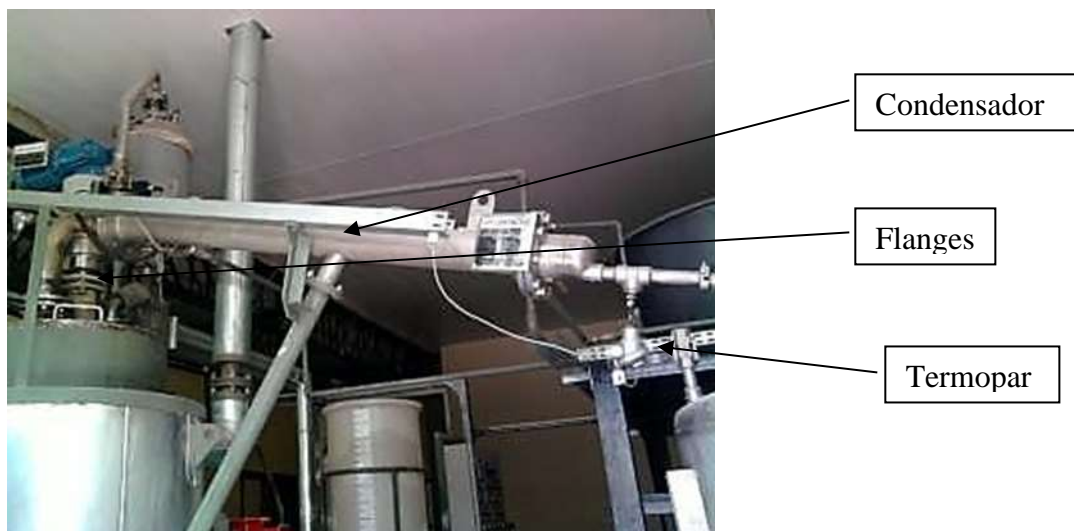
Segundo Mota et al. (2014) o sistema de condensação denominado C01 é constituído por um condensador do tipo multitubular (de casco e tubos), com estrutura de aço inox e uma área de troca térmica de 1,30 m². No lado do casco, é introduzida uma corrente de água proveniente do sistema de resfriamento, entrando pela parte inferior próxima ao sistema de coleta de produto craqueado e saindo na parte superior próxima ao sistema de agitação, fechando desta forma um ciclo contínuo de resfriamento com uma vazão de 4,5 m³/h de água.

Em relação ao lado do tubo, este é percorrido pelo produto gerado durante o processo de craqueamento (PLO) e os gases residuais não condensáveis, o qual pode atingir uma vazão de 25 kg/h, sob uma pressão de projeto e de operação correspondente a uma atmosfera (1atm).

O condensador da unidade piloto de craqueamento está acoplado ao reator de R01 e ao jarro de coleta de produto craqueado (PLO) através de flanges e um suporte metálico ligando o centro do condensador ao centro do reator R01.

O sistema de condensação possui ainda termopares que são sensores de temperatura instalados em cada extremidade do condensador, onde se pode verificar a temperatura inicial de craqueamento, entre outros parâmetros, com a proposta de operacionalização do sistema (Figura 17).

Figura 17 – Sistema de condensação.



Fonte: Mota (2013)

2.2.8.1.8 – Sistema de Coleta de Produto de Separação (craqueado)

O sistema de coleta da unidade piloto de craqueamento denominado de VC01 foi projetado com um (01) vaso (jarro) de coleta de condensado ou jarro de separação flash, constituído por aço inox e com capacidade de 30L, e outro Jarro (vaso) denominado VC02, de ferro fundido e capacidade para 200L, o qual foi acoplado ao VC01 através de linhas de correntes (tubos constituídos de ferro fundido) com diâmetro de 25 mm e interligados por uma válvula do tipo gaveta, a qual é aberta, possibilitando a passagem de PLO do jarro (vaso) VC01 para o VC02 à medida que o nível de produto líquido orgânico esteja elevado, que pode ser verificado no medidor de nível de PLO (equipamento auxiliar acoplado ao vaso VC01) observadona (Figura 18).

Figura 18 – Sistema de coleta de produto craqueado.

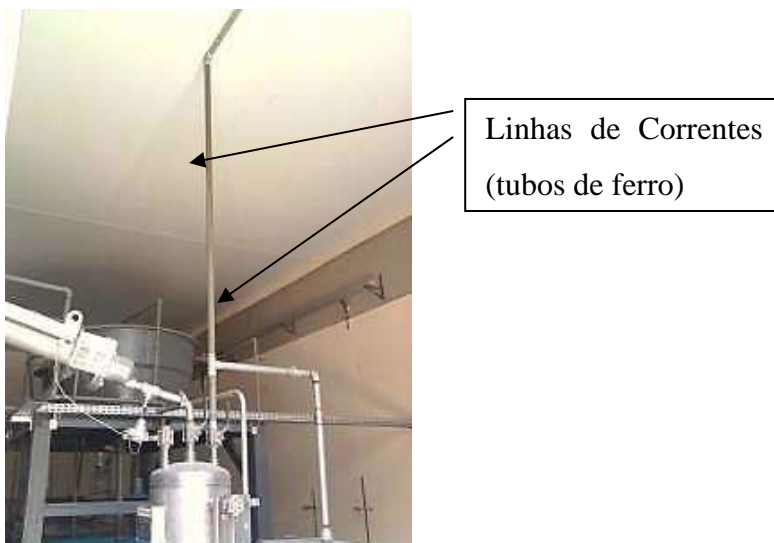


Fonte: Mota (2013)

2.2.8.1.9 - Sistema de Cogeração de Gases não Condensáveis

Pelo motivo de alguns ensaios ocasionarem a geração ou formação intensa de gases residuais tornou-se necessária a elaboração de um sistema auxiliar capaz de cogeração de gases não condensáveis. Onde são acoplados tubos constituídos de ferro fundido (linhas de cursos) de 25 mm de diâmetro na parte superior do jarro (vaso) VC01 do sistema de coleta, bem como válvulas do tipo gaveta, com objetivo de manter um controle de vazão do processo de cogeração (Figura 19).

Figura 19 – Sistema de Cogeração de Gases.



Fonte: Mota (2013)

2.2.8.1.10 – Sistema de Controle ou Painel de Controle

Como observado na (Figura 20), a ativação dos comandos dos sistemas da Unidade Piloto de Craqueamento THERMTEK/LEQ/ITEC/IME/UFPA são feitos por meio de um Controlador Lógico Programável (CLP) N1100, no painel de controle, onde esse aparelho digital-eletrônico aplica uma memória programável para armazenar internamente instruções, além de delinear específicas funções, tais como lógica, sequenciamento, temporização, contagem e aritmética, controlando através de módulos de entradas e saídas na maior parte dos equipamentos utilizados na planta piloto de craqueamento (MOTA 2013).

Figura 20 – Sistema de Controle Automatizado: visão externa e internamente.



Fonte: Mota (2013)

Para controle do parâmetro de temperatura, foram alojados sensores de temperatura modelo PT- 100 nomeados CT, os quais apresentam nas entradas e/ou saídas de fluxos dos sistemas de aquecimento prévio, de variação termoquímica, de condensação e no sistema de combustão. Esses receptores sensíveis expedem codificações para os controladores de temperatura PID (Figura 21), onde os mesmos possuem um display duplo, proporcionando uma rápida e fácil reação sobre o processo, que estão localizados no painel de controle da unidade piloto (MOTA, 2013).

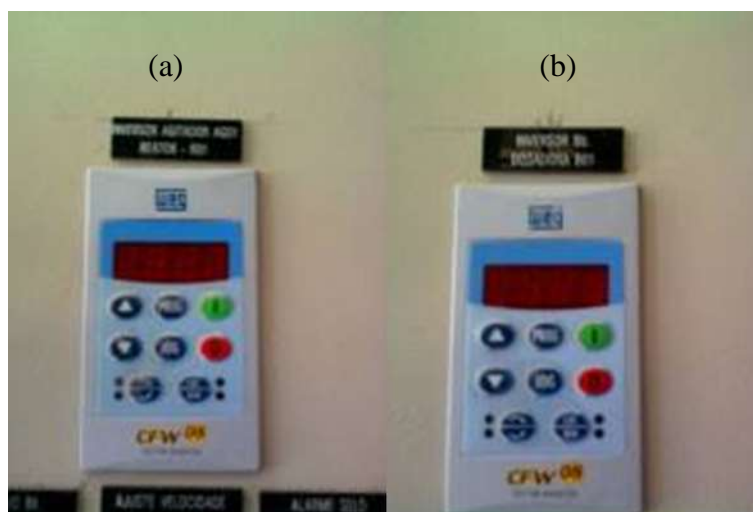
Figura 21 – Painel de Controle de temperatura (PID).



Fonte: Mota (2013)

Os comandos de agitação do reator craqueador (R01), bem como a ativação da bomba dosadora B01, foram constituídas por meio de inversores de frequência CFW08 (inversor agitador AG01/reator- R01; inversor Bb/dosadora-B01), com modulação de comunicação cometida por uma interface serial RS232 (KCS - CFW08) ou RS485 (KRS485 - CFW08) ligado a um gateway MFW01 para Profibus DP, os quais estão situados também na planta piloto, dentro do painel de controle (Figura 22).

Figura 22 – Inversor do agitador do reator (a) e da bomba dosadora (b).



Fonte: Mota (2013)

A gerência de acionamento das bombas 01 e 02 do sistema de resfriamento (marca DANCOR, CHS- 17 e potência de 1cv), foram projetadas através de chaves seletoras localizadas no painel de controle da planta piloto de craqueamento (Figura 23).

Figura 23 – Bombas de resfriamento do sistema.



Fonte: Mota (2013)

CAPÍTULO 3 – MATERIAL E MÉTODOS

3.1 – MATERIAL

3.1.1 – Resinas Dentárias reticuladas à base de PMMA

As resinas dentárias reticuladas à base de PMMA foram gentilmente cedidas pela Dentsply Indústria e Comércio Ltda (Petrópolis, Rio de Janeiro, Brasil). Os fragmentos desse material contêm 1,0% (peso) de espalhadores de cor inerte de óxido de titânio (TiO₂) e 5,0% (em peso) de agente reticulante EGDMA (Figura 24a), sendo este último, usado em reação de reticulação de có-polímeros de radicais livres, segundo a indústria.

Essas resinas provenientes da produção de próteses dentárias foram destinados ao laboratório de Craqueamento Termocatalítico (THERMTEK/LEQ) do ITEC da UFPA em tambores de 200L, parte dispostas em rosetas e partes já fragmentadas. As rosetas (Figura 25) contendo esse material eram cobertas por películas de plástico celofane, os quais foram removidos manualmente. Em seguida as rosetas foram fragmentadas com o auxílio de um moinho de facas (TRAPP-TRF 600) antes de serem incluídas no experimento.

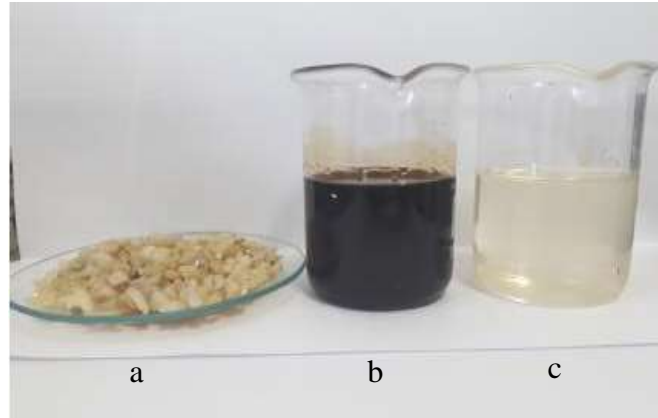
3.1.2 – Produto Líquido Orgânico (PLO)

Durante o processo de depolimerização do PMMA via pirólise, define-se o PLO como a fase líquida obtida após a condensação e/ou liquefação dos gases condensáveis, sendo uma mistura multicomponentes constituído quimicamente pelo monômero (MMA) e os subprodutos da reação, entre os quais se destacam o metil isobutirato, butil metacrilato e metil propionato (Figura 24b).

3.1.3 – Metacrilato de Metila (MMA)

Este líquido incolor é o monômero obtido através da reação de esterificação do ácido acrílico com o metanol por ensaio de Purificação do PLO via Destilação Fracionada (Figura 24c).

Figura 24 – Resina dentárias reticuladas à base de PMMA. a) aparas de resinas, b) Produto Líquido Orgânico e c) MMA



Fonte: protocolo de pesquisa

Figura 25 - Roseta contendo dentes agrupados de resina à base de PMMA descartado pelo controle de qualidade da Indústria.



Fonte: protocolo de pesquisa

3.2 – CARACTERIZAÇÃO DA MATÉRIA PRIMA

3.2.1 – Análise Biométrica

As aparas escolhidas de resinas dentárias reticuladas à base de PMMA foram processados randomicamente, pesados com balança semi-analítica (Marte Balanças e Aparelhos de Precisão, Brasil, Modelo: AL200C) e os diâmetros horizontais e verticais determinados por um micrômetro digital (Índia Máquinas-ferramentas e Hardware, Índia, Modelo: DANIU 150 mm), sendo os diâmetros e a massa verticais e longitudinais médios definidos respectivamente pelas Eqs (1), (2) e (3), como segue.

$$\sum n_i = 1di, T$$

$$(1) \quad \phi_{M, T} = \frac{\sum n_i d_{i, T}}{n}$$

$$(2) \quad \phi_{M, L} = \frac{\sum n_i d_{i, L}}{n}$$

$$(3) \quad M, M = \frac{\sum n_i m_i}{n}$$

Onde:

$d_{i, T}$, $d_{i, L}$ e m_i são os diâmetros transversais e longitudinais, e massa da i -ésima partícula, e $\phi_{M, T}$, $\phi_{M, L}$ e M, M são os diâmetros transversais e longitudinais médios e a massa de partículas aglomerado.

3.2.2 – Análise Termogravimétrica (TGA)

A análise termogravimétrica (TGA) é uma técnica bem estabelecida para o estudo de vários processos térmicos em uma ampla gama de materiais. A TGA vem sendo usado há mais de meio século para calcular as energias de ativação para eventos térmicos em polímeros (CHENG et al., 2016; DAVIES et al., 2018)

Nesta pesquisa, as análises de TGA foram realizadas com o objetivo de estudar as temperaturas inicial e final da degradação térmica dos materiais, assim como o tempo e a temperatura em que ocorrem as velocidades máximas de transformação (dC/dt) em atmosfera contendo oxigênio.

A perda de peso de resíduos ou aparas de resinas dentárias reticuladas à base de PMMA medidos por TG/DTG foi obtida usando um analisador térmico (Shimadzu, Japão, Modelo: DTG 60-H), com as seguintes condições operacionais usadas: A amostra (5,575 mg) colocada dentro de um cadinho de platina no mecanismo de balanço, a temperatura selecionada na faixa de 25 °C – 600 °C, taxa de aquecimento de 10 °C /min, sob atmosfera de N₂ (inerte) com um fluxo volumétrico de 50 mL/min.

3.2.3 – Análise de Microscopia Eletrônica de Varredura e Espectroscopia de Energia Dispersiva (MEV/EDS)

A caracterização morfológica das aparas de resinas dentárias reticuladas à base de PMMA obtidos antes e após a pirólise a 420 °C e 1,0 atm, em escala piloto, foi realizada por microscopia eletrônica de varredura (MEV) e energia dispersiva Espectroscopia de raios X (EDS) usando um microscópio eletrônico de varredura (empresa FEI, EUA, Modelo: Quanta 250 FEG), acoplado ao detector de análise química EDS, usando amostras de pinos de carbono e um dispositivo de revestimento por alto vácuo (Leica, Alemanha, Modelo : EM ACE600), usando um filme de deposição de ouro.

3.3 – APARATOS E PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS

3.3.1 – Ensaio de Pirólise em Unidade de Escala Piloto

3.3.1.1 – Aparatos (Equipamentos)

O aparato experimental, um reator de tanque agitado de 125L (Unidade de Craqueamento Termocatalítico - THERMTEK/LEQ/ITEC/IME/UFPA), usado para a pirólise de aparas de resinas dentárias reticuladas à base de PMMA (Figura 26). A unidade foi construída pela Implantação - Engenharia Indústria e Comercio Ltda., Rio de Janeiro (2010). A descrição da unidade e especificações dos componentes foi baseada na descrição apresentada por Mota et al. (2014) e Castro (2019).

Figura 26 – Unidade Experimental de Craqueamento em Escala Piloto do THERMTEK/LEQ/ITEC/IME/UFPA.



Fonte: protocolo de pesquisa

A Unidade Piloto de Craqueamento/THERMTEK/LEQ/ITEC/IME/UFPA esta constituído de nove (09) subsistemas de processos e instrumentações sendo, um vaso de

acondicionamento de matéria prima ou alimentação, constituído de polietileno e capacidade de 200L; dois reatores, sendo, um reator catalítico constituído de aço inox com capacidade de 20L e um reator de craqueamento ou de transformações termoquímicas constituído de aço inox com capacidade operacional de 125L, o qual é encamisado e acoplado a um sistema de agitação mecânica; a planta piloto é constituída também por um vaso de coleta ou tanque flash o qual é utilizado para coletar o produto líquido orgânico (PLO) produzido durante o procedimento operacional, sendo constituído de aço inox com capacidade de 50L.

Dentre os sistemas pertencentes à Unidade Piloto de Craqueamento/THERMTEK/LEQ/ITEC/UFPA nota-se: um “Sistema de Transporte de Fluidos”, o qual é constituído por bombas com a finalidade de conduzir correntes de alimentação (materiais a ser craqueados ou matérias primas de processo), assim como transporte de água de resfriamento utilizada no sistema de condensação e transporte de produto líquido orgânico produzido durante o processo de craqueamento; um “Sistema de Resfriamento”, o qual é constituído por tanques de polietileno com capacidades variando entre 350L e 500L contendo água, a qual passa por correntes de processo objetivando-se a realização da troca térmica e um maior controle de temperatura dentro do sistema de produção do PLO; outro “Sistema de Pré-aquecimento”, o qual é responsável pela elevação inicial de temperatura do material a ser craqueado, objetivando-se diminuir gastos em relação ao consumo de gases de queima ou combustão (GLP – Gás Liquefeito de Petróleo); além destes soma-se o “Sistema de Queima ou Combustão”, o qual é responsável pelo aquecimento do reator de craqueamento ou de transformação termoquímica, proporcionando através da queima do gás GLP a transferência de calor, ou seja, a energia necessária para ocorrer efetivamente o processo de craqueamento; um “Sistema de Reação”, onde ocorre efetivamente a transformação da matéria prima em produtos líquidos orgânicos (PLO), através do processo de craqueamento térmico ou termocatalítico; o “Sistema de Condensação”, o qual está acoplado ao sistema de resfriamento, onde ambos são responsáveis pela condensação dos gases provenientes da quebra das moléculas do material, gerados no interior do reator durante o procedimento operacional da Unidade Piloto de Craqueamento; um “Sistema de Agitação”, responsável pela homogeneização dos materiais a ser craqueado, assim como pela distribuição uniforme durante a transferência de calor em todos os pontos dentro do reator de craqueamento; um “Sistema de Coleta”, que é responsável pelo acondicionamento do produto líquido orgânico (PLO) após o processo de condensação, este também é utilizado como um vaso separador do tipo flash, é o local onde ocorre a separação de uma fração de gases residuais, do produto requerido (PLO); por ultimo o “Sistema de Controle”, o qual é responsável pelo controle

(acionamento e desligamento) dos elementos de instrumentação na Unidade Piloto de Craqueamento (MOTA, 2013).

O processo de Craqueamento Térmico-catalítico na Unidade Piloto, como observado na Figura 27 foi realizado utilizando a matéria prima de aparas de resina dentárias reticuladas à base de PMMA, como já citado. A descrição da unidade (especificações dos componentes) foi também apresentada por Castro (2019), subdividindo essa unidade em sete seções operacionais, sendo excluídas, também em nosso experimento, as seções de alimentação/bombeamento e de pré-aquecimento, uma vez que o estado físico da matéria prima utilizada era sólido, sendo o reator alimentado diretamente pela parte superior do equipamento, conforme apresentadas a seguir:

- Seção reacional: constituída pelo Reator de Processo de aço inoxidável encamisado com sistema de agitação mecânica (R-01) com capacidade de 125 L, pressão de projeto 1 atm, pressão de operação 1atm, temperatura de projeto 550 °C e temperatura de operação de 500 °C. A fonte de energia térmica fornecida ao reator (R-01) para a elevação de temperatura foi via gás GLP (P 45 kg), com pressão de serviço de 1,70 MPa, o qual era alimentado em um queimador (HOLLAMAQ – MB-20/AB-R SÉRIE 05-10) com pressão de entrada de 0 – 45 mbar e capacidade energética de 5.000 – 30.000 Kcal/h que promovia a mistura GLP-Ar para a queima no espaço anular concêntrico ao R-01. A Figura 4.13 mostra o reator e o seu sistema de aquecimento.
- Seção de resfriamento: Constituída por 02 (dois) tanques de polietileno, montados sobre uma estrutura com formato retangular, com capacidade de 500L direcionados para a troca térmica dentro do condensador. Os tanques continham água como líquido de resfriamento a temperatura ambiente (25 °C), correspondendo a aproximadamente 80% do volume total da sua capacidade, com bombeamento contínuo do fluxo de água por meio de 01 (uma) bomba centrífuga (DANCOR, CHS-17 e potência de 1,0 Cv);
- Seção de Condensação: constituída por um Trocador de Calor de aço inoxidável Multitubular (C-01), casco e tubo (Figura 4.14) com área de troca térmica de 1,30 m² (lado do casco) e vazão de produtos a 25 kg/h (lado do tubo), pressão de projeto 2,0 Kgf/cm², vazão de água à temperatura ambiente de 4,5 m³ /h, pressão de teste de 3 Bar, temperatura de projeto 100 °C, temperatura de operação 50 °C, lado do tubo a pressão de projeto é 1 atm, pressão de teste 1atm, com temperatura de projeto 500 °C e temperatura de operação de 200 °C. Operando em modo contracorrente;

- Seção de separação, coleta e emissão de gases não condensáveis: constituída primeiramente por um vaso de coleta (VC-02) de aço inoxidável com capacidade de 30L, pressão de operação 1 atm, temperatura de projeto 550 °C e temperatura de operação 500 °C. A exaustão dos gases não condensáveis era realizada por linhas de tubulação de ferro fundido com diâmetro de 25 mm e válvulas do tipo gaveta, com uma abertura na parte superior do vaso VC-02 do sistema de coleta. No final da tubulação os gases não condensáveis eram queimados no flare;
- Seção de instrumentação e controle: constituída pelos sensores de medição (Termopares do tipo K e J) conectados aos controladores de temperatura (TC4S – AUTONICS) do processo localizados no painel de controle (Figura 4.16), que são responsáveis pela aquisição de dados (Elevação de Temperaturas) e controle operacional da unidade (Temperaturas de set point).

Figura 27 – Descrições das seções operacionais (descrição dos componentes) do reator em unidade piloto – visão geral



Fonte: Santos et al. (2017)

3.3.1.2 – Ensaio Experimental

O aparelho descrito acima (sessão 3.3.1.1) opera em modo descontínuo a 345, 405 e 420 °C à pressão atmosférica, sendo as temperaturas medidas no interior do reator, com o auxílio de um termopar do tipo K. A fim de se avaliar a influência da temperatura do processo no rendimento e na qualidade (propriedades físico-químicas, composição química) dos produtos da fase líquida, usando resíduos de aparas de resinas dentárias reticuladas à base de PMMA como matéria-prima. Os resíduos sólidos de resinas dentárias à base de PMMA são introduzidos no topo do reator de tanque agitado. Todas as experiências foram realizadas com aproximadamente 15,0 kg de resíduos de resinas sob agitação de 90 rpm. As temperaturas do reator, assim como as da água de resfriamento na entrada e na saída do condensador, foram registradas a cada 10/20 minutos. Sendo os gases condensáveis coletados no tanque (V-02) a cada 10/20 minutos e pesados, e a massa acumulada de produtos líquidos de reação determinada. Posteriormente, as amostras foram submetidas à destilação e caracterizadas físico-quimicamente quanto à densidade, viscosidade cinemática e índice de refração.

Os experimentos foram realizados em regime de batelada no Reator de tanque agitado (R-01) sob agitação mecânica de 90 rpm até a temperatura de operação programada no painel de controle de processo.

O produto líquido condensado foi coletado no vaso de coleta (V-02) de 50L. No final de cada experimento, o produto líquido craqueado foi pesado, a fim de calcular o rendimento do processo, enquanto os produtos gasosos não condensáveis foram queimados na saída da linha da tubulação dos gases.

O produto Líquido orgânico (PLO) foi armazenado em recipientes de polietileno; posteriormente amostras do PLO foram coletadas para serem submetidas às análises físico-químicas e de composição das misturas.

O rendimento do Produto Líquido Orgânico, a partir de cada experimento realizados na escala Piloto foi calculado em termos da sua massa em relação a massa inicial dos resíduos de resina dentária à base de PMMA. O resíduo no reator foi pesado para se obter o rendimento de coque.

Após a coleta, seguida da pesagem do produto líquido, foi realizado um pré-tratamento de filtração para remoção de possíveis particulados sólidos.

3.3.2 – Ensaio de Purificação do Produto Líquido Orgânico (PLO) via Destilação Fracionada

3.3.2.1 – Aparatos (Equipamentos)

O aparelho de destilação é constituído por uma manta de aquecimento elétrico de 480 W (Fisaton, Modelo: 202E, Classe: 300), controlada termostaticamente, um fundo redondo de 500 ml, dois frascos com juntas externas. A junta lateral usada para inserir um termopar longo e fino de um termômetro digital, a junta central, conectada a uma coluna de destilação (Vigreux) de 30 cm. A junta externa superior central, conectada à junta interna inferior de um condensador de borossilicato de vidro Liebig.

O condensador de borossilicato de vidro Liebig conectado a um funil separador de vidro de 250 ml pela junta externa superior. Um termopar ligado à articulação exterior superior 24/40 da coluna de destilação, torna possível medir a temperatura do vapor no topo das colunas de destilação de vidro de borossilicato. Um banho de criostato fornece água fria a 15 °C ao condensador de borossilicato de vidro Liebig. O frasco de vidro de borossilicato de fundo redondo de 500 ml e a coluna de destilação isolada com lã de vidro e folha de alumínio para evitar perdas de calor.

Figura 28 - Coluna de destilação Vigreux, capacidade de 500 ml, construída em vidro borossilicato, inserida em uma manta de aquecimento elétrico com controle digital de temperatura, acoplada a um condensador de Liebig, estando este acoplado a um funil de separação separador.



Fonte: Protocolo de Pesquisa

3.3.2.2 – Ensaio Experimental

A destilação é um processo de separação térmica controlada pelo equilíbrio líquido-vapor utilizada na separação das espécies químicas de misturas líquidas miscíveis com base nas diferenças de volatilidade dos componentes (temperatura de ebulição e pressão de vapor).

A destilação fracionada é uma destilação integral com múltiplos estágios, sendo necessária para produzir um ou mais produtos com maior grau de pureza (SANTOS et al., 2017).

A destilação realizada a 105 °C (TBoiling, MMA = 101 °C). A massa de destilados pesada e caracterizada fisicoquimicamente por densidade, viscosidade cinemática e índice de refração.

3.4 – CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DAS FRAÇÕES DESTILADAS

A caracterização das frações líquidas obtidas na pirólise de PMMA foi realizada de acordo com os métodos padrões estabelecidos pela Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT) e/ou de Normas da *American Society for Testing and Materials* (ASTM), no Laboratório de Engenharia Química UFPA.

3.4.1 – Densidade

A densidade relativa foi determinada pelo método de picnometria, conforme o método ASTM D 4052, que abrange a determinação da densidade relativa dos destilados do petróleo e óleos viscosos na fase líquida a temperaturas de ensaio entre 15 e 35 °C.

Nesse procedimento experimental foi utilizado uma balança analítica (QUIMIS, Q 500L210C) e um picnômetro de 10 mL (volume informado pelo fabricante), sendo o volume corrigido 10,9 mL. Assim, conhecendo o volume vazio do picnômetro bem como sua massa vazia e a contendo amostra, obtidas por pesagem, determinou-se a densidade (g/cm³) da amostra pela equação abaixo. A análise foi realizada em duplicata, obtendo-se uma média dos valores como resultados.

$$\rho = \frac{m_{cheio} - m_{vazio}}{v}$$

Onde: v

ρ : densidade relativa (g/cm³);

m_{cheio} : massa do picnômetro contendo amostra (g);

m_{vazio} : massa do picnômetro vazio (g);

v : volume do picnômetro (mL).

3.4.2 – Índice de Refração

O Índice de refração de um meio é uma medida de quanto à velocidade de uma onda eletromagnética é reduzida ao se propagar neste meio em relação ao vácuo.

O Índice de refração foi determinado de acordo com o método oficial AOCS Cc 7-25 (1997). O procedimento experimental consistiu, primeiramente, no ajuste do Refratômetro de ABBÉ (modelo AR 4D) com água destilada (IR a 20 °C = 1,333). O procedimento consistiu em colocar três gotas da amostra sobre o prisma opaco do equipamento fechando o sistema imediatamente, após isso, observa-se o escurecimento parcial da luz na ocular, na qual a área clara deverá estar na parte superior do campo e a linha escuro-claro exatamente sobre o cruzamento das linhas no visor, em seguida deve-se ler o valor do índice de refração na escala de leitura. Nesta pesquisa as leituras foram realizadas em triplicata na temperatura ambiente de 22 °C.

3.4.3 – Viscosidade Cinemática

A Viscosidade Cinemática foi determinada segundo a norma ASTM D 445 (2006), utilizando-se um viscosímetro Cannon-Fenske, (SCHOTT GERATE, Modelo N° 520 23), com tubo capilar N° 50.

Esta análise química é avaliada em um viscosímetro capilar. Neste a viscosidade é medida pela velocidade de escoamento do líquido através de um capilar de vidro N° 300 ($\emptyset = 1,26$ mm) onde mede-se o tempo de escoamento do líquido entre duas marcas existentes no próprio dispositivo. O procedimento seguiu as seguintes etapas: calibragem do viscosímetro, inserir a amostra no tubo capilar e medir o tempo de escoamento da amostra no dispositivo.

Neste experimento o viscosímetro foi programado para operar na temperatura de 40 °C, em seguida foi estabelecido o número de leituras do tempo de escoamento da amostra (n), onde foi determinado $n = 3$, então se obteve um tempo médio, e por meio da Equação 3 foi calculada a viscosidade cinemática da amostra, na unidade Centistokes, Cst (mm^2/s).

$$v = K (t - e)$$

Onde:

v : viscosidade cinemática (mm^2/s);

K : constante característica do capilar ($K = 0,004$ para o capilar N° 50);

t : tempo de escoamento da amostra, s;

e : correção da energia cinética para o valor de t .

As frações de destilação, obtidas de acordo com a faixa de temperatura de ebulição do metacrilato de metila (MMA), foram caracterizadas físico-quimicamente por densidade (ASTM D4052) a 25 °C, viscosidade cinemática (ASTM D445 / D446) a 40 °C e índice de refração (AOCS Cc) 7-25, conforme descrito na literatura (MOTA et al., 2014; FERREIRA et al., 2017).

3.5 – CARACTERIZAÇÃO COMPOSICIONAL DO PRODUTO LÍQUIDO DA REAÇÃO DE DEPOLIMERIZAÇÃO DO PMMA E DAS FRAÇÕES DESTILADAS

3.5.1 – Análise por Cromatografia Gasosa Acoplada a Espectrofotômetro de Massa (GC-MS)

O sistema em série GC-MS é de grande utilidade para identificação dos produtos voláteis da degradação, tendo em vista que a cromatografia em fase gasosa é uma excelente técnica de separação dos produtos da pirólise e a espectrometria de massa é um ótimo método para determinação da estrutura de cada composto (LUCAS et al., 2001).

A separação e identificação de todos os compostos químicos presentes na fase líquida foi realizado por análise de CG-MS usando um cromatógrafo a gás (Agilent Technologies, EUA, Modelo: CG-7890B), acoplado ao Espectrômetro de Massa MS-5977A, um SLBTM-5 ms (30 m x 0,25 mm x 0,25 mm) coluna capilar de sílica fundida. As condições de temperatura utilizadas no CG-MS foram: temperatura do injetor: 290 °C; divisão: 1:20, temperatura do detector: 320 °C e quadrupolo: 150 °C; volume de injeção: 1,0µL; forno: 70 °C/1 min; 10 °C/min, 280 °C; 280 °C/13 min. A intensidade, o tempo de retenção e a identificação do composto foram registrados para cada pico analisado de acordo com a biblioteca de espectros de massa NIST (Standard Reference Database 1A, V14). A identificação é feita com base na similaridade do espectro de pico de massa obtido com os espectros no banco de dados da biblioteca, incluídos no *software*. As concentrações, expressas em área (área %), de todos os compostos químicos identificados em cada amostra foram calculadas e a composição química de cada experimento determinada.

3.6 – ANÁLISE MORFOLÓGICA E TEXTURAL DO PRODUTO SÓLIDO DA REAÇÃO DE DEPOLIMERIZAÇÃO DO PMMA

3.6.1 – Análise de Microscopia Eletrônica de Varredura e Espectroscopia de Energia Dispersiva (MEV/EDS)

A caracterização morfológica de produtos de fase sólida (coque) (Figura 26), obtidos após a pirólise a 420 °C e 1,0 atm, em escala piloto, foram obtidas por microscopia eletrônica de varredura (MEV) e energia dispersiva Espectroscopia de raios X (EDS) usando um microscópio eletrônico de varredura (empresa FEI, EUA, Modelo: Quanta 250 FEG), acoplado ao detector de análise química EDS, usando amostras de pinos de carbono e um dispositivo de revestimento por alto vácuo (Leica, Alemanha, Modelo: EM ACE600), usando um filme de deposição de ouro.

Figura 29 – “coque”, produto sólido gerado após o processo de pirólise de resina à base de PMMA.



Fonte: protocolo de pesquisa

3.7 – BALANÇO DE MASSA DO PROCESSO DE DEPOLIMERIZAÇÃO DO PMMA

A aplicação do princípio de conservação de massa na forma de um balanço de massa global em estado estacionário dentro do reator de tanque agitado, operando em modo descontínuo, sistema termodinâmico fechado, produz as seguintes equações, 1,2 e 3.

$$\sum_i M_i, In = \sum_j M_j, Out \quad (1)$$

$$M_{Reactor} = M_{Feed} \quad (2)$$

$$M_{Reactor} = M_{SP} + M_{LP} + M_{Gas} \quad (3)$$

Onde:

M_i , In é a massa da i -ésima corrente que entra no reator, M_j , Out é a massa da j -ésima corrente que deixa o reator, $M_{Feed} = M_{PPMA}$ é a massa de aparas de resinas dentárias reticuladas à base de PMMA, M_{SP} é a massa da fase sólida (coque), M_{LP} é a massa dos produtos líquidos da reação, M_{Gas} é a massa do gás.

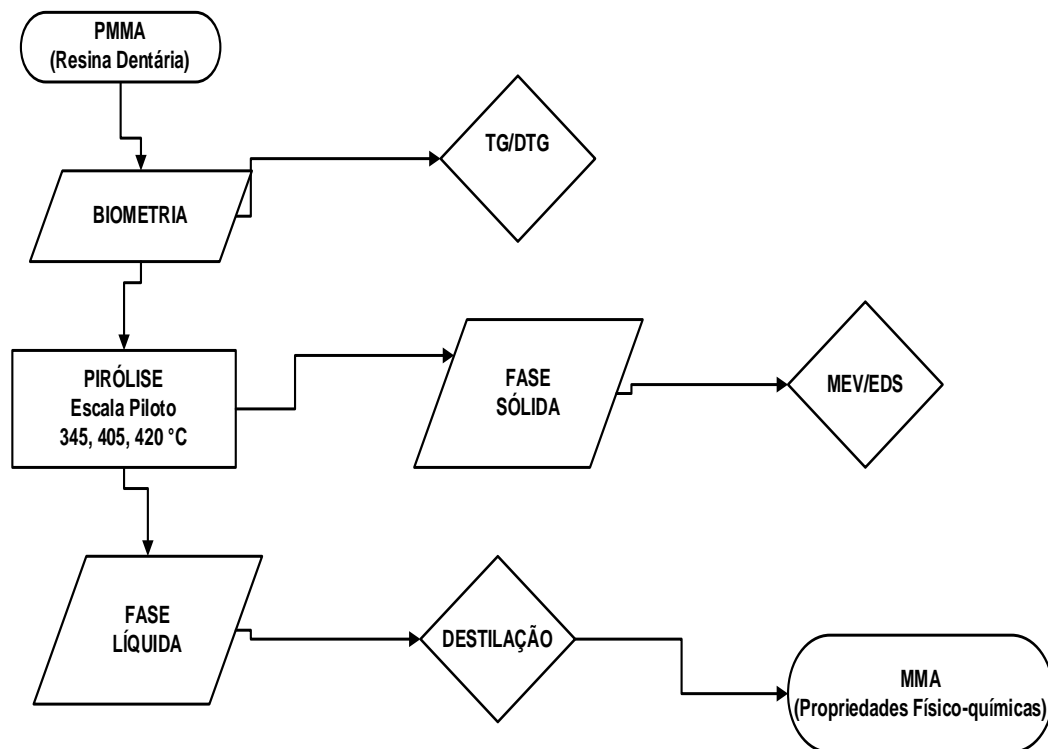
O desempenho do processo foi avaliado calculando-se os rendimentos dos produtos de reação líquidos e sólidos definidos pelas equações (4) e (5), e o rendimento de gás por diferença, usando a Eq. (6).

$$Y_{LP} [\%] = \frac{M_{LP}}{M_{PPMA}} \times 100 \quad (4)$$

$$Y_{SP} [\%] = \frac{M_{SP}}{M_{PPMA}} \times 100 \quad (5)$$

$$Y_{GAS} [\%] = 100 - (Y_{LP} + Y_{SP}) \quad (6)$$

3.8 – FLUXOGRAMA DA PESQUISA



CAPÍTULO 4 – RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 – BIOMETRIA DE APARAS DE RESINAS DENTÁRIAS RETICULADAS À BASE DE PMMA

A Tabela 4 mostra a biometria das partículas de aparas de resinas dentárias reticuladas à base de PMMA. A massa média MM do agregado de partículas foi de $100,00 \pm 47,70$ mg, enquanto os diâmetros transversais médios $\emptyset M$, T e longitudinais L , foram de $5,94 \pm 1,49$ e $8,69 \pm 1,83$ mm, respectivamente, muito superiores aos tamanhos das partículas e/ou diâmetros $\emptyset Particle$ de matérias-primas de PMMA (PMMA, PMMA-ATH, PMMA-SiO₂ e PMMA-Granito) relatadas na literatura por Kaminsky e Franck (1991) ($\emptyset Particle$ de 0,5-1,5 mm), por Kaminsky e Eger (2001) ($\emptyset Particle$ de 0,01 a 0,1 mm e 0,1 a 1,0 mm), por Smolders e Baeyens (2004) ($\emptyset Particle$ de 0,5-1,0 mm), por Grause et al. (2006) ($\emptyset Particle$ de 0,1-0,6 mm), por Kang et al. (2008) ($\emptyset Particle$ de 1,0 a 1,5 mm) e Braidó et al. (2018) ($\emptyset Particle$ de 0,2 mm), e da mesma ordem que os tamanhos de partículas e/ou diâmetros $\emptyset Particle$ de Kaminsky et al. (2004) (de 2-4 mm), Lopez et al. (2010) ($\emptyset Particle$ $\emptyset Pellets$ de 3,0 x 4,0 mm), Braidó et al. (2018) ($\emptyset Particle$ de 1,0-10,0 mm) e Popescu et al. (2009) ($\emptyset Particle$ de 5,0-15,0 mm).

Cheng et al. (2016) estudaram os mecanismos e a cinética da decomposição térmica de poli(metilmetacrilato) e poliestireno em diferentes tamanhos pela técnica DTG sob atmosfera de nitrogênio, mostraram que as decomposições térmicas de micron PMMA e PS sob atmosfera de nitrogênio seguem o mecanismo de reação de primeira ordem. Os resultados indicaram que a estabilidade da decomposição térmica do polímero aumenta com o aumento do tamanho das partículas. Assim, pode-se concluir que a estabilidade da decomposição térmica do polímero diminui com o tamanho das partículas. Os resultados mostraram ainda que o tamanho das partículas tem pouco ou nenhum efeito no mecanismo da reação de degradação térmica.

Tabela 4 – Biometria das partículas de aparas de resinas dentárias reticuladas à base de PMMA.

Biometria	A_V	σ	σ^2									
$\Phi_{M,T} = \frac{\sum_{i=1}^n d_{i,T}}{n}$ [mm]	5.94	1.4	2.	Kaminsky e Frank (1991)	Kaminsky et al. (2004)	Kaminsky e Eger (2001)	Smolders e Bayens (2004)	Kang et al. (2008)	Lopez et al. (2010)	Braidó et al. (2018)	Popescu et al. (2009)	Grause et al. (2006)
$\Phi_{Max,T}$ [mm]	9.80	9	23									
$\Phi_{Min,T}$ [mm]	3.10											
$\Phi_{M,L} = \frac{\sum_{i=1}^n d_{i,L}}{n}$ [mm]	8.69	1.8	3.									
$\Phi_{Max,L}$ [mm]	12.2	3	34									
$\Phi_{Min,L}$ [mm]	5.90											
$M_M = \frac{\sum_{i=1}^n m_i}{n}$ [mg]	100	47.	2.									
M_{Max} [mg]	231	7	27									
M_{Min} [mg]	41											
$\Phi_{Particula}$ [mm]	-	-	-									
A_{value} = Média; σ = Desvio Padrão; σ^2 = Média.												

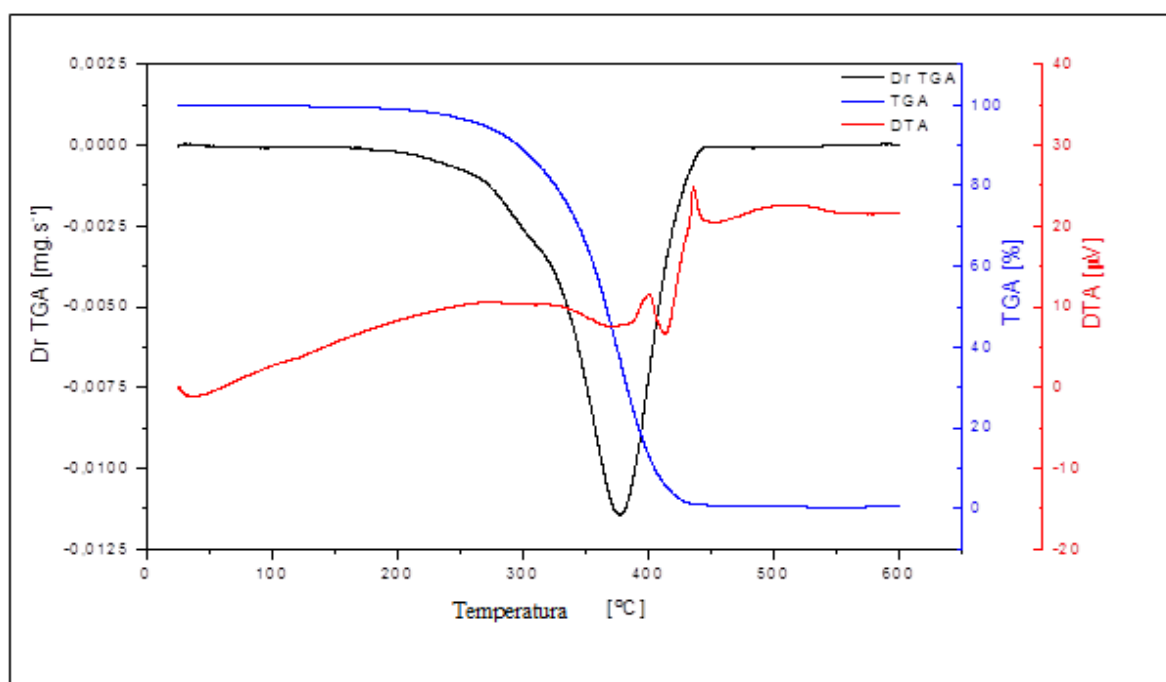
Fonte: protocolo de pesquisa

4.2 – ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA (TG/DTG) DE APARAS DE RESINAS DENTÁRIAS RETICULADAS À BASE DE PMMA

Para analisar o comportamento de decomposição térmica e/ou características de resinas dentárias reticuladas à base em PMMA, aplicou-se a técnica de TG/DTG, a fim de melhor orientar as condições experimentais.

A Figura 30 mostra a análise de termogravimetria (TG) e termogravimetria derivada (DTG) de aparas de resinas dentárias reticuladas à base de PMMA. Como se observa, as aparas de resinas dentárias reticuladas à base de PMMA são termicamente estáveis entre 25 °C e 200 °C.

Figura 30 – Análise termogravimétrica (TG/DTG) de aparas de resina dentária reticulados à base em PMMA.



Fonte: protocolo de pesquisa

A degradação térmica de aparas de resina dentárias reticuladas à base de PMMA começa em torno de 200 °C, perdendo aproximadamente 10,0% (massa) a 300 °C, 40,0% (peso) de massa a 350 °C, 90,0% (wt.) massa a 405 °C, e de 95,0% (peso) de massa a 100,0% (massa) de massa a 440 °C, mostrando um comportamento de degradação térmica semelhante ao relatado por Braido et al. (2018), para aparas de PMMA.

A presença de 1,0% (peso) de dispersores de corantes inertes (TiO₂) e 5,0% (massa) de agente de reticulação de dimetacrilato de etilenoglicol provavelmente é responsável pela ausência de 02 (dois) estágios de reação, como observado na degradação térmica de homopolímero, de PMMA (BRAIDO et al., 2018).

Conforme relatado em outros estudos de Hirata et al. (1985); Peterson et al. (1999), a degradação térmica do PMMA sob atmosfera contendo oxigênio (O₂, Ar), um processo de oxidação complexo ocorre. Além disso, a degradação térmica do PMMA sob atmosfera contendo oxigênio (O₂, Ar) causa o aumento da estabilidade térmica do PMMA ao aumentar entre 50 °C e 70 °C, a temperatura para o início da perda de massa (HU E CHEN, 2003).

Entretanto, acima de 230 °C, em atmosfera contendo oxigênio na fase gasosa (O₂, Ar) desestabiliza o PMMA, causando uma aceleração do processo de degradação térmica corroborando com estudos de Ferriol et al. (2003).

Hirata et al. (1985) e Peterson et al. (1999) relatam que, na degradação térmica de PMMA virgem sob atmosfera contendo oxigênio (O₂, Ar), uma perda de massa de aproximadamente 90,0% (peso) ocorre a 350 °C, enquanto a 400 °C o PMMA foi completamente decomposto.

Pelo fato de que o aparato experimental descrito na seção 3.3.1.1 opera sob atmosfera de ar, a temperatura de pirólise foi ajustada entre 345 °C e 420 °C, ou seja, um intervalo de temperatura mais amplo que o intervalo de temperatura (350 °C – 400 °C) relatado em outro estudo de Motaung et al. (2012) para a degradação térmica de PMMA sob atmosfera contendo oxigênio (O₂, Ar). Neste contexto, as temperaturas de operação escolhidas foram 345, 405 e 420 °C.

4.3 – PIRÓLISE DE APARAS DE RESINAS DENTÁRIAS RETICULADAS A BASE DE PMMA

4.3.1 – Condições do processo, balanços de material e rendimentos de produtos de reação por pirólise de resíduos ou aparas de resinas dentárias reticuladas a base de PMMA.

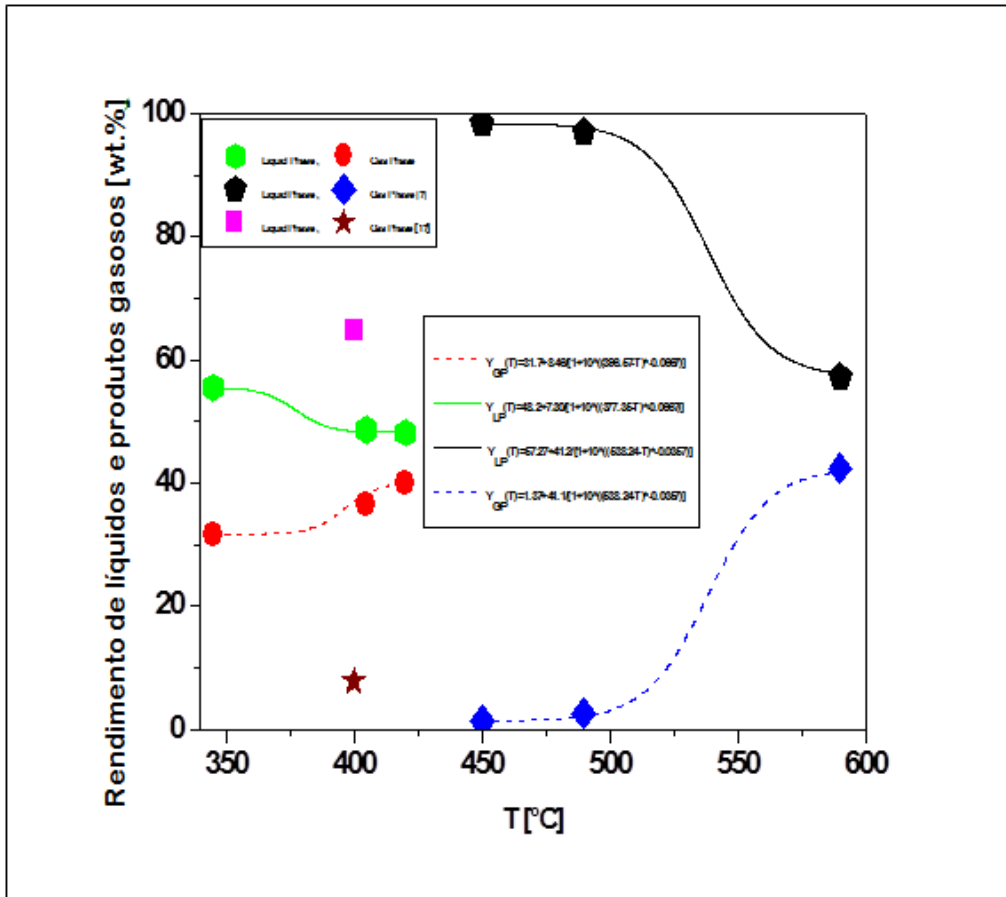
As condições do processo, os balanços de materiais e os rendimentos dos produtos de reação (sólido, líquido e gasoso) após a pirólise de aparas de resinas dentárias reticuladas à base de PMMA a 345, 405 e 420 °C, tempos de reação de 125 e 140 minutos, em um reator de tanque agitado em escala piloto de 143 L, está ilustrado na Tabela 5 e Figura 28.

Tabela 5 – Parâmetros do processo e balanceio de estado global em estado estacionário por degradação química de aparas de resinas dentárias reticuladas a base de PMMA em temperaturas de 345, 405 e 420 °C, e 1,0 atmosfera.

Parâmetros do processo	Temperatura		
	[°C]		
	345	405	420
Massa de resinas Dentais [kg]	14.60	15.00	15.00
Massa de GLP [kg]	7.00	6.35	7.65
Tempo de Craqueamento Térmico [min]	125	140	140
Velocidade do Agitador Mecânico [rpm]	0	0	0
Temperatura Inicial de Condensação de Líquido [°C]	68	63	83
Temperatura Inicial de Produção de Gás [°C]	85	80	102
Temperatura Final de Craqueamento [°C]	345	405	420
Massa de Sólidos [kg]	1.87	2.20	1.75
Massa de Líquidos [kg]	8.10	7.31	7.23
Massa de Gás [kg]	4.63	5.49	6.02
Rendimento de Líquidos [kg]	55.50	48.73	48.20
Rendimento de Sólidos [kg]	12.81	14.67	11.67
Rendimento de Gás [kg]	31.69	36.60	40.13

Fonte: protocolo de pesquisa

Figura 31 – Rendimento de produtos líquidos na fase gasosa por pirolise de aparas de resinas dentárias reticuladas à base de PMMA a temperatura de 345, 405 e 420 °C e 1,0 atmosfera.



Fonte: protocolo de pesquisa

Os dados experimentais mostram rendimentos em fase líquida desde 48,20 a 55,50% (peso), rendimentos em fase sólida entre 11,67 e 14,67% (peso) e rendimento de gás entre 31,69 e 40,13% (em peso).

O rendimento da fase líquida diminui com a temperatura do processo de maneira sigmoide, enquanto o da fase gasosa aumenta da mesma maneira. O mesmo comportamento sigmoide para ambas as fases líquida e gasosa, em função da temperatura, foi observado plotando-se os rendimentos de fase líquida e gasosa reportados por Kaminsky e Frank (1991), como mostrado na Figura 31. Nesta função sigmoide existe uma região de inflexão onde ocorre um acréscimo ou decréscimo drástico na função com características geométricas de um “S”.

Os rendimentos da fase líquida são menores, mas próximos aos relatados por Szabo et al. (2011) (65,0%) e Braido et al. (2018) (66,30%), que usaram a mesma matéria-prima (aparas de resinas dentárias reticuladas à base de PMMA) e um aparelho como o descrito na

seção 2.4.1, menor do que os relatados por Kaminsky (1993) (96,60%), Kaminsky e Frank (1991) (92,13%), Kang et al. (2008) (96,80 e 98,40%) e Popescu et al. (2006) (90,0%), e superiores aos relatados por Kaminsky et al. (2004) (24,825%), Kaminsky e Eger (2001) (27,87-28,07%), e Grause et al. (2006) (18,0-31,0%), para a degradação térmica de resíduos de PMMA e PMMA preenchidos.

Os rendimentos da fase líquida são menores que os relatados na literatura Kaminsky e Frank (1991); Kaminsky (1993); Kang et al. (2008), provavelmente devido não apenas ao modo de operação, mas também aos menores tamanhos de partícula ($\emptyset Particle$) usados por Kaminsky e Eger (2001); Grause et al. (2006); Kang et al. (2008) (Tabela 4). Como o PMMA tem uma baixa condutividade térmica, quanto maior o tamanho de partícula ($\emptyset Particle$), pior a transferência de calor e menor a conversão de PMMA em MMA e, portanto, um menor rendimento na fase líquida ou um menor rendimento de líquido.

O que podemos observar com isto é que conforme as temperaturas de reação empregada, tempos longos de residência dos vapores conduzem a diferentes proporções dos produtos. Enquanto que baixas temperaturas favorecem a formação de produtos sólidos (“coque”) e altas temperaturas favorecem a geração de gás. Temperaturas moderadas e tempos de residência curtos são ideais para produção de líquidos.

De acordo com a Tabela 6, as concentrações de MMA até 98,97% (área) poderiam ser alcançadas na fase líquida a 345 °C, 1,0 atmosfera e 30 minutos, superiores às reportadas por Kaminsky e Frank (1991) (90,99%); Kaminsk (1993) (97,20%); Kaminsky e Eger (2001) (86,60-90,50%); Kaminsky et al. (2004) (18,10%); Grause et al. (2006) (53,0-69,0%); Kang et al. (2008) (95,65-97,29%), Szabo et. al. (2011) (21,50%), e Braido et al. (2018) (82,20-95,40%).

Além disso, os únicos produtos secundários identificados por GC-MS nos produtos de reação líquida obtidos de aparas de resinas dentárias reticuladas à base de PMMA por pirólise a 345 °C, 1,0 atmosfera e 30, 40, 50, 60, 70 e 80 minutos, foram isobutirato de metila e dimetacrilato de etilenoglicol como observado na Tabela 6, mostrando que não ocorreram reações secundárias, em comparação com vários produtos secundários relatados na literatura Kaminsky et al. (2004), Popescu et al. (2006), Grause et al. (2006), Kang et al. (2008), Braido et al. (2018), corroborando para afirmar que a degradação do PMMA deve ser realizada em tempos de reação de até e/ou em torno de 80 minutos. Isso provavelmente se deve ao fato de que os altos tempos de residência, bem como as altas temperaturas de operação dos vapores de monômero no interior do reator, contribuem para a formação de produtos de degradação.

Tabela 6 – Classes de compostos, somatório de áreas de pico, número CAS e tempos de retenção de compostos químicos identificados por CG MS de produtos líquidos de reação obtidos por pirólise de aparas de resinas dentárias reticuladas à base de PMMA a 345 °C, 1,0 atmosfera em 30, 40, 50, 60, 70, 80 e 110 minutos.

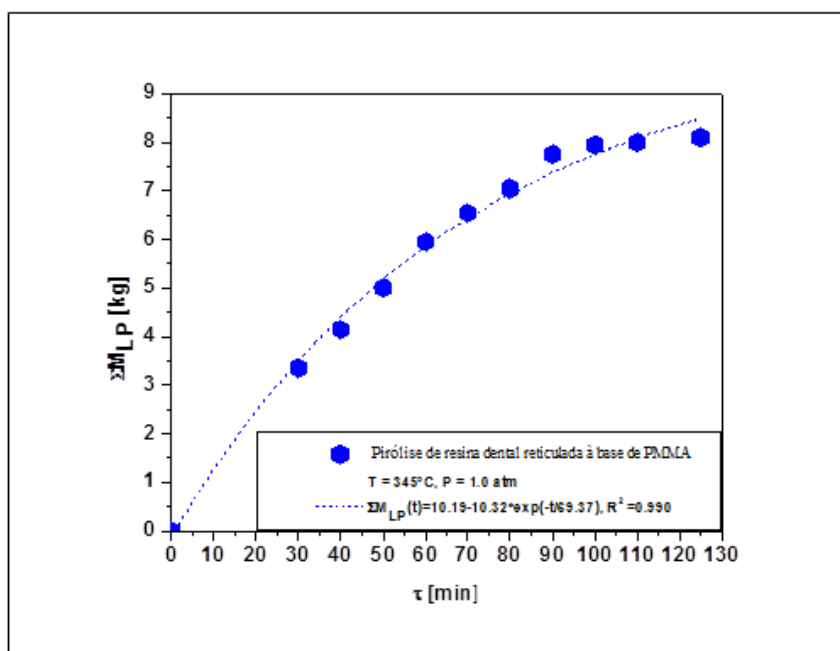
τ [min]	Classe de compostos químicos	RT [min]	CAS	ω_i (Area.%)
30	Ésteres de ácidos carboxílicos			
	Isobutirato de metila	3.319	547-63-7	1.025
	Metacrilato de metila	3.676	80-62-6	98.975
	Σ (Area.%) =			100.000
40	Ésteres de ácidos carboxílicos			
	Isobutirato de metila	3.322	547-63-7	1.224
	Metacrilato de metila	3.669	80-62-6	98.776
	Σ (Area.%) =			100.000
50	Ésteres de ácidos carboxílicos			
	Isobutirato de metila	3.321	547-63-7	1.254
	Metacrilato de metila	3.670	80-62-6	97.148
	Dimetacrilato de etilenoglicol	14.004	97-90-5	1.598
Σ (Area.%) =			100.000	
60	Ésteres de ácidos carboxílicos			
	Isobutirato de metila	3.320	547-63-7	1.430
	Metacrilato de metila	3.668	80-62-6	98.570
	Σ (Area.%) =			100.000
70	Ésteres de ácidos carboxílicos			
	Isobutirato de metila	3.320	547-63-7	1.762
	Metacrilato de metila	3.678	80-62-6	98.238
	Σ (Area.%) =			100.000
80	Ésteres de ácidos carboxílicos			
	Isobutirato de metila	3.318	547-63-7	2.242
	Metacrilato de metila	3.668	80-62-6	97.758
	Σ (Area.%) =			100.000
110	Ésteres de ácidos carboxílicos			
	Isobutirato de metila	3.314	547-63-7	3.562
	Metacrilato de metila	3.664	80-62-6	88.003
	Ácido butanóico, 2-metilo-, metil éster	4.717	868-57-5	1.827
	Σ (Area.%) =			93.392
	Aromatico			
	Tolueno	4.560	108-88-3	2.320
	Σ (Area.%) =			2.320
	Alcoóis			
	Mesitol	12.458	527-60-6	2.179
Σ (Area.%) =			2.179	
Cetonas				
Platambin-1,6-dione	18.495	58556-83-5	2.109	
Σ (Area.%) =			2.109	

Fonte: protocolo de pesquisa

4.3.2 – Cinética de degradação térmica do PMMA

A cinética de degradação térmica a 345 °C, tempo de reação de 125 minutos, em um reator de tanque agitado em escala piloto de 143L de aparas de resinas dentárias reticuladas à base de PMMA estão ilustrados nas Figuras 32, 33 e 34.

Figura 32 – Massa cumulativa de produtos líquidos de reação obtidos por pirólise de aparas de resinas dentárias reticuladas à base de PMMA a 345°C e 1,0 atmosfera.



Fonte: protocolo de pesquisa

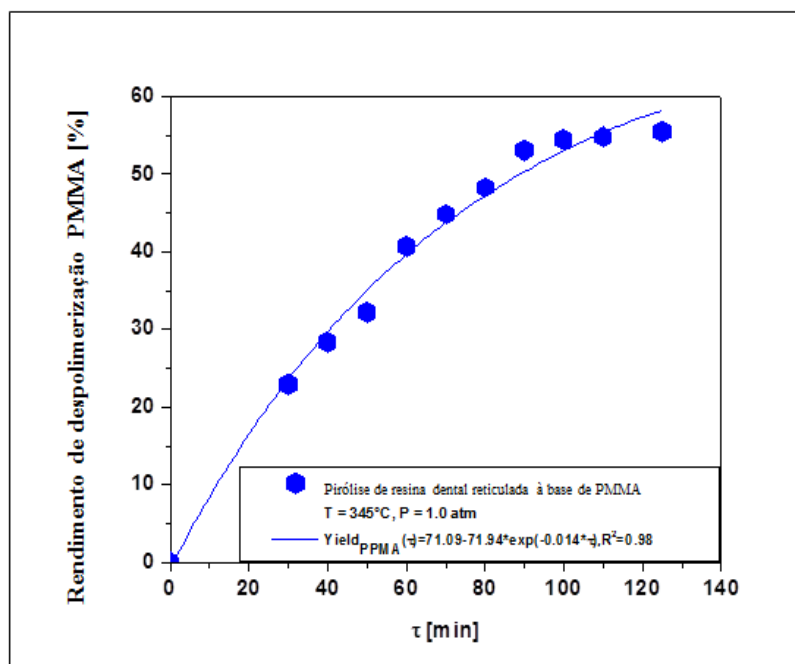
As massas cumulativas de produtos líquidos reacionais ilustrados na Figura 32 mostram um comportamento cinético de primeira ordem, isto é, a massa cumulativa dos produtos líquidos da reação cresce exponencialmente com um erro quadrático médio de 0,99, mostrando um máximo entre 90-110 minutos.

A função exponencial de crescimento de primeira ordem valida à hipótese de uma cinética de primeira ordem, sendo de acordo com a cinética da reação de depolimerização de PMMA relatada por Smolders e Baeyens (2004) e Lopez et al. (2010) exceto pelo fato de ambos usarem 2,0g e 15,0g de alimento, respectivamente.

De fato, até o momento, nenhum estudo relatou na literatura, a cinética de massa acumulada durante o processo de degradação térmica do PMMA por pirólise em escala piloto.

O rendimento cumulativo dos produtos líquidos de reação ilustrados na Figura 33 cresce exponencialmente com um erro quadrático médio de 0,98, mostrando um máximo entre 90-100 minutos, permanecendo quase constante entre 100 e 130 minutos.

Figura 33 – Rendimento cumulativo de produtos líquidos de reação (depolimerização de PMMA) por pirólise de aparas de resinas dentárias à base de PMMA a 345 °C e 1,0 atmosfera.



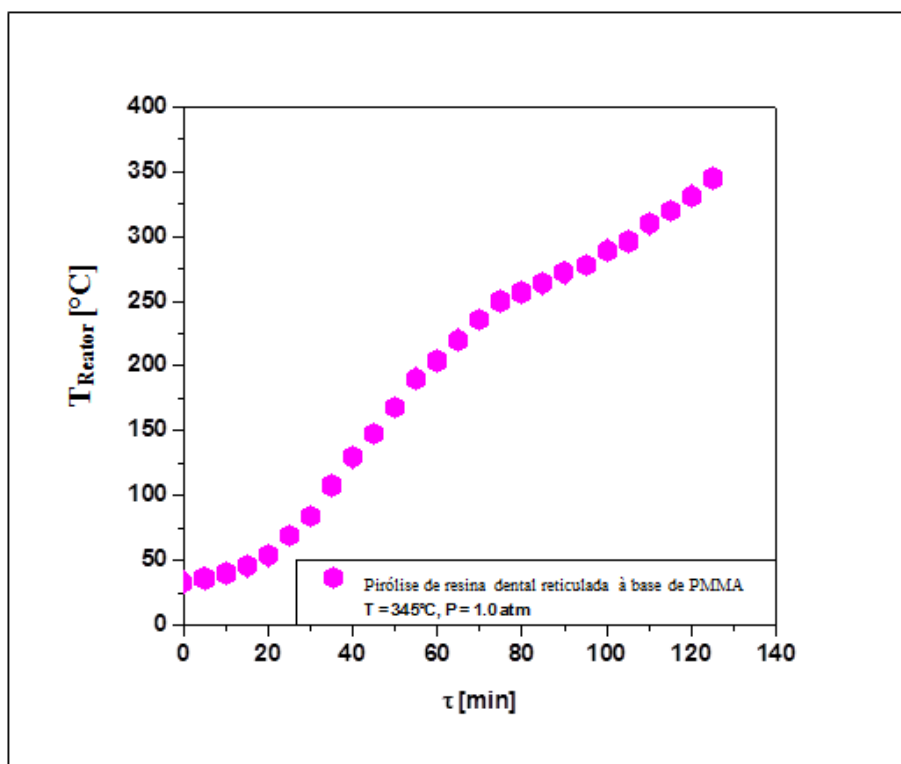
Fonte: protocolo de pesquisa

Além disso, como mostra a Figura 35 a concentração de MMA entre 80 e 110 minutos, diminui drasticamente de 97,76% para 88,00% (em peso), mostrando que o tempo de reação não deve exceder 80-90 minutos, em nossos estudos.

Isso provavelmente está relacionado aos altos tempos de residência e temperaturas de operação dos vapores de monômeros dentro do reator, contribuindo para a formação de produtos de degradação corroborando com achados de Kaminsky e Frank (1991); Szabo et. al. (2011).

A Figura 34 mostra que o curso da temperatura do reator por pirólise de aparas de resinas dentárias reticuladas à base de PMMA a 345 °C e 1,0 atmosfera cresce quase exponencialmente, entre 0 e 90 minutos, enquanto entre 90 e 130 minutos, cresce linearmente.

Figura 34 – Curso da temperatura do reator por pirólise de aparas de resinas dentárias reticuladas à base de PMMA a 345 °C e 1,0 atmosfera.



Fonte: protocolo de pesquisa

Além disso, entre 80 e 100 minutos, a temperatura do reator varia entre 250 e 275 °C, como a massa cumulativa e os produtos líquidos de reação produzem um máximo entre 90 e 100 minutos, a temperatura operacional ótima do reator pode ser ajustada em 275 °C, economizando energia para degradar termicamente o PMMA em MMA.

4.4 – ANÁLISE FÍSICO-QUÍMICA DAS FRAÇÕES DESTILADAS

A Tabela 7 apresenta a caracterização físico-química das frações destiladas, após destilação a 105 °C, dos produtos líquidos da reação obtidos durante a degradação térmica de aparas de resinas dentárias reticuladas à base de PMMA a 345 °C, 1.0 atmosferas e 30, 40, 50, 60, 70, 80, 110 minutos.

Tabela 7 – Caracterização físico-química das frações destiladas.

Propriedades físico-químicas	Temperatura de Degradação							
	[°C]							
	345							
	Tempo							
	[min]							
	30	40	50	60	70	80	110	Referências
ρ [g/mL], 30 °C	0.9312	0.9299	0.9320	0.9380	0.9227	0.9240	0.926	0.945 (20°C)
Índice Refração [-], 30 °C	1.404	1.411	1.401	1.409	1.414	1.405	1.401	1.414-1.416 (20°C)
μ [cSt], 40 °C	0.574	0.569	0.588	0.576	0.568	0.570	0.566	0.635 cSt (20°C)

Fonte: protocolo de pesquisa

A densidade das frações destiladas, medida a 30 °C variou entre 0,9227 e 0,9380 g/cm³, apresentando desvio entre 0,74 e 2,36%, quando comparadas à densidade do MMA puro a 20 °C. As densidades são menores mais de acordo com o relatado por Szabo et al. (2011), de 0,945 g / cm³.

A viscosidade cinemática, medida a 40 °C variou entre 0,566 e 0,588 mm²/s, apresentando desvios entre 7,40 e 10,86%, quando comparados à viscosidade cinemática do MMA puro a 20 °C. As viscosidades cinemáticas são menores que as relatadas por Szabo et al. (2011) de 1,90 mm² /s, medido a 40 °C, para degradação térmica de PMMA-ABS.

Finalmente, o índice de refração, medido a 30 °C variou entre 1,401 e 1,414 [-], mostrando desvios entre 0,00 e 0,92%, em comparação com o índice de refração do MMA puro a 20 °C.

Os resultados apresentados mostram valores mais baixos para as densidade e viscosidade cinemática, quando comparados com os de MMA puro a 20 °C, conforme ilustrado na Tabela 7, pois as propriedades físico-químicas foram medidas a 30 e 40 °C, respectivamente, e a viscosidade cinemática da MMA diminui com a temperatura confirmando achados de Szabo et al. (2011).

4.5 – ANÁLISE QUÍMICA DOS PRODUTOS LÍQUIDOS DA REAÇÃO

4.5.1 – Cinética do perfil da composição de produtos líquidos de reação (MMA) por GC-MS

As tabelas 6, 8 e 9 ilustram as classes de compostos, somatório de áreas de pico, número CAS e tempos de retenção de compostos químicos identificados por CG-MS de produtos líquidos de reação obtidos por pirólise de aparas de resinas dentárias reticuladas à

base de PMMA em 345 °C, 1,0 de atmosfera, em 30, 40, 50, 60, 70, 80, 110 minutos, a 405 °C, 1,0 atmosfera em 50, 70, 130 minutos e a 420 °C, 1,0 atmosfera em 40, 60, 80, 100, 110, 130 minutos.

Tabela 8 – Classes de compostos, somatório de áreas de pico, número CAS e tempos de retenção de compostos químicos identificados por CG MS de produtos líquidos de reação obtidos por pirólise de aparas de resinas dentárias reticulados a base de PMMA a 405 °C, 1,0 atmosfera e 50, 70 e 130 minutos.

τ [min]	Classe de Compostos Químicos	RT [min]	CAS	ω_i (Area.%)
50	Ésteres de ácidos carboxílicos			
	Isobutirato de Metila	3.319	547-63-7	1.341
	Metacrilato de Metila	3.667	80-62-6	98.659
	Σ (Area.%) =			100.000
70	Ésteres de ácidos carboxílicos			
	Isobutirato de Metila	3.318	547-63-7	1.636
	Metacrilato de Metila	3.666	80-62-6	98.364
	Σ (Area.%) =			100.000
130	Ésteres de ácidos carboxílicos			
	Isobutirato de Metila	3.322	547-63-7	1.521
	Metacrilato de Metila	3.668	80-62-6	83.454
	Ácido benzóico, éster metílico	10.610	93-58-3	2.591
	2- ácido propenóico, 2-metil-, 1,2-éster etanodiílico	14.003	97-90-5	3.280
	Ácido hexanodioico, 2-metil-5-metileno-, éster dimetílico	14.226	4513-62-6	3.084
	Σ (Area.%) =			93.929
	Alcoóis			
	Mesitol	12.459	527-60-6	2.351
	Σ (Area.%) =			2.351
Cetonas				
Platambin-1,6-dione	18.494	58556-83-5	3.720	
Σ (Area.%) =			3.720	

Fonte: protocolo de pesquisa

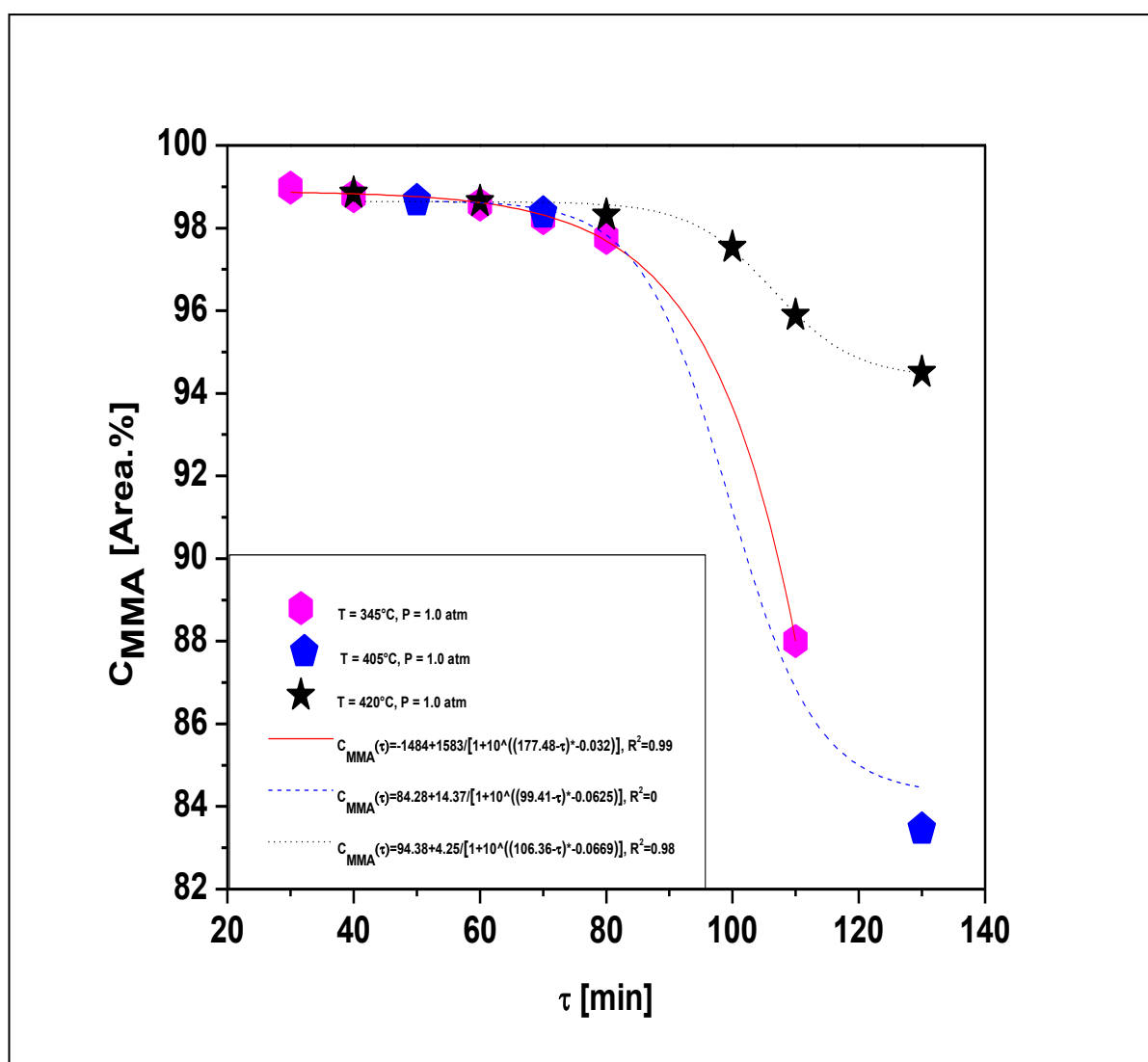
Tabela 9 – Classes de compostos, somatório de áreas de pico, número CAS e tempos de retenção de compostos químicos identificados por CG MS de produtos líquidos de reação obtidos por pirólise de aparas de resinas dentárias reticuladas à base de PMMA a 420 °C, 1,0 atmosfera e 40, 60, 80, 100, 110 e 130 minutos.

τ [min]	Classe de Compostos Químicos	RT [min]	CAS	ω_i (Area.%)
40	Ésteres de ácidos carboxílicos			
	Isobutirato de Metila	3.319	547-63-7	1.155
	Metacrilato de Metila	3.668	80-62-6	98.845
	Σ (Area.%) =			100.000
60	Ésteres de ácidos carboxílicos			
	Isobutirato de Metila	3.319	547-63-7	1.365
	Metacrilato de Metila	3.667	80-62-6	98.635
	Σ (Area.%) =			100.000
80	Ésteres de ácidos carboxílicos			
	Isobutirato de Metila	3.318	547-63-7	1.685
	Metacrilato de Metila	3.666	80-62-6	98.315
	Σ (Area.%) =			100.000
100	Ésteres de ácidos carboxílicos			
	Isobutirato de Metila	3.317	547-63-7	2.462
	Metacrilato de Metila	3.665	80-62-6	97.538
	Σ (Area.%) =			100.000
110	Ésteres de ácidos carboxílicos			
	Isobutirato de Metila	3.318	547-63-7	2.059
	Metacrilato de Metila	3.668	80-62-6	95.887
	Σ (Area.%) =			97.946
	Cetonas			
	Platambin-1,6-dione	18.498	58556-83-5	2.054
Σ (Area.%) =			2.054	
130	Ésteres de ácidos carboxílicos			
	Isobutirato de Metila	3.317	547-63-7	2.676
	Metacrilato de Metila	3.664	80-62-6	94.506
	Σ (Area.%) =			97.182
	Cetonas			
	Platambin-1,6-dione	18.494	58556-83-5	2.818
Σ (Area.%) =			2.818	

Fonte: protocolo de pesquisa

As composições químicas apresentadas nas Tabelas 7, 8 e 9 foram plotadas na Figura 35 para analisar a influência da temperatura do processo e do tempo de reação na concentração de MMA nos produtos líquidos da reação.

Figura 35 – Perfil de concentração de metacrilato de metilo (MMA) por pirólise de aparas de resinas dentárias reticuladas à base de PMMA a 345 °C, 30, 40, 50, 60, 70, 80 e 110 minutos, 405 °C, 50, 70 e 130 minutos e a 420 °C, 40, 60, 80, 100, 110 e 130 minutos e 1,0 atmosfera.



Fonte: protocolo de pesquisa

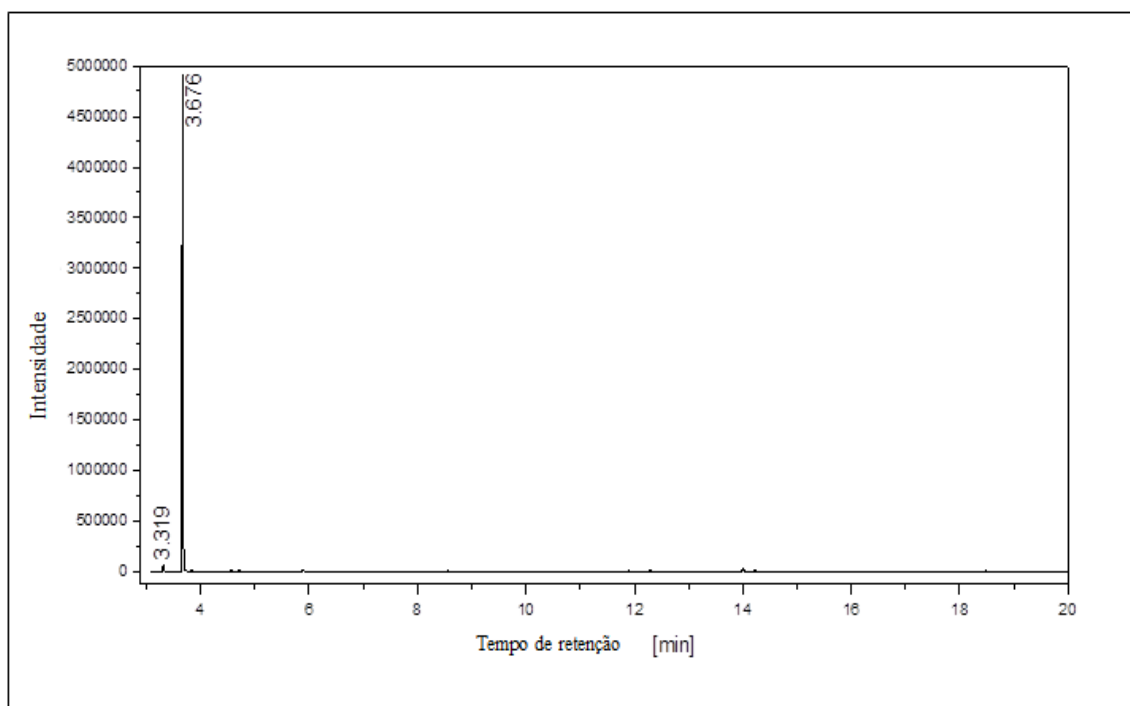
Através da análise do perfil de concentração de MMA nos produtos líquidos da reação nos intervalos de tempo, observa-se que as concentrações elevadas de MMA são alcançadas no início de vapores de monómero de condensação de cerca de 30 minutos, diminuindo com o tempo de reação de um modo suave até 80 minutos, enquanto uma diminuição drástica na

concentração de MMA ocorre entre 80 e 130 minutos para a degradação térmica de retalho de resinas dentárias reticuladas (ligações cruzadas) à base de PMMA a 345 °C e 405 °C, corroborando em afirmar que o tempo de reação não deve exceder 80-90 minutos.

No entanto, não se observou o mesmo comportamento para a degradação térmica de aparas de resina dentária reticulada à base de PMMA a 420 °C, enquanto que uma diminuição na concentração de MMA ocorre, mas não drástica, entre 80 e 130 minutos.

A Figura 36 ilustra a GC-MS de produtos líquidos de reação após pirólise de aparas de resinas dentárias reticuladas à base de PMMA a 345 °C, 1,0 atmosfera e 30 minutos.

Figura 36 – GC-MS de produtos líquidos de reação após pirólise de aparas de resinas dentárias reticuladas à base de PMMA.



Fonte: protocolo de pesquisa

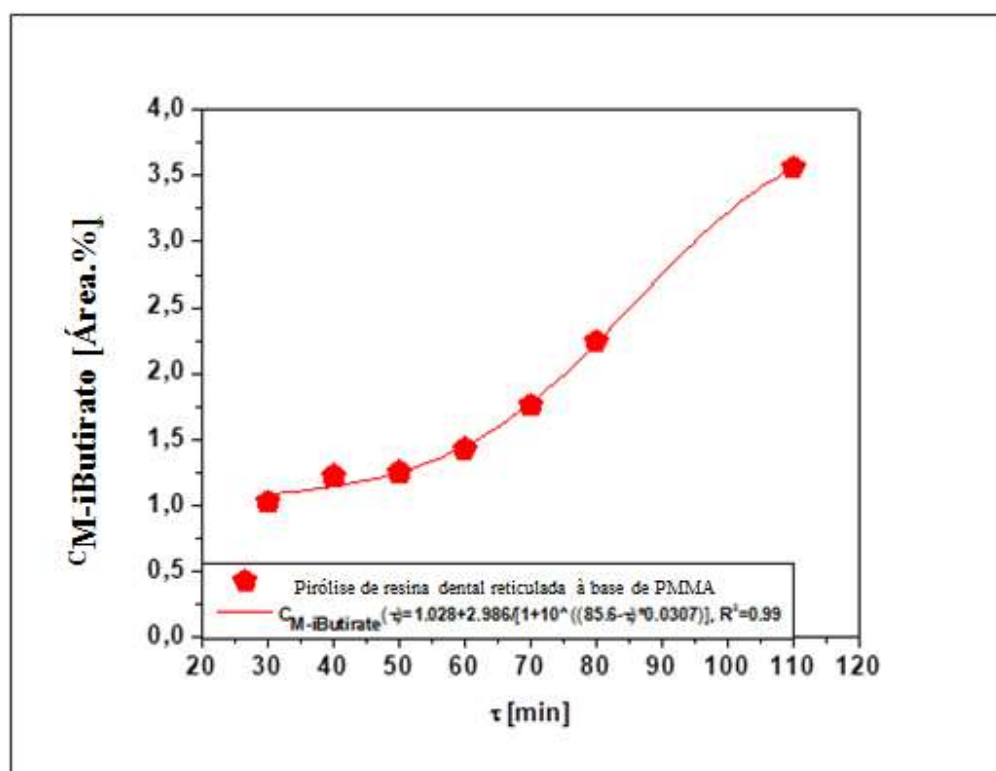
Conforme descrito na Tabela 6, apenas 02 (dois) compostos químicos foram identificados, MMA (metil metacrilato) com concentração de 98,975% (área) e isobutirato de metila com concentração de 1,025% (área).

Isto confirma que a pirólise de aparas de resinas dentárias reticuladas à base de PMMA a 345 °C, 1,0 atmosfera e 30 minutos produziram MMA de alta pureza e, portanto, grandes quantidades de MMA puderam ser recuperadas como observado na Figura 36.

4.5.2 – Influência do tempo de reação nos produtos secundários da reação (isobutirato de metila)

O perfil de concentração do isobutirato de metila, um produto de reação secundário, como uma função do tempo de reação por pirólise de aparas de resinas dentárias reticuladas à base de PMMA a 345 °C, 1,0 atmosferas, em 30, 40, 50, 60, 70, 80, e 110 minutos são mostrados na Figura 37.

Figura 37 – Perfil de concentração de isobutirato de metila em processo de pirólise de aparas de resinas dentárias reticuladas à base de PMMA a 345 °C, 1,0 atmosfera, em 30, 40, 50, 60, 70,80 e 110 minutos.



Fonte: protocolo de pesquisa

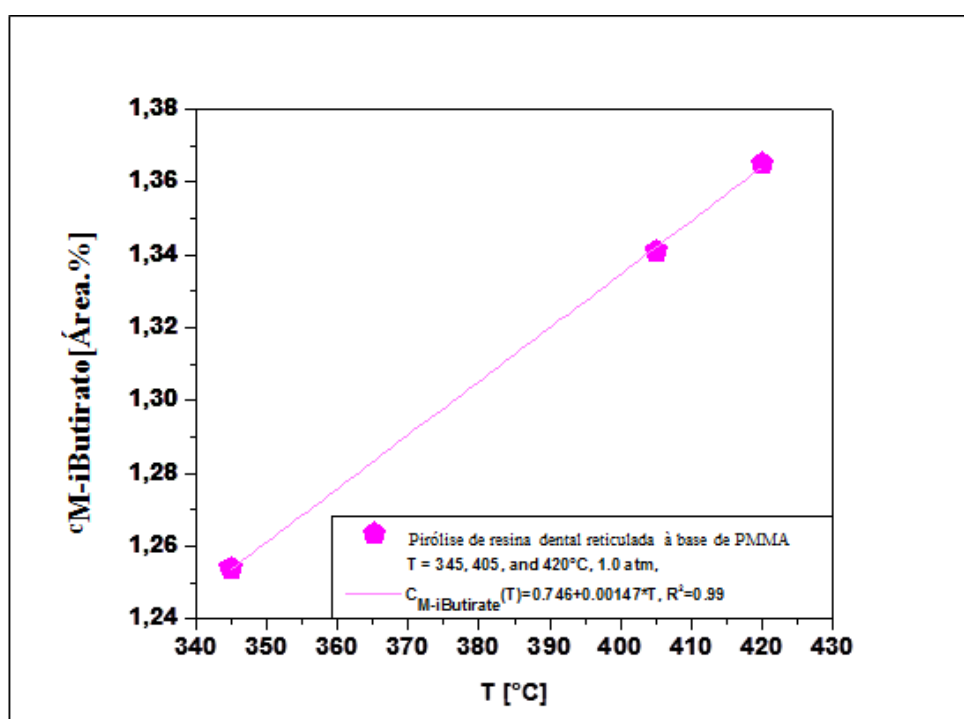
Pode-se observar que a concentração de isobutirato de metila aumenta com o tempo de reação de maneira sigmoide, atingindo cerca de 3,75% (área) aos 110 minutos. Isso se deve provavelmente ao alto tempo de residência e à temperatura de operação dos vapores de monômeros no interior do reator, contribuindo para a formação de produtos de degradação confirmado também por estudos de Szabo et al., (2011).

De fato, outros produtos secundários de reações, incluindo ésteres de ácidos carboxílicos (1,827%), aromáticos (2,320%), álcoois (2,179%) e cetonas (2,109) foram identificados por CG-MS, totalizando 11,997% (área), como observado na Tabela 5. A formação de produtos de reação secundários por degradação térmica de PMMA virgem, PMMA preenchido e resíduos de PMMA foram amplamente relatadas na literatura Kang et al. (2008), Popescu et al. (2009), Braido et al. (2018).

4.5.3 – Influência da temperatura nos produtos secundários da reação (isobutirato de metila)

A Figura 38 mostra o perfil de concentração de isobutirato de metila, um produto secundário da reação, por pirólise de aparas de resinas dentárias reticuladas à base de PMMA a 345, 405 e 420 °C, 1,0 atmosfera em 50 minutos.

Figura 38 – Perfil de concentração de isobutirato de metilo, por pirolise de aparas de resinas dentárias reticuladas à base de PMMA a 345, 405 e 420 °C, 1,0 atmosfera em 50 minutos.



A concentração de metil-isobutirato aumenta linearmente com o aumento da temperatura do processo, estando de acordo com os resultados reportados por Kaminsky e

Frank (1991), que relataram que as concentrações de metil isobutirato, metil acrilato e metil propionato aumentam com a elevação da temperatura.

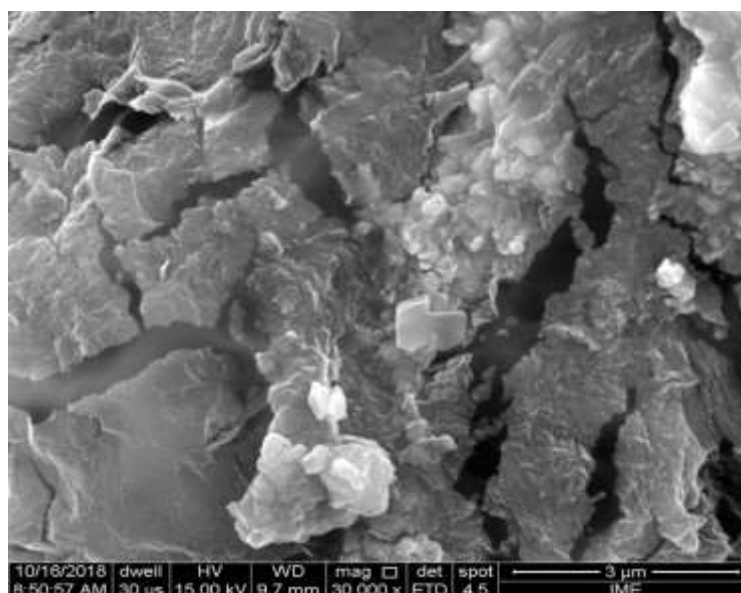
A soma das concentrações de isobutirato de metila, acrilato de metila e propionato de metila foi de 0,40, 0,48 e 1,59% (massa), respectivamente, a 450, 490 e 590 °C, confirmando que temperaturas mais altas favorecem a formação de produtos secundários da reação.

4.6 – MORFOLOGIA DE APARAS DE RESINAS DENTÁRIAS RETICULADAS À BASE DE PMMA

4.6.1 – Análise SEM de aparas de resinas dentárias reticuladas à base de PMMA

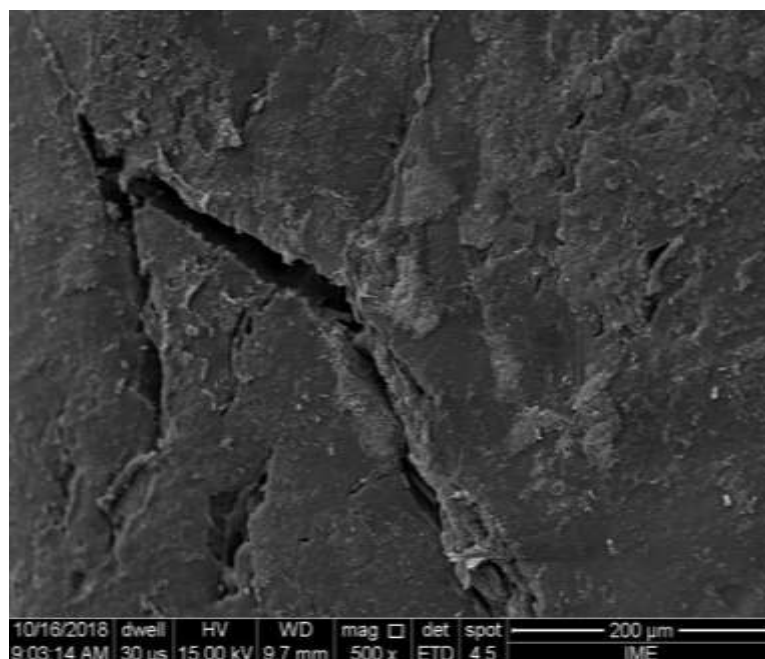
A microscopia eletrônica de varredura das resinas dentárias reticuladas à base em PMMA antes e depois da pirólise a 450 °C e 1,0 atmosfera são mostradas nas Figuras 39 e 40, respectivamente.

Figura 39 – Microscopia eletrônica de varredura (SEM) de aparas de resinas dentárias reticuladas à base de PMMA (MAG: x 30000).



Fonte: protocolo de pesquisa

Figura 40 – Microscopia eletrônica de varredura de aparas de resinas dentárias reticuladas à base de PMMA após pirólise a 345 °C, 1,0 atmosfera e 130 minutos (MAG: x 500).



Fonte: protocolo de pesquisa

O MEV foi aplicado para investigar alterações na estrutura da superfície do polímero antes e depois do processo de pirólise por comparação de imagens de SEM.

Comparando-se as imagens de SEM de aparas de resina dentárias reticuladas à base em PMMA antes e depois da pirólise, observa-se antes da pirólise uma estrutura agregada e heterogênea com formas irregulares e até a presença de cavidades predominam dentro do polímero, como mostrado na Figura 39, enquanto que o processo de pirólise teve um efeito drástico na morfologia do polímero, como a estrutura da superfície do polímero difere amplamente de suas características microscópicas originais, como observado na Figura 40, pela carbonização total do material polimérico produzindo uma superfície homogênea, uniforme e lisa, sem cavidades.

Além disso, de acordo com a Tabela 9, as resinas dentárias reticuladas à base de PMMA após a pirólise a 345 °C e 1,0 atmosfera contêm apenas carbono, mostrando que a degradação térmica pela temperatura causou substancial e/ou mudanças drásticas na estrutura morfológica do polímero por degradação ($\text{CH}_2 = \text{C}(\text{CH}_3)\text{COOCH}_3$) n em ($\text{CH}_2 = \text{C}(\text{CH}_3)\text{COOCH}_3$).

4.6.2 – Análise EDS de aparas de resinas dentárias reticuladas à base de PMMA.

A Tabela 10 ilustra a espectroscopia de raios X por dispersão de energia de aparas de resinas dentárias reticulados baseados em PMMA antes e depois da pirólise a 345 °C e 1,0 atmosfera.

Tabela 10 – Percentagens em massa e massa atômica de aparas de resinas dentárias reticuladas à base de PMMA antes e depois da pirólise pela técnica de EDS.

X'	345 °C, 1.0 atmosfera			Restos de Resinas Dentais à base- PMMA		
	Massa [wt.%]	Massa Atômica [wt.%]	DP	Massa [wt.%]	Massa Atômica [at.%]	DP
Au	-	-	-	60.10	16.10	3.03
Cu	-	-	-	13.59	11.29	0.67
C	100.	100.00	0.00	12.81	56.30	2.99
Zn	-	-	-	4.63	3.74	0.27
Ti	-	-	-	4.21	4.64	0.23
Ni	-	-	-	2.48	2.23	0.16
O	-	-	-	1.54	5.09	0.52
Fe	-	-	-	0.63	0.59	0.07

DP= Desvio Padrão

Fonte: protocolo de pesquisa

Os resultados mostram que, após a pirólise, as aparas de resinas dentárias reticuladas à base em PMMA se tornam um material carbonáceo com um teor de carbono de 100% (peso), enquanto que as resinas dentárias reticuladas à base de PMMA mostram a presença de Au, Cu, Zn, Ni e Fe, elementos químicos presentes em ligas de ouro, utilizados como filme para cobrir as amostras de resinas dentárias reticuladas à base de PMMA, bem como os elementos químicos presentes C, O e Ti nas fórmulas químicas de PMMA ($\text{CH}_2 = \text{C}(\text{CH}_3)\text{COOCH}_3$), dimetacrilato de etilenoglicol ($\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_4$) e óxido de Titânio (TiO_2), de acordo com a composição de aparas de resinas dentárias reticuladas à base em PMMA confirmado por relatos de Braido et al. (2018).

CAPÍTULO 5 – CONCLUSÕES E SUGESTÕES PARA NOVOS ESTUDOS

5.1 – CONCLUSÕES

As análises TG e DTG mostram que as aparas de resinas dentárias reticuladas à base de PMMA são termicamente estáveis entre 25 e 200 °C. A degradação térmica de aparas de resina dentária reticuladas à base de PMMA começa em torno de 200 °C, perdendo aproximadamente 10,0% (massa) a 300 °C, 40,0% (massa) a 350 °C, 90,0% (massa) a 405 °C, 95,0% (peso) de massa em 420 °C e 100,0% de massa em pouco mais de 420 °C, mostrando um comportamento de degradação térmica semelhante ao relatado por Braido et al. (2018), para aparas PMMA. Pelo fato de o aparato experimental operar sob atmosfera de ar, a temperatura de pirólise foi ajustada entre 345 °C e 420 °C, ou seja, um intervalo de temperatura mais amplo que o intervalo de temperatura (350 °C-400 °C) relatado em outros estudos clássicos de Hirata et al. (1985) e Peterson et al. (1991).

Os dados experimentais mostram rendimentos em fase líquida variando de 48,20 a 55,50% (peso), rendimentos em fase sólida entre 11,67 e 14,67% (peso), e rendimentos de gás entre 31,69 e 40,13% (em peso). O rendimento da fase líquida diminui com a temperatura do processo de maneira sigmóide, enquanto o da fase gasosa aumenta da mesma maneira. O mesmo comportamento sigmóide para ambas as fases, líquida e gasosa, em função da temperatura, foi observado através da plotagem dos rendimentos de fase líquida e gasosa relatados por Kaminsky et al. (2004).

A densidade das frações de destilação, medida a 30 °C variou entre 0,9227 e 0,9380 g/cm³, com desvios entre 0,74 e 2,36%, comparada à densidade de MMA puro a 20 °C. A viscosidade cinemática, medida a 40 °C variou entre 0,566 e 0,588 mm²/s, com desvios entre 7,40 e 10,86%, comparada à viscosidade cinemática do MMA puro a 20 °C. Finalmente, o índice de refração, medido a 30 °C variou entre 1,401 e 1,414 [-], com desvios entre 0,00 e 0,92%, comparado ao índice de refração do MMA puro a 20 °C mostrando que o MMA puro foi obtido após a destilação.

A massa acumulada de produtos líquidos de reação mostra um comportamento cinético de primeira ordem, ou seja, cresce exponencialmente com um erro quadrático médio de 0,99, mostrando um máximo entre 90-100 minutos. A função exponencial de crescimento de primeira ordem valida à hipótese de uma cinética de primeira ordem, estando de acordo

com a cinética da reação de depolimerização de PMMA relatada por Smolders e Baeyens (2004) e Lopez et al. (2010).

O rendimento cumulativo de produtos líquidos de reação cresce exponencialmente, com um erro quadrático médio de 0,98, mostrando um máximo entre 90-100 minutos, permanecendo quase constante entre 100 e 130 minutos. Além disso, a concentração de MMA entre 80 e 110 minutos, diminui drasticamente de 97,76% para 88,00% (em peso), mostrando que o tempo de reação não deve exceder 80-90 minutos.

Ao analisar o perfil de concentração de MMA nos produtos líquidos de reação da fase líquida com tempos de reação, observa-se que altas concentrações de MMA são obtidas no início da condensação dos vapores de monômero em torno de 30 minutos, diminuindo com o tempo de reação de forma suave até 80 minutos, enquanto uma diminuição drástica na concentração de MMA ocorre entre 80 e 130 minutos para a degradação térmica de aparas de resinas dentárias reticuladas à base de PMMA a 345 °C e 405 °C, corroborando para afirmar que o tempo de reação não deve exceder 80-90 minutos.

O perfil de concentração do isobutirato de metila, um produto de reação secundário, como uma função do tempo de reação por pirólise de aparas de resinas dentárias reticuladas à base de PMMA a 345 °C, 1,0 atmosferas, e 30, 40, 50, 60, 70, 80 e 110 minutos, aumenta com o tempo de reação de uma maneira sigmoide, atingindo cerca de 3,75% (área) aos 110 minutos. O perfil de concentração de isobutirato de metila, um produto secundário da reação, por pirólise de aparas de resinas dentárias reticuladas à base de PMMA a 345, 405 e 420 °C, 1,0 atmosfera e 50 minutos, aumenta linearmente com o aumento da temperatura do processo, estando de acordo com os resultados relatados por Kaminsky e Frank (1991).

Comparando-se as imagens MEV de aparas de resina dentária reticuladas à base de PMMA antes e depois da pirólise, observa-se que uma estrutura agregada e heterogênea com formas irregulares, e até a presença de cavidades, domina o polímero, enquanto o processo de pirólise causou uma mudança drástica na morfologia do polímero, pois todo o material polimérico é carbonizado, produzindo uma superfície homogênea, uniforme e lisa, sem cavidades.

A pirólise de aparas de resinas dentárias reticuladas à base de PMMA torna possível depolimerizar o PMMA para recuperar grandes quantidades de MMA com qualidades físico-químicas semelhantes ao MMA puro.

O propósito do presente trabalho objetiva também sinalizar para o impacto ambiental que pode decorrer da falta de normas específicas no descarte de produtos produzidos pelo

homem, onde compete aos organismos de normalização analisar dados, definir critérios e especificações à luz da sensatez social e ambiental no que se denomina consumo responsável.

5.2 – SUGESTÕES PARA NOVOS ESTUDOS

No desenvolvimento do ensaio experimental foram feitas opções que determinaram um rumo a seguir, outras opções poderiam ter sido feitas e certamente outros resultados seriam encontrados e novas perspectivas se abririam, pois esta tese não representa um fim de percurso, mas apenas uma parte dele, na busca pela transformação dos resíduos produzidos pelo homem. Por isso, são feitas algumas sugestões para novos trabalhos a desenvolver que visam não só complementar a pesquisa realizada como abrir novos percursos de investigação.

- a) Estudos detalhados com aplicação da fração destilada rica em MMA para reutilização na produção de novos tipos de resinas dentárias;
- b) Propor um processo de polimerização da fração destilada rica em MMA de baixo custo e fácil operacionalização;
- c) Utilização da fração destilada rica em MMA na produção de materiais compósitos à base do MMA reciclado;
- d) Estudo comparativo da cinética de depolimerização térmica do PMMA para gerar MMA nas três escalas de reatores, de bancada, semi-piloto e piloto.

CAPÍTULO 6 – REFERÊNCIAS

- ABDULLAH, Adil Othman; TSITROU, Effrosyni A.; POLLINGTON, Sarah. Comparative in vitro evaluation of CAD/CAM vs conventional provisional crowns. **Journal of Applied Oral Science**, Bauru, v. 24, n. 3, p.258-263, 2016. Disponível em: <https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pmc/articles/PMC5022219/>. Acesso em: 14 out. 2019.
- ABHISHEK, Bhargava; PATRICK, van Hees; BERIT, Andersson. Pyrolysis modeling of PVC and PMMA using a distributed reactivity model. **Polymer Degradation and Stability**, v. 129, n. 3, p. 199-211, 2016. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0141391016301240>. Acesso em: 25 out. 2019.
- ACHILIAS, Dimitris S. Chemical recycling of poly(methyl methacrylate) by pyrolysis. Potential use of the liquid fraction as a raw material for the reproduction of the polymer. **European Polymer Journal**, v. 43, n. 6, p. 2564–2575, 2007. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0014305707001395>. Acesso em: 12 set. 2019.
- ACHILIAS, Dimitris S. Chemical Recycling of Polymers. The Case of Poly (methyl methacrylate). **Internation conference on Energy and Environmental systems**, v. 20, n. 1, p. 271–276, 2006. Disponível em: <https://www.researchgate.net/publication/242189669>. Acesso em: 115 set. 2019.
- AGUADO, J., SERRANO, D. P.; SAN MIGUEL, G. European trends in the feedstock recycling of plastic wastes. **Global NEST Journal**, v. 9, n. 1, p. 12-19, 2007. Disponível em: https://journal.gnest.org/sites/default/files/Journal%20Papers/12-19_SAN_MIGUEL_432_9-1.pdf. Acesso em: 14 out. 2019.
- ALI, Umar; KARIM, Khairil Juhanni Bt. Abd; BUANG, Nor Aziah. A Review of the properties and Applications of Poly (Methyl Methacrylate) (PMMA). **Journal Polymer Reviews**, v. 55, n. 4, p. 678-705, 2015. Disponível em: <https://www.tandfonline.com/doi/full/10.1080/15583724.2015.1031377>. Acesso em: 26 out. 2019.
- AL-KHERAIF, Abdul Aziz Abdullah. The effect of mechanical and chemical polishing techniques on the surface roughness of heat-polymerized and visible light-polymerized acrylic denture base resins. **The Saudi Dental Journal**, Riyadh, v. 26, n. 2, p.56–62, 2014. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1013905214000029>. Acesso em: 14 out. 2019.
- ALMEIDA, H.S. **Produção de biocombustíveis via craqueamento térmico-catalítico de resíduos sólidos de caixas de gordura com carbonato de sódio e lama vermelha ativada termicamente**. Tese (Doutorado em Engenharia de Recursos Naturais). Universidade Federal do Pará. Belém. 2015.
- AL-SALEM, S. M.; LETTIERI, P.; BAEYENS, J. Recycling and recovery routes of plastic solid waste (PSW): A review. **Waste Management**. v. 29, n. 10, p. 2625–2643, 2009. Disponível em:

<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0956053X09002190#!>. Acesso em: 15 nov. 2019.

- AMIN, Bhavya Mohandas; ARAS, Meena Ajay; CHITRE, V. **Comparative evaluation of the marginal accuracy of crowns fabricated from four commercially available provisional materials: An in vitro study**. Contemporary Clinical Dentistry, Mumbai, v. 6, n. 2, p.161–165, 2005. Disponível em: <https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pmc/articles/PMC4456735/>. Acesso em: 20 jul. 2019.
- AMORIM, Felipe do Carmo. **Influência da temperatura no comportamento mecânico do polímero DGEBA (Diglicidil Éter Bisfenol A)**. 2015. 75f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica). Universidade Federal Fluminense. Niteroi. 2015.
- ANJU, V. P.; NARAYANANKUTTY, S. K. **Impact of Bis-(3-triethoxysilylpropyl) tetrasulphide on the properties of PMMA/Cellulose composite**. Polymer, v. 119, n. 6, p. 224-237, 2017. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0032386117305098>. Acesso em: 15 nov. 2019.
- ANTÓNIO, Nsingi Ngoma. **Estudo dos mecanismos de depolimerização térmica do PMMA**. 2007. 53 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química), Faculdade de Ciências e Tecnologia, Universidade Nova de Lisboa, Lisboa, Portugal, 2007. Disponível em: <https://fenix.tecnico.ulisboa.pt/downloadFile/395137437426/Disserta%C3%A7%C3%A3o.pdf>. Acesso em: 08 jul. 2019.
- ANUAR, Sharuddin; ABNISA, S. D.; WAN DAUD, F.; AROUA, W. M. A.; M. K. **Energy recovery from pyrolysis of plastic waste: study on non-recycled plastics (NRP) data as Anusavice, K.I. Phillips**. Materiais Dentários Ed. Elsevier 11^a ed.Trad., p. 186-197, 2017.
- ANUSAVICE, Kenneth J.; SHEN, Chiayi; RAWLS, H. Ralph. Phillips - **Materiais Dentários** - 12^a Ed. Elsevier LTDA, 2013.
- ARISAWA, H.; BRILL, T. B. Kinetics and Mechanisms of Flash Pyrolysis of Poly(methyl
- BAGRI, Ranbir; WILLIAMS, Paul T. **Catalytic pyrolysis of polyethylene**. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, v. 63, n. 12, p. 29-41, 2002. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0165237001001395>. Acesso em: 10 out. 2019.
- BARBOSA, Gláucia Kelly Silva; ZAVANELLI, Adriana Cristina; GUILHERME, Adérico Santana, ZAVANELLI, Ricardo Alexandre. **Efeito de diferentes técnicas de acabamento e polimento sobre a rugosidade superficial de resinas acrílicas utilizadas para restaurações provisórias**. Ciência Odontológica Brasileira, v. 12, n. 1, p. 15-22, 2009. Disponível em: <https://ojs.ict.unesp.br/index.php/cob/article/view/248>. Acesso em: 10 out. 2018.
- BERGAMONTI, Laura; BONDIOLI, Federica; ALFIERI, Iaria.; ALINOVI, Silvia; LORENZI, Andrea; PREDIERI, Giovanni; LOTTICI, Pier Paolo. **Weathering resistance of PMMA/SiO₂/ZrO₂ hybrid coatings for sandstone conservation**.

Polym. Degrad. Stabil. v. 147, p. 274-283, 2018. Disponível em:
https://www.researchgate.net/publication/321862261_Weathering_resistance_of_PMMASiO2_ZrO2_hybrid_coatings_for_sandstone_conservation. Acesso em: 19 set. 2019.

- BESTETI, M. D. **Produção e caracterização de partículas casca-núcleo obtidas pela polimerização simultânea em suspensão e emulsão**. 2009. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química), Programa de Pós-graduação em Engenharia Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro. Rio de Janeiro, 2009.
- BHARGAVA, Abhishek; VAN HEES, Patrick; ANDERSSON, Berit. **Pyrolysis modeling of PVC and PMMA using a distributed reactivity model**. Polym. Degrad. Stabil. v. 129, n. 3, p. 199–211, 2016. Disponível em:
https://www.researchgate.net/publication/301756200_Pyrolysis_modeling_of_PVC_and_PMMA_using_a_distributed_reactivity_model. Acesso em: 06 out. 2019.
- BISI, P. S. Jr.; RIBEIRO, H.J.S; FERREIRA, C.C; BERNAR, L.P; BREMER, S.J; Douglas CASTRO, D.A.R; FERREIRA, A.C; SILVA, C.M.S; COSTA, M.E.G; SANTOS, M.C; JUNIOR, S.D; BORGES, L.E.P; MACHADO, N.T. **Kinetics of thermal degradation of PMMA-based dental resins scraps**. Asian Journal of Green Chemistry 4 (2020) 202-219
- BRAIDO, R. S. **Pirólise de resinas dentárias à base de poli(metacrilato de metila)**. 2014. 147 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Pós-Graduação e Pesquisa de Engenharia (COPPE), Universidade Federal Do Rio De Janeiro. Rio de Janeiro, 2014.
- BRAIDO, Rayany Stôcco; BORGES, Luiz Eduardo Pizarro; PINTO, José Carlos. **Chemical recycling of crosslinked poly(methyl methacrylate) and characterization of polymers produced with the recycled monomer**. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, v. 132, n. 6, p. 47–55, 2018. Disponível em:
<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S016523701830055X>. Acesso em: 20 set. 2019.
- BRÁS, D. M. **Estudo da Pirólise de Resíduos Plásticos provenientes do Abate de Automóveis**. 2011. 124 f. Dissertação (Mestre em Energia e Bioenergia), Faculdade de Ciências e Tecnologia e a Universidade Nova de Lisboa. Lisboa 2011
- BRIDGWATER AV, PEACOCKE GVC. **Fast pyrolysis processes for biomass**. Renew Sust Energy Rev. 2000, 4: 1–73.
- BROCKEN, L., PRICE, P.D., WHITTAKER, J., BAXENDALE, I.R. **Purification of poly(acrylic acid) using a membrane ultra-filtration unit in flow**. React. Chem. Eng. v. 2, n. p. 656–661, 2017.
- CAGNOLI, R., LANZI, M., MUCCI, A., PARENTI, F., SCHENETTI, L. **Polimerização de Tiofenos funcionalizados com cisteína**. Polymer. v. 46, p. 3580-3596, 2005.
- CALLISTER JUNIOR, W. D. **Ciência e Engenharia de Materiais: Uma Introdução** .7ª Ed. Nova York: Ed. LTC, 2008.

- CALLISTER, W. D.; RETHWISCH, D. G. **Materials Science and Engineering: an introduction**. 8. ed. [S.l.]: John Wiley and Sons, 2009.
- CAMACHO, D. P. et al. **Resinas acrílicas de uso odontológico à base de polimetilmetacrilato**. *Brazilian Journal of Surgery and Clinical Research*, Maringá, v. 6, n. 3, p.63-72, 2014.
- CAMACHO, Daiane Pereira; SVIDZINSKI, Terezinha Inez Estivalet; FURLANETO, Márcia Cristina; LOPES, Murilo Baena; CORRÊA, Giovani de Oliveira. **Resinas acrílicas de uso odontológico à base de polimetilmetacrilato**. *Braz. J. Surg. Clin. Res.* v. 6, n. 3, p. 63- 72, 2014.
- CANEVAROLO JR., S. V., **Ciência dos Polímeros**, Artliber Editora, São Paulo, 2002.
- CANEVAROLO JÚNIOR, S. V. **Ciência dos Polímeros: um texto básico para tecnólogos e engenheiros**. São Paulo: Artliber Editora, 3ª ed., 2006.
- CASTRO, D. A. R. **Estudo do processo de pirólise de sementes de açaí (euterpe oleracea mart.) para produção de biocombustíveis**. 2019. 291 f. Tese (Doutorado em Engenharia de Recursos Naturais.) PRODERNA/UFGA, Universidade Federal Do Pará. Belém, 2019.
- CECCI, R. R. R. **Síntese e Caracterização de Nanocompósitos de PMMA/NTC para Aplicações em Células Fotovoltaicas Orgânicas**. 2013. 110 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química), Faculdade de Engenharia Química, Unicamp. Campinas, 2013.
- CHARMONDUSIT, K; SEELUANGSAWAT, L. **Recycling of poly(methyl methacrylate) scrap in the styrene–methyl methacrylate copolymer cast sheet process**. *Resources, Conservation and Recycling*. v. 54, n. 12, p. 97-103, 2009. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0921344909001384>. Acesso em: 15 nov. 2015.
- CHENG, Jie; PAN, Yong; YAO, Jun; WANG, Xiaoping; PAN, Fei; JIANG, Juncheng. **Mechanisms and kinetics studies on the thermal decomposition of micron Poly (methyl methacrylate) and polystyrene**. *Journal of Loss Prevention in the Process Industries*, v. 40, n. 1, p. 139-146, 2016. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0950423015300954>. Acesso em: 12 out. 2019.
- CHIRAG, B. G.; SERENA, Gabriellia; STEFANO, Materazzib; PIANESIC, Maria Savina; STEFANINIA, Nicola; MARCANTONIA, Enrico. **Depolymerization of waste poly(methyl methacrylate) scraps and purification of depolymerized products**. *Journal of Environmental Management*. v. 231, p. 1012–1020, 2019.
- COLLINS, C.H. BRAGA; G.L. BONATO; PIERINA, S. **Fundamentos de Cromatografia**. Editora Unicamp - Campinas, SP. 2006.

- COSTA, P. A. D. C. **Produção de hidrocarbonetos líquidos e gasosos por pirólise de resíduos plásticos**. 2006. 376 f. Dissertação (Doutorem Engenharia Química), Faculdade de Ciências e Tecnologia, Universidade Nova de Lisboa. Lisboa, 2006.
- CUNHA, T. R.; REGIS, R. R.; BONATTI, M. R.; SOUZA, R. F. **Influence of incorporation of fluoroal kylmethacrylate son roughness and flexural strengthof a denture base acrylic resin**. J. Appl. Oral. Sci. v. 17, n. 1, p. 103- 7, 2009.
- DAVIES, Ashley; GRANT NICOL, James Thomas; LIU, Chuan; TETTEH, John; MCADAM, Kevin. **Identification of volatiles from heated tobacco biomass using direct thermogravimetric analysis—mass spectrometry and target factor analysis**. Thermochim. Acta, v. 668, n. 10, p. 132-141, 2018.
- DIMITRIS, S. Achilias. **Chemical recycling of poly(methyl methacrylate) by pyrolysis. Potential use of the liquid fraction as a raw material for the reproduction of the polymer**. European Polymer Journal, v. 43, p. 2564–2575, 2007.
- ELAGRA, M. I.; RAYYAN, M. R.; ALHOMAIDHI, M. M.; ALANAZIY, A. A.; ALNEFAIE, M. O. **Color stability and marginal integrity of interim crowns: An in vitrostudy**. European Journal of Dentistry. Ankara, v. 11, n. 3, p. 330- 334, 2017.
- FABRI, F. **Polimerização de metacrilato de metila utilizando um complexo dicetimínico de samário (III) como catalisador**. 2006. Dissertação (Mestrado em Química), Instituto de Química, Departamento de Química Inorgânica, UNICAMP. Campinas, 2006.
- FATEH, T.; RICHARD, F.; ROGAUME, T.; JOSEPH, P. **Experimental and modelling studies on the kinetics and mechanisms of thermal degradation of polymethyl methacrylate in nitrogen and air**. J. Anal. Appl. Pyrol. v. 120, n. 3, p. 423–433, 2016.
- FERNANDES, A. S.; KACHUK-SILVA, S. R.; RODRIGUES, D. B.; SANTOS, A. B.; JACOB-LOPES. **XX Congresso Brasileiro de Engenharia Química**. 2014. Florianópolis-SC.
- FERREIRA, C. C.; COSTA, E. C.; DE CASTRO, D. A. R.; PEREIRA, M. S.; MÂNCIO, A. A.; SANTOS, M. C.; LHAMAS, D. E. L.; DA MOTA, S. A. P.; LEÃO, A. C.; DUVOISIN JR. S.; ARAÚJO, M. E.; BORGES, Luiz E. P.; MACHADO, N. T. **Deacidification of organic liquid products by fractional distillation in laboratory and pilot scales**. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis. v. 127, n. 09, p. 468-489, 2017. Disponível em <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S016523701630331X>. Acesso em: 15 nov. 2019.
- FERRIOL, I. M.; GENTILHOMME, A.; COCHEZ, M.; OGET, N.; MIELOSZYNSKI, J. L. **Degradation of poly(methyl methacrylate) (PMMA): modelling of DTG and TG curves**. Polymer Degradation and Stability, v. 79, n. 2, p. 271–281, 2003.
- FONSECA, Rodrigo Borges; KASUYA, Amanda Vessoni Barbosa; FAVARÃO, Isabella Negro, NAVES, Lucas Zago; HOEPPNER, Márcio Grama. **The Influence of**

Polymerization Type and Reinforcement Method on Flexural Strength of Acrylic Resin. The Scientific World Journal, New York, v. 2015, p. 1- 8, 2015.

GEETHA, S.; RAO, C. R. K.; VIJAYAN, M.; TRIVEDI, D. C. **Analytica Chimica Acta**, v. 568, n. 1, p. 119-125, 2006. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/journal/analytica-chimica-acta/vol/568/issue/1>. Acesso em: 12 ago. 2019.

GIANOTTI, Valentina; ANTONIOLI, Diego; SPARNACCI, Katia; LAUS, Michele; CASSINO, Claudio; MARSANO, Francesco; SEGUINI, Gabriele; PEREGO, Michele. **TGA-GC-MS quantitative analysis of phosphorus-end capped functional polymers in bulk and ultrathin films.** J. Anal. Appl. Pyrol. v, 128, p. 238- 245, 2017. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0165237017303091>. Acesso em: 20 out. 2019.

GIVENS, Edward J.; NEIVA, Gisele D. D. S.; YAMAN, Peter; JOSEPH, M. S. **Marginal Adaptation and Color Stability of Four Provisional Materials.** Journal of Prosthodontics, v. 17, n. 2, p. 97-101, 2007.

GODIYA, B. Chirag; CHENG, Xiao; LI, Dawei; CHEN, Zhan; LU, Xiaolin. **Carboxymethyl cellulose/polyacrylamide composite hydrogel for cascaded treatment/reuse of heavy metal ions in wastewater.** J. Hazard. Mater. v. 364, n. 2, p. 28–38, 2019. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0304389418308707>. Acesso em: 10 set. 2019.

GOIATO, Marcelo Coelho; NÓBREGA, Adhara Smith; DOS SANTOS, Daniela Micheline; ANDREOTTI, Agda Marobo; MORENO, Amália. **Effect of different solutions on color stability of acrylic resin based dentures.** Brazil Oral Research, São Paulo, v. 28, n. 1, p. 1-7, 2014. Disponível em: http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S1806-83242014000100216. Acesso em: 25 jul. 2019.

GOULART, D. S. **Aplicações das Técnicas De Cromatografia no Diagnóstico Toxicológico.** UNIVERSIDADE FEDERAL DE GOIÁS, Escola de Veterinária e Zootecnia, Programa de Pós Graduação em Ciência Animal. Goiânia, 2012.

GOZUM, N.; UNAL, E. Safgonul; RANA, Altan-Yaycioglu; GUCUKOGLU, A.; OZGUN, C. **Visual performance of acrylic and PMMA intraocular lenses.** Eye. Lond, v. 17, n. 2, p. 238-242, 2003. Disponível em: <https://www.nature.com/articles/6700290>. Acesso em: 25 set. 2019.

GRAFIT, A.; MULLER, D.; KIMCHI, S.; AVISSAR, Y. Y. **Development of a solid-phase microextraction (SPME) fiber protector and its application in flammable liquid residues analysis.** Forens. Sci. Int. v. 292, n. 9, p. 138-147, 2018. Disponível em: <https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/30312944>. Acesso em: 20 set. 2019.

GRAUSE, Guido; PREDEL, Martin; KAMINSKY, Walter. **Monomer recovery from aluminium hydroxide high filled poly(methyl methacrylate) in a fluidized bed reactor.** J. Anal. Appl. Pyrolysis, v. 75, p. 236- 239, 2006.

- GUEDES, R. E.R. E., LUNA A. S., TORRES A. R. LUNA A. S., TORRES A. R. **Operating parameters for bio--oil production in oil production in biomass pyrolysis: A review.** Journal of Analytical and Applied Pyrolysis Journal of Analytical and Applied Pyrolysis. v. 129, 134129, 134—149, 149, 2018.
- GUJJARI, A.; BHATNAGAR, V.; BASAVARAJU, R. **Color stability and flexural strength of poly (methyl methacrylate) and bis-acrylic composite based provisional crown and bridge auto-polymerizing resins exposed to beverages and food dye: An in vitro study.** Indian Journal of Dental Research, Ahmedabad, v. 24, n. 2, p.172- 177, 2003.
- HAMAD, Kotiba; KASEEM, Mosab; DERI, Fawaz. **Recycling of waste from polymer materials: An overview of the recente Works. Polymer Degradation and Stability.** v. 98, n. 12, p. 2801-2812, 2013. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0141391013003133>. Acesso em: 15 nov. 2019.
- HASELTON, D. R.; DIAZ-ARNOLD, A. M.; VARGAS, M. A. **Flexural strength of provisional crown and fixed partial denture resins.** The Journal of prosthetic dentistry, St. Louis, v. 87, n.2, p. 225-228, 2002.
- HILSDORF, J. W.; de BARROS, N. D.; TASSINARI, C. A.; COSTA, I. **Química Tecnológica.** São Paulo: Cengage Learning, 2010.
- HIRATA, Toshimi; KASHIWAGI, Takashi; BROWN, James E. **Thermal and Oxidative Degradation of Poly(methyl methacrylate): Weight Loss.** Macromolecules, v. 18, n. 7, p. 1410-1418, 1985.
- HOLLAND, B. J.; HAY, J. N. **The kinetics and mechanisms of the thermal degradation of poly(methyl methacrylate) studied by thermal analysis-Fourier transform infrared spectroscopy.** Polymer, v. 42, n. 11, p. 4825–4835, 2001. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S003238610000923X>. Acesso em: 14 set. 2019.
- HU, Yu-Hsiang; CHEN, Chuh-Yung. **The effect of end groups on the thermal degradation of poly(methyl methacrylate).** Polymer Degradation and Stability, v. 82, n. 1, p. 81–88, 2003. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0141391003001654>. Acesso em: 12 jul. 2019.
- INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARDIZATION (ISO). Specification 1567. Dentistry – Denture base polymers, 3^a ed. Switzerland, 1999.
- JODY, B. J.; DANIELS, E. J.; DURANCEAU, C. M.; POMYKALA Jr., J. A.; SPANGENBERGER, J. S. **End-of-Life Vehicle Recycling: State of the Art of Resource Recovery from Shredder Residue.** Argonne National Laboratory, Energy Systems Division. Oak Ridge, TN: U.S. Department of Energy, 2008.
- JÚNIOR, J. G. F. dos S. **Otimização do processo de obtenção do cimento ósseo à base de PMMA.** 2007. 127 f. Dissertação (Mestrado em Ciências em Engenharia Química),

Coordenação de Programas de Pós Graduação (COPE), Universidade Federal do Rio de Janeiro. Rio de Janeiro, 2007.

- KAHLOW, S. Pirólise de polipropileno pós-consumo visando a obtenção de novos produtos.** 2007. 115 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais), Departamento de Pesquisa e Pós-Graduação em Engenharia Mecânica e de Materiais, Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Curitiba, 2007.
- KAHN, H. Microscopia eletrônica de varredura e microanálise química.** São Paulo: PMI / EPUSP, 2004.
- KAMINSKY, W.; EGER, C. Pyrolysis of filled PMMA for monomer recovery.** Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, v. 58-59, p. 781-787, 2001.
- KAMINSKY, W.; FRANCK, J. Monomer recovery by pyrolysis of poly(methyl methacrylate)(PMMA).** Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, v. 19, n. 1, p. 311-318, 1991.
- KAMINSKY, W.; PREDEL, M., SADIKI, A. Feedstock recycling of polymers by pyrolysis in a fluidized bed.** Polymer Degradation and Stability, v. 85, n. 3, p. 1045-1050, 2004.
- KAMONKHANTIKUL, K.; ARKSORNNUKIT, M.; TAKAHASHI, H. Antifungal, optical, and mechanical properties of polymethylmethacrylate material incorporated with silanized zinc oxide nanoparticles.** International Journal of Nanomedicine, Auckland, v. 12, p. 2353-2360, 2017.
- KANG, Bo-Sung; KIM, Sang Guk; KIM, Joo-Sik. Thermal degradation of poly(methyl methacrylate) polymers: Kinetics and recovery of monomers using a fluidized bed reactor.** J. Anal. Appl. Pyrolysis. v. 81, n. 1, p. 7-13, 2008. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S016523700700112X>. Acesso em: 10 jun. 2019.
- KLOSS, Julina; BUGAY, Caroline; AKCELRUD, Leni; ZAWADZKI, Sônia Faria. Correlação entre Propriedades Mecânicas e Parâmetros Estruturais de Poliuretanos à Base de Poli(ε-caprolactona).** Polím. Ciên. e Tecn., v. 15, n. 1, p. 1-5, 2005. Disponível em: https://www.researchgate.net/publication/239272261_Correlacao_entre_propriedades_mecanicas_e_parametros_estruturais_de_poliuretanos_a_base_de_poliepsilon-caprolactona. Acesso em: 12 nov. 2019.
- LHAMAS, Dyenny Ellen Lima. ESTUDO DO PROCESSO DE CRAQUEAMENTO TERMOCATALÍTICO DO ÓLEO DE PALMA (*Elaeis guineensis*) E DO ÓLEO DE BURITI (*Mauritia flexuosa L.*) PARA PRODUÇÃO DE BIOCOMBUSTÍVEL.** 2013. 197f. Tese (Doutorado) – Universidade Federal do Pará. Instituto de Tecnologia. Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Recursos Naturais da Amazônia, 2013.
- LOPEZ, Gartzzen; ARTETXE, Maite; AMUTIO, Maider; ELORDI, Gorka; AGUADO, Roberto; OLAZAR, Martin; BILBAO, Javier. Recycling poly-(methyl methacrylate) by pyrolysis in a conical spouted bed reactor.** Chemical Engineering and Processing, v. 49, n. 10, p. 1089–1094, 2010.

- LUCAS, Elizabete F.; SOARES, Bluma G.; MONTEIRO, Elizabete E.C. **Caracterização de Polímeros: Determinação de Peso Molecular e Análise Térmica**. E-papers. Rio de Janeiro, 2001.
- MACHADO, F.; LIMA, E. L.; PINTO, J. C. **Uma revisão sobre os processos de polimerização em suspensão**. *Polimeros: Ciência e Tecnologia*, v. 17, n. 2, p. 166–179, 2007.
- MARQUES, L.O que são polímeros e porque são interessantes? Universidade de Évora, Departamento e Centro de Química (2009).
- MANO, E. B.; MENDES, L. C. **Introdução a Polímeros**, 2ª ed., Editora Edgard Blücher LTDA, São Paulo, 1999.
- MELLO, P. C. **Avaliação da resistência à abrasão, microdureza superficial e estabilidade de cor de dentes artificiais de resina acrílica**. 2007. 109 f. Dissertação (Mestrado em Odontologia), Faculdade de Odontologia de Ribeirão Preto, Universidade de São Paulo. Ribeirão Preto, 2007.
- MIKAI, M.; KOIKE, M.; FUJI, H. **Quantitative analysis of allergenic ingredients in eluate extracted from used denture base resin**. *Journal of Rehabilitation*. v. 33, n. 1, p. 216-220, 2006.
- MINAMOTO, K. **Allergic contact dermatitis from two-component acrylic resin in a manicurist and a dental hygienist**. *Journal of Occupational Health, Tokyo*, v. 56, n. 3, p.229-234, 2014.
- MORAIS, F. A. I.; MELLO, B. A.; SOUZA, I. A.; PONZI, E. A. C.; REVOREDO, G. A. **Polímeros a base de metil metacrilato. Importância em odontologia**. *International Journal of Dentistry, Recife*, v. 6, n. 2, p. 63-66, 2007.
- MOTA, Silvio Alex Pereira da. **Estudo da Obtenção de Biocombustíveis a Partir do Processo de Craqueamento em Diferentes Escalas de Produção**. 2013. 120f. Tese (Doutorado) – Universidade Federal do Pará. Instituto de Tecnologia. Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Recursos Naturais da Amazônia, 2013.
- MOTA, S. A. P.; MANCIO, A. A.; LHAMAS, D. E. L.; DE ABREU, D. H.; DA SILVA, M. S.; DOS SANTOS, W. G.; DE CASTRO, D. A. R.; DE OLIVEIRA, R. M.; ARAÚJO, M. E.; BORGES, L. E. P.; MACHADO, N. T. **Production of green diesel by thermal catalytic cracking of crude palm oil (*Elaeis guineensis* Jacq) in a pilot plant**. *J. Anal. Appl. Pyrolysis*. v. 110, n. 11, p. 1-11, 2014. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0165237014001521?via%3Dihub>. Acesso em: 15 nov. 2019.
- MOTAUNG, Tshwafo Elias; LUYT, Adriaan Stephanus; BONDIOLI, Federica; MESSORI, Massimo; SALADINO, Maria Luisa; SPINELLA, Alberto; NASILLO, Giorgio; CAPONETTI, Eugenio. **PMMA-titania nanocomposites: Properties and thermal degradation behaviour**. *Polymer Degradation and Stability*, v. 97, n. 8, p. 1325-1333, 2012.

- MUMBACH, G. D. **Avaliação Do Processo De Recuperação De Resíduos Poliméricos Provenientes Da Reciclagem Pós-Consumo De Celulose E Papel**. 2017. 92 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química), Programa de Pós Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal de Santa Catarina. Florianópolis, 2017.
- NAMPOOTHIRI, P. K., GANDHI, M. N., KULKARNI, A. R. **Elucidating the stabilizing effect of oleic acid coated LaF₃: Nd³⁺ nanoparticle surface in the thermal degradation of PMMA nanocomposites**. *Mater. Chem. Phys.* v. 190, n. 3, p. 45-52, 2017.
- NETO, A. J. S.; SIQUEIRA, M. E. P. B. De. **Análise de praguicidas organofosforados em água por extração em fase sólida (SPE) utilizando discos c18 e Cromatografia em Fase Gasosa: Avaliação da contaminação do reservatório de Furnas (MG-Brasil)**. *Quim. Nova*, Vol. 28, No. 5, 747-750, 2005.
- NEYVA, A. C. **Caracterização de Materiais por Espectroscopia, Difração**. São Paulo: PQI / EPUSP, 2004. Apostila da disciplina de pós-graduação do Departamento de Engenharia Química PQI.
- NEWBOROUGH, M.; HIGHGATE, D.; VAUGHAN, P. **Thermal depolymerization of scrap polymers**. *Applied Thermal Engineering*, v. 22, p. 1875–1883, 2002. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1359431102001151?via%3Dihub>. Acesso em: 25 set. 2019.
- NOGUEIRA, A. F., LONGO, C., DE PAOLI, M. A. **Polymers in dye sensitized solar cells: overview and perspectives**. *Coord. Chem. Rev.*, v. 248, p. 1455-1468, 2004.
- ODIAN, G. **Principles of polymerization**. Fourth Edi ed. [S.l.]: John Wiley & Sons, 2004. Disponível em: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/0168365992901084>. Acesso em: 10 ago. 2019.
- OLAZAR, Javier Bilbao. **Recycling poly(methyl methacrylate) by pyrolysis in a conical spouted bed reactor**. *Chemical Engineering and Processing*, v. 49, n. 1, p. 1089-1094, 2010.
- OLIVEIRA, M. C. B. R. **Gestão de Resíduos Plásticos pós-consumo: perspectivas para a reciclagem no Brasil**. 2012. 91 f. Dissertação (Mestrado em Ciências em Planejamento Energético), Coordenação de Pós Graduação e Pesquisa de Engenharia (COPE), Universidade Federal do Rio de Janeiro (UFRJ). Rio de Janeiro, 2012. Disponível em: http://www.ppe.ufrj.br/pppe/production/tesis/maria_deoliveira.pdf. Acesso em: 06 set. 2019.
- OSSWALD, Tim A.; BAUR, Erwin; KARL Oberbach; SCHMACHTENBERG, Ernst. **International Plastics Handbook**. Hanser. 4ª ed. Hanser Gardner Pubns, 2006. Disponível em: <https://www.hanser-elibrary.com/doi/pdf/10.3139/9783446407923.fm>. Acesso em: 08 out. 2019.

- OWUSU, P. A.; BANADDA, N.; ZZIWA, A.; SEAY, J.; KIGGUNDU, N. **Reverse engineering of plastic waste into useful fuel products**. *J. Anal. Appl. Pyrol.* v. 130, n. 3, p. 285–293, 2018. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0165237017308628>. Acesso em: 14 jul. 2019.
- OZLEM, Suriye; ASLAN-GÜREL, Evren; ROSSI, Rene M.; HACALOGLU, Jale. **Thermal degradation of poly(isobornyl acrylate) and its copolymer with poly(methyl methacrylate) via pyrolysis mass spectrometry**. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, v. 100, n. 1, p. 17- 25, 2013. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0165237012002161>. Acesso em: 20 set. 2019.
- OZLEM-GUNDOGDU, Suriye; GUREL, Evren Aslan; HACALOGLU, Jale. **Pyrolysis of poly(methyl methacrylate) copolymers**. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. v. 113, n. 5, p. 529–538, 2015. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S016523701500100X?via%3Dihub>. Acesso em: 15 nov. 2019.
- ÖZSIN, Gamzenur; PÜTÜN, Ayse Eren. **Kinetics and evolved gas analysis for pyrolysis of food processing wastes using TGA/MS/FT-IR**. *Waste Manag.* v. 64, p. 315-326, 2017.
- PANDA, A. K.; SINGH, R. K.; MISHRA, D. K. **Thermolysis of waste plastics to liquid fuel. A suitable method for plastic waste management and manufacture of value added products-A world prospective**. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 14, n. 1, p. 233–248, 2010.
- PARADELA, Filipe; PINTO, Filomeno; Gulyurtlu, I.; CABRITA, I.; LAPA, Nuno, OLIVEIRA, J. F. Santos. **Effect Of Experimental Conditions On Pyrolysis Of Plastics Mixed With Forestry Biomass**. *Chemical Engineering Transactions*, v. 12, n. 1, p. 453–458, 2007. Disponível em: <http://folk.ntnu.no/skoge/prost/proceedings/icheap8-pres07/pres07webpapers/20%20Paradela.pdf>. Acesso em: ago. 2019.
- PEIXOTO, Luciana S. **Produção de partículas esféricas de PVA/PVAc com morfologia casca-núcleo para uso em embolização vascular**. 2007. 56f. Dissertação (Mestrado COPPE/UFRJ), Rio de Janeiro, RJ, Brasil, 2007.
- PEMBERTON, Mark A.; LOHMANN, Barbara S. **Risk Assessment of residual monomer migrating from acrylic polymers and causing allergic contact dermatitis during normal handling and use**. *Regulatory Toxicology and Pharmacology*, Amsterdam, v. 69, n. 3, p.467-475, 2014. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0273230014000956>. Acesso em: 05 ago. 2019.
- PEREIRA, Joana P. C.; VAN DER WIELEN, Luuk A. M.; STRAATHOF, A. J. J. **Perspectives for the microbial production of methyl propionate integrated with product recovery**. *Bioresour. Technol.* v. 256, n. 5, p. 187- 194, 2018. Disponível em:

<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0960852418301408>. Acesso em: 14 ago. 2019.

- PERGORARO, L.F. et al. **Prótese Fixa: bases para o planejamento e reabilitação oral**. 2. ed. São Paulo: Artes Médicas, 2013.
- PETERSON, Jeffery D.; VYAZOVKIN, Sergey; WIGHT, Charles A. **Kinetic Study of Stabilizing Effect of Oxygen on Thermal Degradation of Poly(methyl methacrylate)**. *J. Phys. Chem. B*, v. 103, n. 38, p. 8087-8092, 1999. Disponível em: <https://pubs.acs.org/doi/pdf/10.1021/jp991582d>. Acesso em: 28 ago. 2019.
- PICO, Joana; MARTÍNEZ, Mario M.; BERNAL, José; GÓMEZ, Manuel. **Evolution of volatile compounds in gluten-free bread: from dough to crumb**. *Food Chem.* v. 227, p. 179–186, 2017.
- PINTO, J., MAGRINI, A., MELO, C., et al. **Impactos ambientais causados pelos plásticos - Uma discussão abrangente sobre os mitos e os dados científicos**. 2 ed. Rio de Janeiro, E-papers, 2012.
- PLASTICS – THE FACTS, 2017. **An analysis of European plastics production, demand and waste data**. 44 pages. Disponível em: https://www.plasticseurope.org/application/files/5715/1717/4180/Plastics_the_facts_2017_FINAL_for_website_one_page.pdf. Acesso em: 10 ago. 2019.
- POPESCU, Violet; VASILE, Cornelia; BREBU, Mihai; POPESCU, Liviu George; MOLDÁVIA, Marioara; PREJMEREAN, Cristina; STĂNULEȚ, Lucica; TRIȘCĂ-RUSU, Corneliu; COJOCARU, eIleana. **The characterization of recycled PMMA**. *Journal of Alloys and Compounds*, v. 483, n. 1-2, p. 432-436, 2009.
- QUEVEDO, Renata Tomaz. **Engenharia química**, 2 ed. Faculdades Anhanguera, 2016. Disponível em: <https://www.infoescola.com/quimica/engenharia-quimica-2/>.
- RAHIMI, Alireza; GARCÍA, Jeanette M. **Chemical recycling of waste plastics for new materials production**. *Nat. Rev. Chem.* v. 1, n. 7, p. 0046, 2017.
- RAMOS, J. C.; SOUTO-MAIOR R. S.; NAVARRO, M. **Highly luminescent and themally stable lanthanide coordination polymers designed**. *Polymer*, v. 47, p. 8091-8100, 2006.
- RAMOS, João Carlos. **Polimeros Quirais: polipirróis e politiofenos modificados com R(-) ou S -(+)-N-(3,5-Dinitrobezoi)- α -fenilglicina**. 2007. 96f. Tese (doutorado em química), Universidade Federal de Pernambuco, CCEN, 2007. Disponível em: <https://policom.ufsc.br/files/2014/07/tese.pdf>. Acesso em: 10 set. 2019.
- RÖCHOW, Eike Thomas; HÄUßLER, Liane; KORWITZ, Andreas, POSPIECH, Doris. **Thermal decomposition of phosphonate-containing methacrylatebased Copolymers**. *Polymer Degradation and Stability*. v. 152, n. 6, p. 235-243, 2018. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0141391018301460>. Acesso em: 15 nov. 2019.

- RODRIGUES, L. F.; RIBEIRO, H. J. S; SANTOS, M. C; CASTRO, D. A. R; GUERREIRO, L. H. H; MACHADO, N. T. **Depolimerização de pmma em escala de bancada a partir de resíduos de próteses dentárias**. 2014. 64f. monografia apresentada à Faculdade de Engenharia Química do Instituto de Tecnologia da Universidade Federal do Pará, Universidade Federal Do Pará. Belém, 2019. Disponível em: <http://pdf.blucher.com.br.s3-sa-east-1.amazonaws.com/chemicalengineeringproceedings/cobeq2018/CO.112.pdf>. Acesso em: 14 out. 2019.
- SAIOTE, R. **Estudo da pirólise catalítica de resíduos plásticos**. 2012. 141 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia da Energia e do Ambiente), Faculdade de Ciências, Departamento de Engenharia Geográfica, Geofísica e Energia, Universidade de Lisboa. Lisboa, 2012.
- SANO, Yuki; KONISHI, Takahiro; SAWAMOTO, Mitsuo; OUCHI, Makoto. **Controlled radical depolymerization of chlorine-capped PMMA via reversible activation of the terminal group by ruthenium catalyst**. *European Polymer Journal*, v.120, n. 11, p.109181, 2019.
- SANTOS, M. C.; LOURENÇO, R. M.; ABREU, D. H. de.; PEREIRA, A. M.; CASTRO, D. A. R. de.; PEREIRA, M. S.; ALMEIDA, H. S.; MÂNCIO, A. A.; LHAMAS, D. E. L.; MOTA, S. P. A. da; SOUZA, J. A. da Silva; DIIH JUNIOR, S.; ARAÚJO, M. E.; BORGES, L. E. P.; MACHADO, N. T. **Gasoline-like hydrocarbons by catalytic cracking of soap phase residue of neutralization process of palm oil (Elaeis guineenses Jacq)**. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, v. 71, n. 2, p. 106-119, 2017.
- SCHEIRS, J.; KAMINSK, W. **Feedstock Recycling and Pyrolysis of Waste Plastics: Converting Waste Plastics into Diesel and 4 Other Fuels**. John Wiley & Sons, LTD, West Sussex, 2006.
- SEKINE, Y.; FUKUDA, K.; ADACHE, Y.; MATSUNO, Y. **CO2 reduction potentials by utilizing wast plastic in steel Works**. *The International Journal of Life Cycle Assessment*, v. 14, n. 2, p. 122-136, 2009. Disponível em: <https://link.springer.com/article/10.1007/s11367-008-0055-3>. Acesso em: 10 out. 2019.
- SERRANO, D. P.; AGUADO, J.; ESCOLA, J. M.; GARAGORRI, E. **Conversion of low densit polyethylene into petrochemical feedstocks using a continuous screw kiln reactor**. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, v. 58-59, n. 4, p. 789-801, 2001. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0165237000001534>. Acesso em: 14 out. 2019.
- SHARMA, P.; GARB, S.; KAIRA, N. M. **Effect of Denture Cleansers on Surface Roughness and Flexural Strength of Heat Cure Denture Base Resin-An In vitro Study**. *Journal of Clinical and Diagnostic Research*, v.11, n.8, p. ZC94-ZC97, 2017. Disponível em: https://jcdr.net/article_fulltext.asp?issn=0973-709x&year=2017&volume=11&issue=8&page=ZC94&issn=0973-709x&id=10483. Acesso em: 17 set. 2019.

- SILVA, L. G. DA. **Síntese e avaliação de partículas de vidro boro-alumínio-silicato obtidas por pirólise do aerosol gerado por ultrassom para emprego em resinas odontológicas fotocuráveis.** 2017. 115f. Tese de Doutorado. Programa de Pós-Graduação em Materiais para Engenharia, Universidade Federal de Itajubá. Itajubá, 2017.
- SMOLDERS, K.; BAEYENS, J. **Thermal degradation of PMMA in fluidised beds.** Waste Management, v. 24, n. 8, p. 849–857, 2004.
- SPASOJEVIC, Pavle; ZRILIC, Milorad; PANIC, Vesna; STAMENKOVIC, Dragoslav; SESLIJA, Sanja; VELICKOVIC, Sava. **The Mechanical Properties of a Poly(methyl methacrylate) Denture Base Material Modified with Dimethyl Itaconate and Di-n-butyl Itaconate.** International Journal of Polymer Science. v. 2015, n. 5, p. 9, 2015 pages. Disponível em: <https://www.hindawi.com/journals/ijps/2015/561012/>. Acesso em: 14 out. 2019.
- SPINACÉ, M. A. DA S.; PAOLI, M. A. DE. a Tecnologia Da Reciclagem De Polímeros. **Química Nova**, v. 28, n. 1, p. 65-72, 2005.
- STRAIOTO, Fabiana Gouveia; RICOMINI FILHO, Antônia Pedro; FERNANDES NETO, Alfredo Júlio; DEL BEL CURY, Altair Antoninha. **Polytetrafluorethylene added to acrylic resins: mechanical properties.** Braz Dent J. v. 21, n. 1. P. 55- 59, 2010. Disponível em: <http://www.scielo.br/pdf/bdj/v21n1/a09v21n1.pdf>. Acesso em: 25 ago. 2019.
- SUZUKI, C. K.; GUSKEN, E.; MERCADO, A. C.; FUJIWARA, E.; ONO, E. **Optical sensing system for liquid fuels.** Protocolo OMPI, PTC/BR2008/000231, 2008.
- SZABO, Eniko; OLAH, Marton; RONKAY, Ferenc; MISKOLCZI, Norbert; BLAZSO, Marianne. **Characterization of the liquid product recovered through pyrolysis of PMMA- ABS waste.** Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, v. 92, n. 1, p. 19- 24, 2011.
- TEIXEIRA, Karla Nunes. **Avaliação do grau de infiltração entre dentes acrílicos submetidos a diferentes tratamentos superficiais e a base acrílica de próteses: estudo in vitro.** 2012. 76f. Dissertação (Mestrado) – Programa de Pós-Graduação em Odontologia, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2012. Disponível em: <https://repositorio.ufsc.br/bitstream/handle/123456789/96408/310456.pdf?sequence=1&isAllowed=y>. Acesso em: 14 ago. 2019.
- TORRES, N. V.; **Métodos cromatográficos aplicados a indústria Farmacêutica.** Disponível em: http://www.ebah.com.br/content/ABAA_Agb7cAG/artigo. Acesso em 10 de janeiro de 2020
- VAUTHIER, C.; BOUCHEMAL, K. **Methods for the Preparation and Manufacture of Polymeric Nanoparticles.** Pharmaceutical Research, v. 26, n. 5, p. 1025–1058, 2009.
- WANG, Shuang; UZOEJINWA, Benjamin Bernard; ABOMOHRRA, Abd El-Fatah; WANG, Qian; HE, Zhixia; FENG, Yongqiang; ZHANG, Bo; HUIE, Chi- Wai. **Characterization and pyrolysis behavior of the green microalgae Micractinium**

conductrix grown in lab-scale tubular photobioreactor using Py-GC/MS and TGA/MS. *J. Anal. Appl. Pyrol.* v. 135, p. 340–349, 2018.

WONG, H.-W., KRUSE, T. M., WOO, O. S., BROADBELT, L. J. **Tertiary resource recovery from waste polymers via pyrolysis: polypropylene.** *Argonne National Laboratory.* v. 2, n. 3, 2006.

ZENG, W. R.; LI, S. F.; CHOW, W. K. **Review on Chemical Reactions of Burning Poly(methyl methacrylate) PMMA.** *Journal of Fire Sciences,* v. 20, n. 1, p. 401-433, 2002. Disponível em:
<https://journals.sagepub.com/doi/abs/10.1177/0734904102020005482>. Acesso em: 20 set. 2019.

ZHAO, Y. B.; LV, X. D.; NI, H. G. **Solvent-based separation and recycling of waste plastics: a review.** *Chemosphere.* v. 209, p. 707-720, 2018.

ANEXO I**PROCESS ANALYSIS OF PMMA-BASED DENTAL RESINS SCRAPS DEPOLIMERIZATION: OPTIMIZATION OF REACTION TIME AND TEMPERATURE****Authors**

Paulo Bisi dos Santos Jr., Haroldo Jorge da Silva Ribeiro, Armando Costa Ferreira, Lucas Pinto Bernar, Fernanda Paula da Costa Assunção, Lia Martins Pereira, Douglas Alberto Rocha de Castro, Marcelo Costa Santo, Sergio Duvoisin Jr.; Luiz Eduardo Pizarro Borges and Nélio Teixeira Machado.

Journal: Energies

Impact Factor / Qualis capes: 3.004 (A1)

ISSN: 1996-1073

DOI: 10.20944/preprints202110.0097.v1

Status: Accepted: 15 December 2021.

Article

Process Analysis of PMMA-Based Dental Resins Scraps Depolymerization: Optimization of Reaction Time and Temperature

Paulo Bisi dos Santos Jr.¹, Haroldo Jorge da Silva Ribeiro¹, Armando Costa Ferreira¹, Lucas Pinto Bernar¹, Fernanda Paula da Costa Assunção², Lia Martins Pereira¹, Douglas Alberto Rocha de Castro¹, Marcelo Costa Santo¹, Sergio Duvoisin Jr.³; Luiz Eduardo Pizarro Borges⁴ and Nélio Teixeira Machado^{1,5*}

¹ Graduate Program of Natural Resources Engineering of Amazon, Rua Augusto Corrêa N° 1, Campus Profissional-UFPA, Belém 66075-110, Brazil; p.bisi@yahoo.com.br (P.B.d.S.Jr.); harold_lr@hotmail.com (H.J.d.S.R.); armandocostaferreira@hotmail.com (A.C.F.); lucas.bernar7@gmail.com (L.P.B.); liapereira@ufpa.br (L.M.P.); douglascastro87@hotmail.com (D.A.R.d.C.); marcelo.santos@ufpa.edu.br (M.C.S.)

² Graduate Program of Civil Engineering, Rua Augusto Corrêa N° 1, Campus Profissional-UFPA, Belém 66075-110, Brazil; fernanda.assuncao.itec@gmail.com (F.P.d.C.A.)

³ Faculty of Chemical Engineering-UEA, Avenida Darcy Vargas N°. 1200, Manaus 69050-020, Brazil; sjunior@uea.edu.br (S.D.Jr.)

⁴ Laboratory of Catalyst Preparation and Catalytic Cracking, Section of Chemical Engineering-IME, Praça General Tibúrcio N°. 80, Rio de Janeiro 22290-270, Brazil; luiz@ime.br (L.E.P.B.)

⁵ Faculty of Sanitary and Environmental Engineering, Rua Corrêa N° 1, Campus Profissional-UFPA, Belém 66075-900, Brazil;

* Correspondence: machado@ufpa.br; Tel.: +55-91-984-620-325

Abstract: In this work, the cross-linked PMMA-based dental resins scraps were submitted to pyrolysis to recover MMA (Methylmethacrylate). The thermal degradation of cross-linked PMMA-based dental resins scraps was analyzed by TG/DTG to guide the operating conditions in pilot scale. The pyrolysis experiments carried out in a reactor of 143L, at 345, 405, and 420°C, 1.0 atmosphere. The reaction liquid products obtained at 345°C, physicochemical characterized for density, kinematic viscosity, and refractive index. The chemical composition of liquid products obtained at 345°C, 30, 40, 50, 60, 70, 80, and 110 minutes, at 405°C, 50, 70, and 130 minutes, and at 420°C, 40, 50, 80, 100, 110, and 130 minutes determined by GC-MS. The experiments show that liquid phase yields were 55.50%, 48.73%, and 48.20% (wt.), at 345, 405, and 420°C, respectively, showing a smooth sigmoid behavior, decreasing with increasing temperature, while that of gas phase were 31.69%, 36.60%, and 40.13% (wt.), respectively, increasing with temperature. The liquid products density, kinematic viscosity, and refractive index obtained at 30, 40, 50, 60, 70, 80, and 110 minutes, varied between 0.9227

and 0.9380 g/mL, 0.566 and 0.588 mm²/s, and 1.401 and 1.414, respectively, showing percentage de-

viations between 0.74 and 2.36%, 7.40 and 10.86%, and 0.00 and 0.92%, respectively, compared to standard values for density, kinematic viscosity, and refractive index of pure MMA at 20 °C. The GC-MS identified in the reaction liquid products at 345, 405, and 420°C, 1.0 atm, esters of carboxylic acids, alcohols, ketones, and aromatics, showing concentrations of MMA between 83.454 and 98.975% (area.). For all the depolymerization experiments, the concentrations of MMA in the liquid phase, between 30 and 80 minutes, reach purities above 98% (area.), decreasing drastically with increasing reaction time after 100 minutes, thus making it possible to depolymerize the cross-linked PMMA-based dental resins scraps by pyrolysis to recover MMA. *The optimum operating conditions to achieve high MMA concentrations, as well as elevated yields of liquid reaction products were 345 °C and 80 minutes.*

Keywords: PMMA; Pyrolysis; Plastics Wastes; Depolymerization; Distillation; Recovery of Methylmethacrylate.

© 2021 by the author(s). Distributed under a [Creative Commons CC BY](https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/) license.

1. Introduction

Polymethyl methacrylate (PMMA) is an acrylic polymer (ester of acrylic acid) with superior properties and/or characteristics including high ultraviolet (UV) resistance, high light transmission, optically transparency, good stability, high gloss and hardness (greatest surface hardness among all the thermoplastics), good abrasion resistance, good rigidity, low-medium density (1.17-1.20 g/cm³), among others [1]. PMMA is one of the most important industrial polymeric materials, widely used in the automobile, construction, furniture, electronics, optical media, mobile communication, cosmetics, medical/dentistry, and until toys industries [1-4]s porous carbonaceous material with reactive, functionalized/aromatic surfaces [1].

PMMA is compatible with human tissue making it an important material for transplants and prosthetics, especially in the field of ophthalmology because of its transparent properties, bio-compatibility, non-toxicity, and absence of tissue irritation (e.g. intraocular lens) [3], as well as in the field of deontology/dentistry because of its good biocompatibility, non-toxicity, color and mechanical stability, non-permeability to body fluids, good aesthetic appearance, absence of taste, odor, and tissue irritation, and particularly teeth adhesion (e.g. bone cement, dental resins, etc.) [4].

World production of PMMA is expected to reach 2.85x10⁶ tons by 2020, growing at a compound annual growth rate of 6.1% from 2013 to 2020 [5], and as an environmentally-friendly polymer, PMMA is a recyclable material [5-8]. Over the years, plastics wastes were commonly dumped in a landfill or incinerated for energy recovery [8]. However, in the last decades, the global plastics production increased from 10⁸ tons in 1989 to 3.35x10⁸ tons in 2016 [9], resulting in increased waste streams [8-9]. In 2016, only in Europe, 27.1x10⁶ tons of plastic waste were collected, being 31.1% recycled, 41.6% incinerated, and 27.3% land filled [9], posing one of the greatest challenges for disposal and recycling of plastic wastes [8].

Most polymers can be pyrolyzed into hydrocarbons (olefins, aromatic and aliphatic compounds) [6]. However, by pyrolysis of polymethyl methacrylate and polystyrene, the main reaction liquid products are their precursor monomers methyl methacrylate (MMA) and styrene [6-8]. In this context, pyrolysis, one of the most promising process to convert organic polymers of high molecular weight (macromolecules) into smaller fragments [7], has proven to be an alternative means for depolymerization of polymethyl methacrylate (PMMA) into methyl methacrylate (MMA) [6-8], and the literature reports several studies on the subject [6-8, 10-49].

The thermal decomposition of PMMA is a heterogeneous reaction since PMMA is a solid while a gaseous product is formed [12]. By pyrolysis of PMMA, the reaction products include a gas (non-condensable), a liquid (condensable), and a solid phase [6-8, 10-17, 34-35], and until a H₂O phase has been reported [7, 11, 35], probably due to dehydration reactions [18].

The reaction liquid products composed mainly of MMA [6-8, 11-17, 34-35], as well as small concentrations of methyl esters of carboxylic acids (acrylic, propanoic, propionic, isobutyric, and benzoic acids) [7, 11-17, 35], ethyl and butyl esters of carboxylic acids (acrylic acid) [14-15], hydrocarbons (pentene, 2-pentene, cyclopentene, toluene, benzene, propyl benzene, ethyl benzene, etc.) [7, 11-16, 35], alcohols (methanol) [7-8, 11-12, 35], diesters of carboxylic acids (ethylene glycol dimethacrylate) [17], phthalates (phthalic anhydride, dibutylphthalate) [34], ketones (dimethyl cyclopentenone) [35], carboxylic acids (methacrylic acid), among other chemical functions [7, 11-16].

Most studies on the pyrolysis of PMMA have been focused on the reaction mechanism and reaction kinetics by thermo-gravimetric (TG, DTG) [19-24, 26-28, 39, 41, 43-44, 47-48], thermo-gravimetric-Fourier transform infrared spectroscopy (TG/TGA-FTIR) [25-26, 29, 40, 42], differential scanning calorimetry (DSC) [28, 38, 41], differential mass-spectrometric thermal analysis (DMSTA) [43], micro scale combustion calorimetry (MCC) [43, 47], pyrolysis mass spectrometry (DP-MS) [30-31], and flash pyrolysis/analytical pyrolysis (Py-GC/MS) [16, 43, 49]. The progress on reaction mechanism by thermochemical recycling of PMMA described on the excellent review of Moens *et. al.* [50].

PMMA depolymerization performed in fluidized bed reactors [6-8, 11-13, 32, 35, 37], fixed bed reactors [14, 34, 45-46], conical spouted bed reactors [15], and stirred tank batch reactors [16-17], and recently Moens *et. al.* [50] described the progress on reactor technologies for thermal recycling of PMMA [50]. The thermal degradation experiments carried out in micro scale [16, 19-32], bench scale [12, 14, 17], laboratory [8, 11, 13, 15-17, 34-35], and only a few in pilot and/or technical scale [7, 11, 37, 45-46].

Besides the mode of operation of PMMA thermal degradation (fluidized bed reactors, fixed bed reactors, conical spouted bed reactors, and stirred tank batch reactors) [6-8, 11-17, 32, 34-35, 37, 40, 45-46], other factors that affect the chemical composition and yield of reaction liquid products are the characteristics of raw material (pure, filled, and scrap PMMA), reaction temperature, residence time, reaction time, gas flow rate, and the process scale [7-8, 11, 17, 35].

The advantages of thermal degradation of PMMA by pyrolysis include the reduction in the volume of produced gases (non-condensable) [6], the possibility to use low quality PMMA-based materials [6-8, 11, 16-17, 35], and the fact that reaction liquid products are composed mainly of MMA [6-8, 11, 13-17, 34-35, 46]. In addition, the reaction liquid products can be easily purified by distillation to produce high concentrated and/or pure MMA [6-7, 17, 46].

The drawbacks of thermal degradation of PMMA by pyrolysis remains on the fact that PMMA has poor thermal conductivity, degradation of polymeric macromolecules requires considerable amounts of energy, the residence time of monomer vapors in the reactor must be minimized to reduce the formation of degradation products [6-7]. In addition, if high yields are desired, one needs to operate the reactor as a gas-solid fluidized bed, and the operation of gas-solid fluidized reactors with high solid and gas flow rates is complex [35].

In this context, studies analyzed the influence of process parameters on thermal degradation of PMMA by pyrolysis to maximize both the liquid reaction products and the concentration of MMA within the liquid phase [7-8, 11, 17, 35]. The liquid reaction products with relative high concentrations of MMA can be submitted to filtration, as well as decantation, if a H₂O phase is present [7, 11], followed by distillation to obtain pure MMA [17].

Despite some studies focusing the process analysis of PMMA thermal degradation in laboratory, bench, and micro-scale [8, 11-17, 34-35], and pilot or technical scale [6-8, 11, 37, 45-46], *until the moment, no systematic study has investigated the influence of reaction time on the behavior of MMA concentration profile, side reaction products concentrations, and the cumulative mass of reaction liquid products by PMMA depolymerization in pilot scale.* Thermal degradation studies of cross-linked PMMA in semi-pilot and technical scale [16, 37, 46], summarized as follows.

Sasaki and Tsuji [37], investigated the pyrolysis of PMMA to recover MMA using a fluidized bed reactor ($\varphi_{id} = 0.35$ m, $H = 1.5$ m, $V_{Reactor} = 144.31$ L), containing a second fluidized bed reactor used as separator ($\varphi_{id} = 0.90$ m, $H = 2.0$ m, $V_{Separator} = 1272.34$ L), in pilot scale. The experiments carried out at 400°C, using homo PMMA with 5.0 mm diameter, at a mass flow rate of 0.004 kg/s, sand with average size of 0.3 mm was used as heating media, at a mass flow rate of 0.04 kg/s, minimum gas fluidization specific velocity of 5.0 cm/s, and mean sand residence times of $2.1 \cdot 10^3$ s, entering in fluidized bed reactor at 580°C. The yield of reaction liquid products was 95.0% (wt.), with an MMA concentration of 95.0% (area.). The MMA within the liquid phase was purified by distillation, reaching concentrations of 99.8% (area.).

Kaminsky and Frank [7], investigated the pyrolysis of PMMA to recover MMA using a fluidized bed reactor ($\varphi_{id} = 154$ mm, $H = 770$ mm, $V_{Reactor} = 14.34$ L) in laboratory scale. The experiments carried out at 450, 490, and 590°C, using pure PMMA pellets and waste PMMA, at a mass flow rate of 3000 g/h, gas flow of 3.0 m³/h, and residence times of gas between 0.8 to 1.2 seconds. For the experiments with pure PMMA pellets, the yields of liquid varied between 57.27 and 98.48% (wt.), showing a drastic decrease with temperature, while that of gaseous phase between 1.37 and 42.46% (wt.), showing a sharp increase

with temperature. The concentrations of MMA in the liquid phase decreases with temperature, ranging from 54.88 at 590°C to 98.48% (wt.) at 450°C. For the experiment with PMMA waste, the yield of liquid was 92.13% (wt.), with an MMA concentration of 90.99% (wt.). The chemical analysis identified side products including methyl isobutirate, methyl acrylate, among other, whose concentrations increases as the temperature raises.

Kaminsky [6], investigated the pyrolysis of PMMA to recover MMA using a fluidized bed reactor ($\varphi_{id} = 154$ mm, $H = 770$ mm, $V_{Reactor} = 14.34$ L) in laboratory scale. The experiments carried out at 450°C, using PMMA scraps, at a mass flow rate of 3000 g/h, gas flow of 3.9 m³/h, residence time of gas 3.2 seconds, and reaction time of 4.0 hours. The yield of liquid reaction products was 96.60% (wt.), while that of gaseous phase 1.25% (wt.), and 0.15% 147(wt.) residue (coke). The concentrations of MMA in the liquid phase achieved 97.20% (wt.).

Kaminsky *et al.* [8], investigated the pyrolysis of PMMA-ATH, containing 67.0% (wt.) Al₂(OH)₃ and 33.0% (wt.) MMA, and virgin PMMA to recover MMA using a fluidized bed reactor ($\varphi_{id} = 154$ mm, $H = 770$ mm, $V_{Reactor} = 14.34$ L) in laboratory scale. The experiments carried out at 450°C, at a mass flow rate of 3000 g/h, gas flow of 3.9 m³/h, residence times of gas 3.2 seconds, reaction time 4.0 hours, and filler(SiO₂)-PMMA(Feed) ratio of 0.75. For the experiments with PMMA-ATH, the yields of liquid products were 24.825% (wt.), while those of H₂O and gaseous phases were 24.40% (wt.) and 0.20% (wt.), respectively, and 50.575% (wt.) residue (coke), from witch 44.00% (wt.) Al₂O₃. The concentration of MMA in the liquid phase was 18.10% (wt.). The GC-MS analysis identified side products including methacrylic acid, methyl propionate, and isobutyric acid. For the experiments with virgin PMMA, the yield of liquid products was 98.02% (wt.), while that of gaseous phases was 1.98% (wt.) and 0.20% (wt.). The concentration of MMA in the liquid phase was 97.20% (wt.). The GC-MS analysis identified traces of side products including methacrylic acid, methyl propionate, isobutyric acid, and methanol.

Kaminsky and Eger [11], investigated the pyrolysis of filled PMMA, containing 62.0 and 71.0% (wt.) SiO₂ and 38.0 and 29.0% (wt.) MMA, respectively, and virgin PMMA pellets to recover MMA using a fluidized bed reactor ($\varphi_{id} = 154$ mm, $H = 770$ mm, $V_{Reactor} = 14.34$ L) in laboratory scale and in pilot scale. The experiments with filled PMMA carried out at 450°C in laboratory scale, at mass flow rates of 1.9 and 2.0 kg/h, gas flow rates of 3.9 and 5.2 m³/h, reaction times of 1.0 and 2.9 hours, and residence times of 1.0 and 1.2. The yields of liquid 168phase varied between 96.10 and 96.80% (wt.), relative to the content of organic phase of filled PMMA, while those of gas and solid phases varied between 2.00 and 2.60% (wt.) and 1.20 and 1.30% (wt.), respectively. The concentrations of MMA in the liquid phase varied between 86.60 and 90.50% (wt.) relative to the content of organic phase of filled PMMA. The experiments with virgin PMMA pellets carried out at 450 and 480°C in laboratory scale, at mass flow rates of 0.9 and 1.4 kg/h, gas flow rates of 3.4 and 7.9 m³/h, reaction times of 1.5 and 4.0 hours, and 174residence times of 0.8 and 1.3. The yields of liquid phase varied between 98.20 and 99.59% (wt.), decreasing with increasing temperature, while those of gas and solid phases between 0.4 and 1.4% (wt.) and 0.01 and 0.40% (wt.), respectively, increasing with increasing temperature. The concentrations of MMA in the liquid phase varied between 93.70 and 98.40% (wt.), decreasing with increasing temperature. The experiments with filled PMMA carried out at 450°C in pilot scale, at a mass flow rate of 34.0 kg/h, gas flow rates of 50.0 m³/h, reaction times of 11.5 hours, and residence times of 2.9. The yield of liquid phase was 97.20% (wt.), while those of gas and solid phases were 1.60 and 1.20% (wt.), respectively. The concentrations of MMA in the liquid phase was 83.50% (wt.) relative to the content of organic phase. The experiments with virgin PMMA pellets carried out at 450°C in pilot scale, at a mass flow rate of 16.0 kg/h, gas flow rates of 65.0 m³/h, reaction times of 37.0 hours, and residence times of 1.6. The yield of liquid phase was 99.40% (wt.), while those of gas and solid phases were 0.50 and 0.10% (wt.), respectively. The concentration of MMA in the liquid phase was 96.70% (wt.). For all the experiments, the chemical analysis identified side products including methyl isobutirate, methyl acrylate, methyl propionate, ethyl acrylate, methacrylic acid, and mimethylethylcyclohexene among others.

Smolders and Baeyens [12], investigated the thermal degradation of PMMA Poly(methyl methacrylate) using a fluidized bed in micro scale. The experiments carried out at temperatures between 325 and 525°C using 2.0 g of PMMA. The experimental results show that at low temperatures, the reaction is kinetically controlled, whereas at high temperatures, heat transfer restricted the reaction rate. The MMA-yield is mainly dependent on the residence time of the gas in the reactor and to a lesser extent on the operating temperature.

Kang *et. al.* [13], investigated the thermal degradation kinetics of virgin PMMA copolymer and PMMA waste using a fluidized bed reactor in laboratory scale. The experiments carried out at 440, 450, 460, 470, 480, and 500°C, using virgin PMMA and waste PMMA, at a mass flow rates between 190 and 310 g/h, residence times of gas average 0.5 seconds, and gas flow rate between 29 and 31 NL/min. For the experiments with virgin PMMA, the yields of liquid varied between 98.10 and 99.30% (wt.), showing a smooth decrease with temperature, while that of gaseous phase lies between 0.5 and 1.80% (wt.), showing an increase with temperature. The concentrations of MMA in the liquid phase decreases smoothly with temperature, ranging from 97.34 at 440°C to 96.30% (wt.) at 470°C. For the experiments with PMMA wastes, the yields of liquid varied between 96.80 and 98.40% (wt.), while that of gaseous phase lies between 1.5 and 3.10% (wt.). The concentrations of MMA in the liquid phase decreases smoothly with temperature, ranging from 95.65 to 97.29% (wt.). The chemical analysis identified side products including methyl isobutirate, ethyl acrylate, butyl acrylate, and benzene among others. In addition, the boiling point of distillation was just above 100°C, meaning that MMA ($T_{\text{Boiling}} = 101^{\circ}\text{C}$) was the main component of liquid phase products with more than 96.0% (wt.). The mass balance of all the experiments shows that the total yield of common comonomers (MMA, MA and EA) ranged from 97 to 98% (wt.) for virgin PMMA, and from 95 to 97% (wt.) for PMMA waste.

Dimitris S. Achilias [14], investigated the pyrolysis of virgin PMMA to recover MMA using a bench scale fixed bed reactor ($\varphi_{\text{id}} = 12.5$ mm, $H = 121$ mm, $V_{\text{Reactor}} = 14.85$ mL). The experiments carried out at 450°C, using 1.5 g of PMMA, reaction times of 17 minutes. The yield of liquid phase was 99.30% (wt.), while those of gas and solid phases were 0.60 and 0.10% (wt.), respectively. The concentration of MMA in the liquid phase was 99.0% (wt.). The chemical analysis identified side products including methyl propionate, propanoic acid, 2-methyl-, methyl ester, propanoic acid, 2,2-dimethyl-, methyl ester among others.

Lopez *et. al.* [15], investigated the pyrolysis of virgin PMMA to recover MMA using a continuous bench scale conical spouted bed reactor ($H_{\text{Cylinder}} = 34$ cm, $H_{\text{Cone}} = 20.5$ cm, $D_{\text{Cylinder}} = 6.15$ cm, $D_{\text{Cone}} = 2.0$ cm, $V_{\text{Reactor}} = 2569.5$ mL). The experiments carried out at 400, 450, 500, and 550°C, mass flow rate of 1.5 g/min, reaction time of 10 minutes. The yields of liquid phase varied between 90.81 and 99.14% (wt.), decreasing with increasing temperature, while that of gaseous phase lies between 0.86 and 9.19% (wt.), increasing with increasing temperature. The concentrations of MMA in the liquid phase decrease with temperature, ranging from 77.86 to 86.50% (wt.). The chemical analysis identified side products including methyl propionate, propanoic acid, 2-methyl-, methyl ester, 2-butenic acid methyl ester, propanoic acid, 2,2-dimethyl-, methyl ester among others.

Szabo *et. al.* [16], investigated the thermal degradation of PMMA-ABS wastes, containing 69.0% (wt.) PMMA and 31.0% (wt.) ABS, respectively, to recover MMA using a stirred batch reactor ($V_{\text{Reactor}} = 5.0$ L) in semi-pilot scale. The experiments carried out at 500°C, using 500 g PMMA-ABS wastes, under N_2 atmosphere, and reaction time of 75 minutes. The yields of liquid, gas and solid phase products were 65.0, 31.8 and 3.2% (wt.), respectively. The concentration of MMA in the liquid phase was 21.50% (wt.), while that of styrene was 15.39% (wt.). The density, kinematic viscosity, and calorific value of liquid phase products were 0.945 g/cm³, 2.3 mm²/s (20°C), and 34.08 MJ/kg, respectively. The chemical analysis identified large amounts of side products, approximately 63.11% (area.), including acrylonitrile, propanoic acid methyl ester, methyl isobutyl ester, toluene, ethylbenzene, alpha-methylstyrene, 4-phenylbutyl nitrile, 4-phenyl-2 methylbutanoic acid, 1,3-diphenyl-propane, among others.

Braido *et al.* [17], investigated the pyrolysis of homopolymer PMMA and cross-linked PMMA-based dental resins scraps at 250, 300, 350, 400, and 450°C, reaction times of 60, 90, and 120 minutes, in a laboratory scale glass reactor ($\varphi_{id} = 30.0$ mm, $H = 150$ mm, $V_{Reactor} = 106$ mL), as well as using cross-linked PMMA-based dental resins scraps at 400°C, reaction times of 60 minutes, in a semi-pilot scale stainless steel reactor ($\varphi_{id} = 80.0$ mm, $H = 400$ mm, $V_{Reactor} = 2000$ mL). The experiments in laboratory scale carried out with 20 g homopolymer PMMA and PMMA-based dental resins scraps. For the experiment in laboratory scale with homopolymer PMMA and PMMA-based dental resins scraps, the yields of liquid phases varied approximately between 9.0 and 89.0% (wt.), increasing with temperature until 400°C, whereas it becomes almost constant between 400 and 450°C, while those of solids varied approximately between 1.0 and 88.0% (wt.), decreasing exponentially with temperature until 400°C, whereas it becomes almost constant between 400 and 450°C. The concentrations of MMA in the liquid phase varied between 82.2 and 99.9% (wt.). For the experiment in semi-pilot scale with PMMA-based dental resins scraps, the yields of liquid, solid, and gas phases were 66.3, 26.3 and 7.4% 256(wt.), respectively, being the monomer (MMA) recovery 76.4% (wt.). The chemical analysis by GC-MS identified in the liquid products obtained with PMMA-based dental resins scraps 258side products including MMA dimer, methyl benzoate, and ethylene glycol dimethacrylate.

Bisi *et al.* [46], investigated the pyrolysis of cross-linked PMMA-based dental resins scraps at 345°C, 1.0 atm, using pilot scale fixed bed tubular reactor of 143 L. The yield of liquid reaction products was 55.50% (wt.). The GC-MS, identified in the reaction liquid products, esters of carboxylic acids, alcohols, ketones, and aromatics. The concentrations of MMA in the liquid phase, between 30 and 80 minutes, reach purities higher than 98% (Area), decreasing drastically with increasing the reaction time after 100 min.

This work aims to evaluate the effect of temperature by the pyrolysis cross-linked PMMA-based dental resins scraps, using a reactor of 143 L, at 345, 405, and 420°C, and 1.0 atmosphere, on the yield of reaction liquid products and MMA (Methylmethacrylate) concentration of liquid phase, and to optimize the recovery of MMA. In addition, this study has systematically investigated the influence of reaction time on the behavior of MMA concentration profile, side reaction products concentration profile, and the cumulative mass of reaction liquid products by PMMA depolymerization in pilot scale. The liquid phase subjected to fractional distillation in a laboratory scale column (Vigreux) at 105°C, according to the boiling temperature of MMA, in order to obtain fractions not only with high concentration of MMA, but also with similar physicochemical properties (density, kinematic viscosity, and refraction index). Finally, the morphology of cross-linked PMMA-based dental resins scraps and the solid phase (coke) after pyrolysis at 345°C and 1.0 at- mosphere analyzed by scanning electron microscope (SEM) and energy dispersive X-ray spectroscopy (EDX).

2. Materials and Methods

2.1. Methodology

The process flow sheet shown in Figure 1 summarizes the applied methodology, described in a logical sequence of ideas, chemical methods, and procedure to produce MMA (Methylmethacrylate) by fractional distillation of liquid phase reaction products produced by thermal degradation (pyrolysis) of cross-linked PMMA-based dental resins scraps at 345, 405, and 450 °C and 1.0 atmosphere, in pilot scale. Initially, the mass, longitudinal and transversal diameter of PMMA-based dental resins scraps determined (biometry). Afterwards, thermal gravimetric analysis of PMMA-based dental resins scraps carried out to guide the experiments in pilot scale. The pyrolysis carry out to investigate the influence of process temperature and reaction time on yield of liquid phase and concentration of MMA within the liquid phase products. The liquid phase reaction products submitted to fractional distillation to produce MMA with high purity. The physical-chemistry properties and chemical composition of distillation fractions were determined. The solid phase characterized by MEV and EDS.

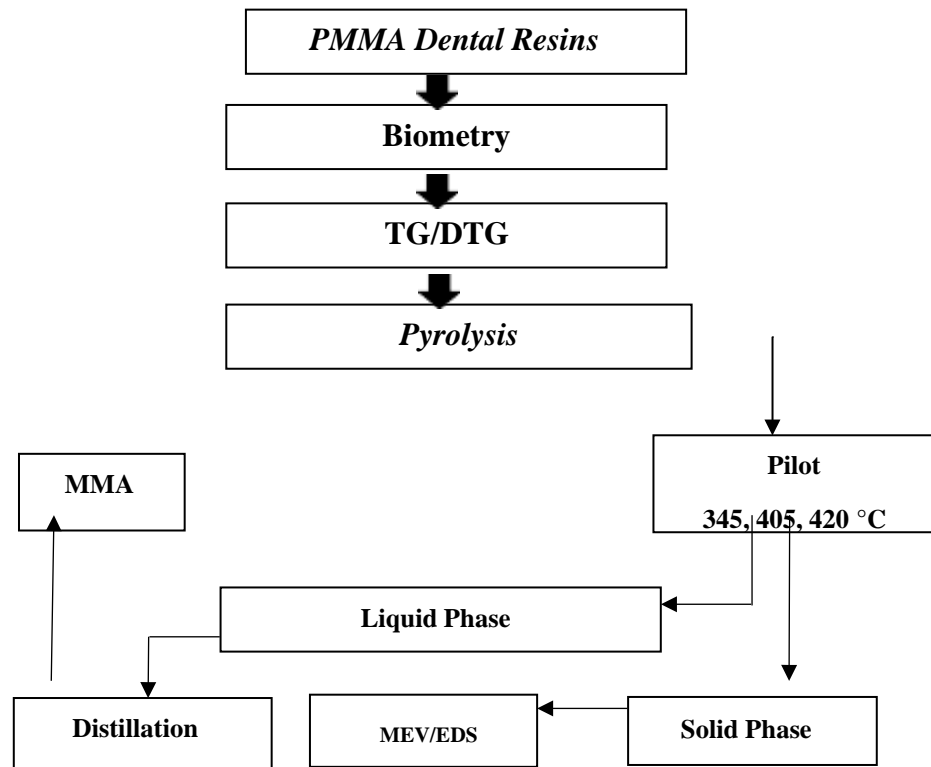


Figure 1. Process flow sheet by the production of high purity MMA by fractional distillation of liq-uid phase reaction products obtained by thermal degradation of cross-linked PMMA-based dental resins in pilot scale.

2.2. Materials

The cross-linked PMMA-based dental resin scraps, illustrated in Figure 2, provided by Dentsply Indústria e Comércio Ltda (Petrópolis, Rio de Janeiro, Brazil). The PMMA-based dental resin scraps contain 1.0% (wt.) inert color spreaders (TiO₂) and 5.0% (wt.) of cross-linking agent EGDMA (ethylene glycol dimethacrylate) [17].



Figure 2: Cross-linked PMMA-based dental resins scraps, liquid reaction products (Dark Liquid) obtained after pyrolysis at 345, 405, and 420°C, 1.0 atmosphere, in pilot scale, and MMA (Colorless Liquid) obtained by fractional distillation of liquid reaction products.

2.3. Biometry of cross linked PMMA-based dental resins

The cross-linked PMMA-based dental resin scraps chosen randomly, weighed using a semi-analytical balance (Marte Balanças e Aparelhos de Precisão Ltda, Brazil, Model: AL200C) and the horizontal and vertical diameters determined using a digital caliper micrometer (India Machine Tools and Hardware, India, Model: DANIU 150 mm), being the average vertical and longitudinal diameters and mass defined by Eqs (1), (2), and (3), as follows.

$$\Phi_{M,T} = \frac{\sum_{i=1}^n d_{i,T}}{n} \quad (1)$$

$$\Phi_{M,L} = \frac{\sum_{i=1}^n d_{i,L}}{n} \quad (2)$$

$$M_M = \frac{\sum_{i=1}^n m_i}{n} \quad (3)$$

Where, $d_{i,T}$, $d_{i,L}$, m_i and are the transversal and longitudinal diameters, and mass of the i -th particle, and $\Phi_{M,T}$, $\Phi_{M,L}$, and M_M are the average transversal and longitudinal diameters, and mass of particles agglomerate.

2.4. Thermogravimetric (TG) analysis of cross-linked PMMA-based dental resin scraps

The TG/DTG analysis of cross-linked PMMA-based dental resins scraps described in details elsewhere [46].

2.5. Pyrolysis of PMMA

2.5.1. Experimental apparatus and procedures

The apparatus, used for the pyrolysis experiments, illustrated in Figure 3. The apparatus is described in detail elsewhere [51-54], operates in batch mode at 345, 405, and 420°C and 1.0 atmosphere, under air atmosphere, using pieces of cross-linked PMMA-based dental resins scraps as raw material. The experimental procedures described elsewhere [46, 54].



Figure 3: Experimental apparatus (Thermal Catalytic Cracking Unit) for the pyrolysis of cross-linked PMMA-based dental resins scraps at 345, 405, and 420°C, 1.0 atmosphere, in pilot scale.

2.6. Fractional distillation of liquid phase reaction products

The fractional distillation of reaction liquid products performed by using an experimental apparatus (Vigreux borosilicate-glass distillation column), described in detail elsewhere [51-53], as shown in Figure 4. The distillation carried out at 105°C ($T_{\text{Boiling, MMA}} = 101^\circ\text{C}$) [46]. The mass of distillates weighed and physicochemical characterized for density, kinematic viscosity, and refractive index, as described in section 2.7.1.



Figure 4: Vigreux borosilicate-glass distillation column of 500 ml, connecting column, condenser, and separator funnel.

2.7. Physical-Chemistry Analysis and Chemical Composition of Bio-Oils and Distillation Fractions

2.7.1. Physical-Chemistry Analysis of Distillation Fractions

The distillation fractions, obtained according to the boiling temperature range of methyl methacrylate (MMA), physicochemical characterized for density (ASTM D4052) at 25°C, kinematic viscosity (ASTM D445/D446) at 40°C, and refractive index (AOCS Cc 7-25), as described in the literature [46, 51-53].

2.7.2. GC-MS of reaction liquid products

The separation and identification of all the chemical compounds present in the reaction liquid phase performed by GC-MS as described in details elsewhere [46, 54].

2.8. Scanning electron microscopy (SEM) and energy dispersive spectroscopy (EDS) of cross-linked PMMA-based dental resins scraps

The morphology of cross-linked PMMA-based dental resins scraps and the solid phase products (coke) obtained after pyrolysis at 420°C and 1.0 atm, in pilot scale, performed by scanning electron microscope (SEM) and energy dispersive X-ray spectroscopy (EDX) using a scanning electron microscope (FEI company, USA, Model: Quanta 250 FEG), coupled to chemical analysis detector EDS, using carbon pin stubs specimen, and a high vacuum sputter coater (Leica, Germany, Model: EM ACE600), using a deposition film of gold.

2.9. Material balance by pyrolysis of cross-linked PMMA-based dental resins scraps

Application of mass conservation principle in the form an overall steady state mass balance within the stirred tank reactor, operating in batch mode, closed thermodynamic system, yields the following equations.

$$\sum_i M_{i,In} = \sum_j M_{j,Out} \quad (4)$$

$$M_{Reactor} = M_{Feed} \quad (5)$$

$$M_{Reactor} = M_{SP} + M_{LP} + M_{Gas} \quad (6)$$

Where $M_{i,In}$ is the mass of i-th stream entering the reactor, $M_{j,Out}$ is the mass of j-th stream leaving the reactor, $M_{Feed} = M_{PMMA}$ is the mass of cross-linked PMMA-based dental resins scraps, M_{SP} is the mass of solid phase (coke), M_{LP} is the mass of reaction liquid products.

3. Results

3.1. Biometry of cross-linked PMMA-based dental resin scraps

Table 1 shows the biometry of cross-linked PMMA-based dental resins scraps particles aggregate. The average mass of particle aggregate was 100.00 ± 47.70 mg, while the average $\Phi_{M,T}$ transversal and $\Phi_{M,L}$ longitudinal diameters were 5.94 ± 1.49 and 8.69 ± 1.83 mm, respectively, much higher than the particles sizes and/or diameters $\Phi_{Particle}$ of PMMA raw materials (PMMA, PMMA-ATH, PMMA-SiO₂, and PMMA-Granite) reported in the literature by Kaminsky and Franck ($\Phi_{Particle}$ of 0.5-1.5 mm) [7], by Kaminsky and Eger ($\Phi_{Particle}$ of 0.01–0.1 mm and 0.1–1.0 mm) [11], by Smolders and Baeyens ($\Phi_{Particle}$ of 0.5-1.0 mm) [12], by Kang *et. al.* ($\Phi_{Particle}$ of 1.0–1.5 mm) [13], and Braido *et. al.* ($\Phi_{Particle}$ of 0.2 mm) [17], and of the same order than the particles sizes and/or diameters of Kaminsky *et. al.* ($\Phi_{Particle}$ of 2-4 mm) [8], Lopez *et. al.* ($\Phi_{Particle}$ of 3.0 x 4.0 mm) [15], Braido *et. al.* ($\Phi_{Particle}$ of 1.0-10.0 mm) [17], and Popescu *et. al.* ($\Phi_{Particle}$ of 5.0-15.0 mm) [34].

Table 1: Biometry of cross-linked PMMA-based dental resins scraps, average particle transversal $\Phi_{M,T}$ and longitudinal $\Phi_{M,L}$ diameters and M_M mass, maximum particle transversal $\Phi_{Max,T}$ and $\Phi_{Max,L}$ longitudinal diameters and M_{Max} mass, minimum particle transversal $\Phi_{Min,T}$ and $\Phi_{Min,L}$ longitudinal diameters and M_{Min} mass, of particles aggregate, and $\Phi_{Particle}$ particle sizes of virgin and filled PMMA reported in the literature [7-8, 11-13, 15, 17, 34-35].

Biometry	A_v	σ	σ^2	[7]	[8]	[11]	[12]	[13]	[15]	[17]	[34]	[35]
$\Phi_{M,T}$ [mm]	5.94	1.49	2.23									
$\Phi_{Max,T}$ [mm]	9.80											
$\Phi_{Min,T}$ [mm]	3.10											
$\Phi_{M,L}$ [mm]	8.69	1.83	3.34									
$\Phi_{Max,L}$ [mm]	12.2											
$\Phi_{Min,L}$ [mm]	5.90											
M_M [mg]	100	47.7	2.27									
M_{Max} [mg]	231											
M_{Min} [mg]	41											
$\Phi_{Particle}$ [mm]	-	-	-	0.5-0.15	2-4	0.01–0.1, 0.1–1.0	0.5-1.0	1.0-1.5	4.0 x 3.0	0.2, 1-10	5-15	0.1-0.6

A_{value} = Average; σ = Standard Deviation; σ^2 = Variance.

3.2. Thermogravimetric (TG/DTG) analysis of cross-linked PMMA-based dental resin scraps

To analyze the thermal decomposition behavior and/or characteristics of cross-linked PMMA-based dental resin scraps, the TG/DTG technique was applied, in order to better guide the experimental conditions. Figure 5 shows the thermogravimetry (TG) and derivative thermogravimetry (DTG) analysis of cross-linked PMMA-based dental resin scraps. As one observes, the cross-linked PMMA-based dental resin scraps are thermally stable between 25°C and 200°C. The thermal degradation of cross-linked PMMA-based dental resin scraps starts around 200°C, losing approximately 5.0% (wt.) mass at 300°C, 40.0% (wt.) mass at 350°C, 90.0% (wt.) mass at 405°C, 95.0% (wt.) mass at 420°C, and 100.0% (wt.) mass at 420°C, showing a thermal degradation behavior similar to that reported by Braido *et. al.* [17], for parings PMMA. As reported elsewhere [19, 21], by thermal degradation of PMMA under oxygen containing atmosphere (O₂, Air), a complex oxidation process takes place [19]. In addition, thermal degradation of PMMA under oxygen containing atmosphere (O₂, Air) causes an increase on the PMMA thermal stability by increasing between 50°C and 70°C, the temperature for initiation of mass loss [19, 21]. However, above 230°C, gas-phase oxygen containing atmosphere (O₂, Air) destabilizes the PMMA, causing an acceleration of the thermal degradation process [19, 21]. Hirata *et. al.* [19] and Peterson *et.*

al. [21], reported by thermal degradation of virgin PMMA under oxygen containing atmosphere (O₂, Air), that a mass loss of approximately 90.0% (wt.) occurs at 350°C, while at 400°C PMMA has been completely decomposed. By the fact that the experimental apparatus described in section 2.4.1, operates under air atmosphere, the pyrolysis temperature was set at 345°C, to minimize the energy consumption of LPG.

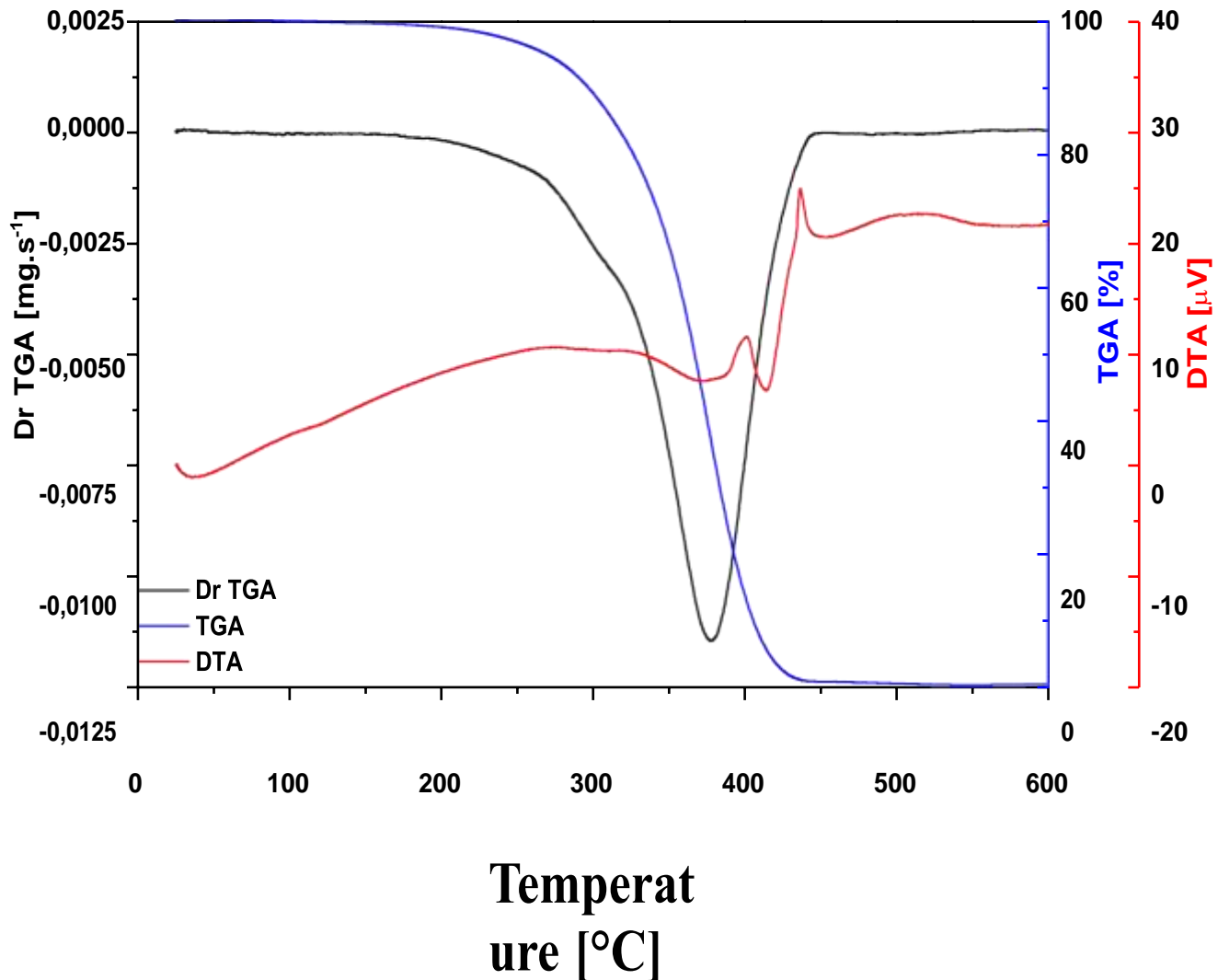


Figure 5: Thermogravimetric (TG/DTG) analysis of cross-linked PMMA-based dental resin scraps.

3.3. Pyrolysis of cross-linked PMMA-based dental resins scraps

3.3.1 Process conditions, material balances, and yields of reaction products by pyrolysis of cross-linked PMMA-based dental resins scraps

The process conditions, material balances, and yields of reaction products (solid, liquid, and gas) after pyrolysis of cross-linked PMMA-based dental resins scraps at 345, 405, and 420°C, reaction times of 125 and 140 minutes, using a pilot scale stirred tank reactor of 143 L are illustrated in Table 2 and Figure 6.

Table 2: Process parameters and overall steady state material balances by thermal degradation of cross-linked PMMA-based dental resins scraps at 345, 405, and 420°C, 1.0 atmosphere.

Process Parameters	Cracking Temperature [°C]		
	345	405	420
Mass of Dental Resins [kg]	14.60	15.00	15.00
Mass of GLP [kg]	7.00	6.35	7.65
Thermal Cracking Time [min]	125	140	140
Mechanical Stirrer Speed [rpm]	0	0	0
Initial Temperature of Liquid Condensation [°C]	68	63	83
Initial Temperature of Gas Production [°C]	85	80	102
Final Cracking Temperature [°C]	345	405	420
Mass of Solids [kg]	1.87	2.20	1.75
Mass of Liquids [kg]	8.10	7.31	7.23
Mass of Gas [kg]	4.63	5.49	6.02
Yield of Liquids [kg]	55.50	48.73	48.20
Yield of Solids [kg]	12.81	14.67	11.67
Yield of Gas [kg]	31.69	36.60	40.13

The experimental data shows liquid phase yields ranging from 48.20 to 55.50% (wt.), solid phase yields between 11.67 and 14.67% (wt.), and gas yields between 31.69 and 40.13% (wt.). The liquid phase yield decreases with process temperature in a sigmoid fashion, while that of gas phase increases in the same fashion. The same sigmoid behavior for both liquid and gaseous phases, as a function of temperature, was observed by plotting both liquid and gaseous phase yields reported by Kaminsky and Frank [7], as shown in Figure 5. The liquid phase yields are smaller but close to those reported by Szabo *et al.* (65.0%) [16] and Braidó *et al.* (66.30%) [17], who used the same raw material (cross-linked PMMA-based dental resins scraps) and an apparatus like that described in section 2.4.1 [17], smaller than those reported by Kaminsky (96.60%) [6], Kaminsky and Frank (92.13%) [7], Kang *et al.* (96.80 and 98.40%) [13], and Popescu *et al.* (90.0%) [34], and higher than those reported by Kaminsky *et al.* (24.825%) [8], Kaminsky and Eger (27.87-28.07%) [11], and Grause *et al.* (18.0-31.0%) [35], for the thermal degradation of filled PMMA and PMMA wastes [6-8, 11, 13, 16-17, 34-35]. The liquid phase yields are smaller than those reported in the literature [6-7, 13], probably due not only to the mode of operation [6-7], but also to the smaller particle sizes ($\phi_{particle}$) used [7, 11, 13, 35], as illustrated in Table 1. Since PMMA has a poor thermal conductivity [6], the larger the particle size ($\phi_{particle}$), the worse the heat transfer, and the lower the conversion of PMMA into MMA, and hence the liquid phase yield.

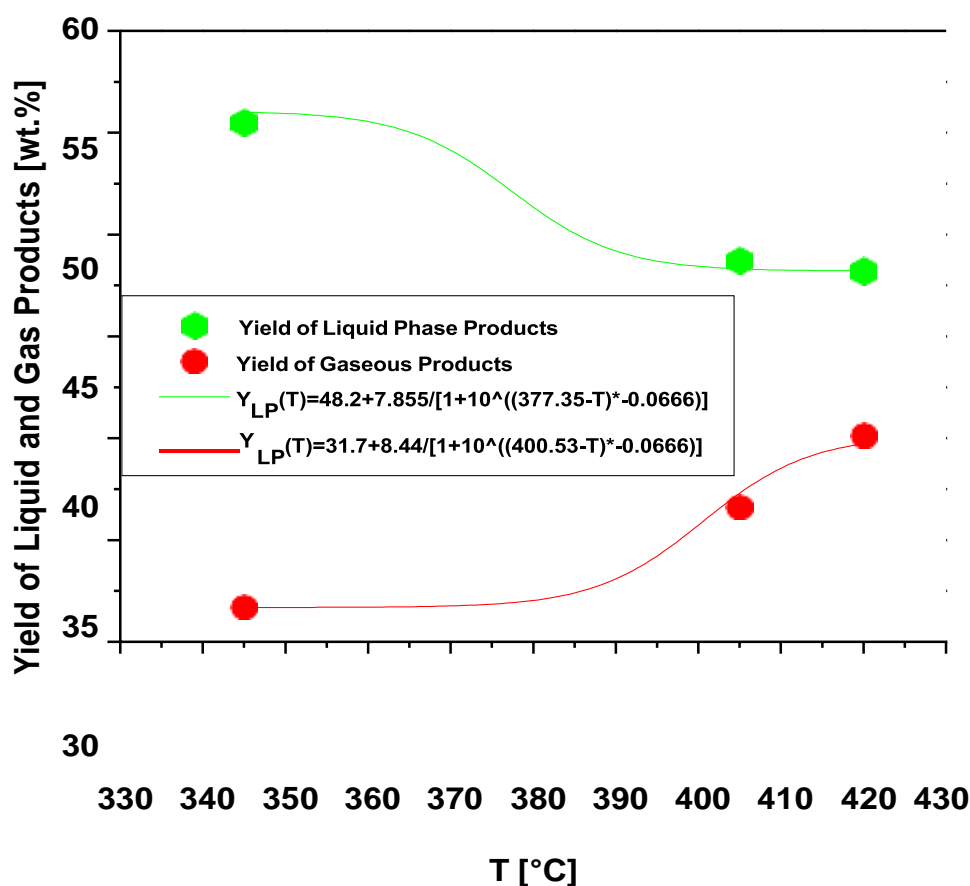


Figure 6: Yield of liquid and gaseous phase products by pyrolysis of cross-linked PMMA-based dental resin scraps at 345, 405, and 420°C and 1.0 atmosphere.

According to Table 4, MMA concentrations up to 98.97% (area.) could be achieved in the liquid phase at 345°C, 1.0 atmosphere, and 30 minutes, higher than those reported by Kaminsky and Frank (97.20%) [6], Kaminsky and Frank (90.99%) [7], Kaminsky *et al.* (18.10%) [8], Kaminsky and Eger (86.60-90.50%) [11], Kang *et al.* (95.65-97.29%) [13], Szabo *et al.* (21.50%) [16], Braidó *et al.* (82.20-95.40%) [17], and Grause *et al.* (53.0-69.0%) [35]. In addition, the only side products identified by GC-MS in the liquid reaction products obtained by pyrolysis cross-linked PMMA-based dental resin scraps at 345°C, 1.0 atmosphere, and 30, 40, 50, 60, 70, and 80 minutes, were methyl isobutyrate and ethylene glycol dimethacrylate, showing that no side reactions have taken place, compared to several side products reaction reported in the literature [7-8, 11, 13-17, 34-35], corroborating to assert that thermal degradation of PMMA should be carried at reaction times up to and/or around 80 minutes. This is probably to the fact that high residence times, as well as high operating temperatures of monomer vapors inside the reactor contributes to the formation of degradation products [6-7].

3.3.2 Kinetics of cross-linked PMMA-based dental resin scraps thermal degradation

The kinetics of cross-linked PMMA-based dental resin scraps thermal degradation at 345°C, reaction times of 125 minutes, using a pilot scale stirred tank reactor of 143 L are illustrated in Figure 7, 8, and 9. The cumulative mass of reaction liquid products illustrated in Figure 7 shows a first order kinetic behavior, that is, the cumulative mass of reaction liquid products increases exponentially with a root mean square error of 0.99, showing a maximum between 90-100 minutes. The exponential first order function validates the assumption of a first order kinetics, being according to the kinetic of PMMA depolymerization reaction reported by Smolders and Baeyens [12] and Lopez *et al.* [15], except by the fact that both used 2.0 g and 15.0 g feed, respectively. In fact, until the moment, no study reported in the literature, the kinetic of cumulative mass during the thermal degradation process of PMMA by pyrolysis in pilot scale.

7

5

3

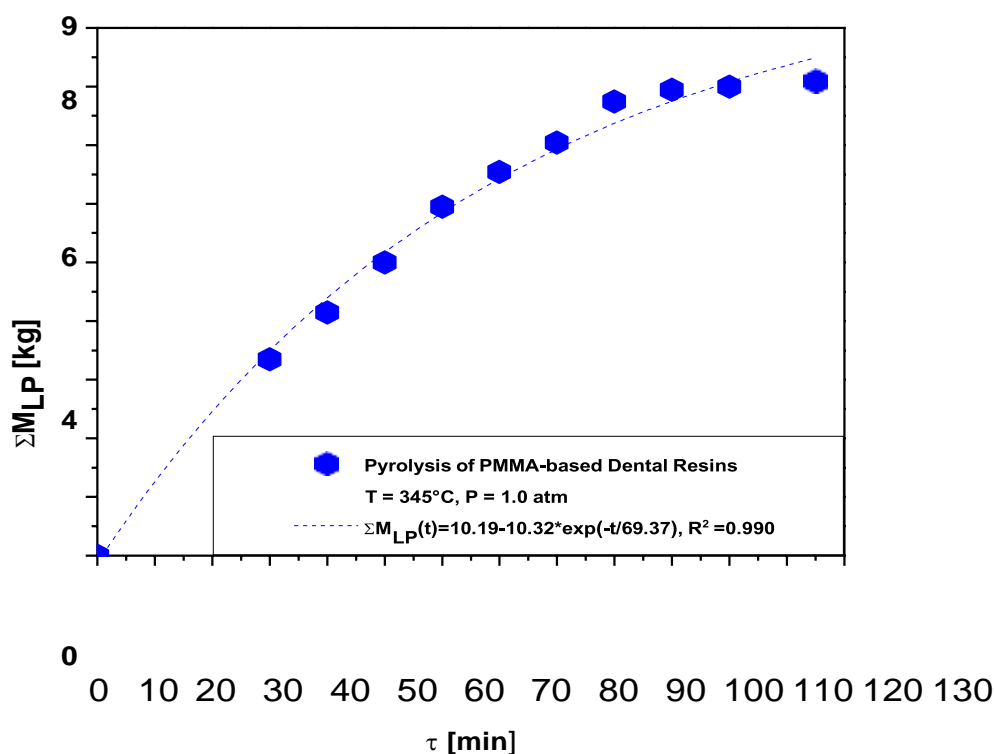


Figure 7: Cumulative mass of reaction liquid products obtained by pyrolysis of PMMA-based dental Resins scraps at 345°C and 1.0 atmosphere.

The cumulative yield of reaction liquid products illustrated in Figure 8, increases exponentially with a root mean square error (r^2) of 0.98, showing a maximum between 90-100 minutes, remaining almost constant between 100 and 130 minutes. In addition, the MMA concentration between 80 and 110 minutes, illustrated in Figure 10, decreases drastically from 97.76% to 88.00% (wt.), showing that reaction time should not exceed 80-90 minutes. This is probably related to high residence times and operating temperatures of monomer vapors inside the reactor, contributing to the formation of degradation products [6-7].

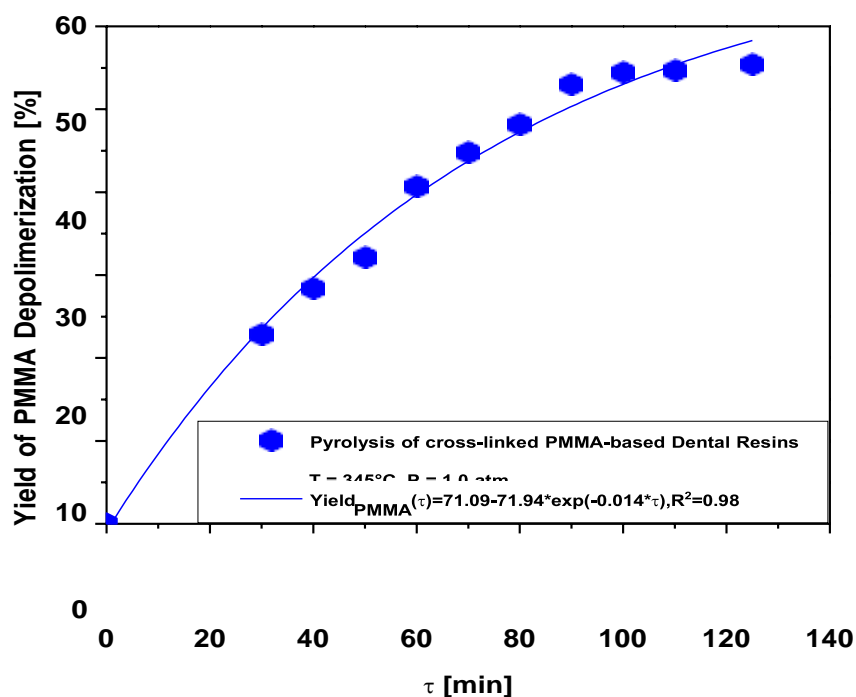


Figure 8: Cumulative yield of reaction liquid products (PMMA Depolymerization) by pyrolysis of PMMA-based dental resins scraps at 345°C and 1.0 atmosphere.

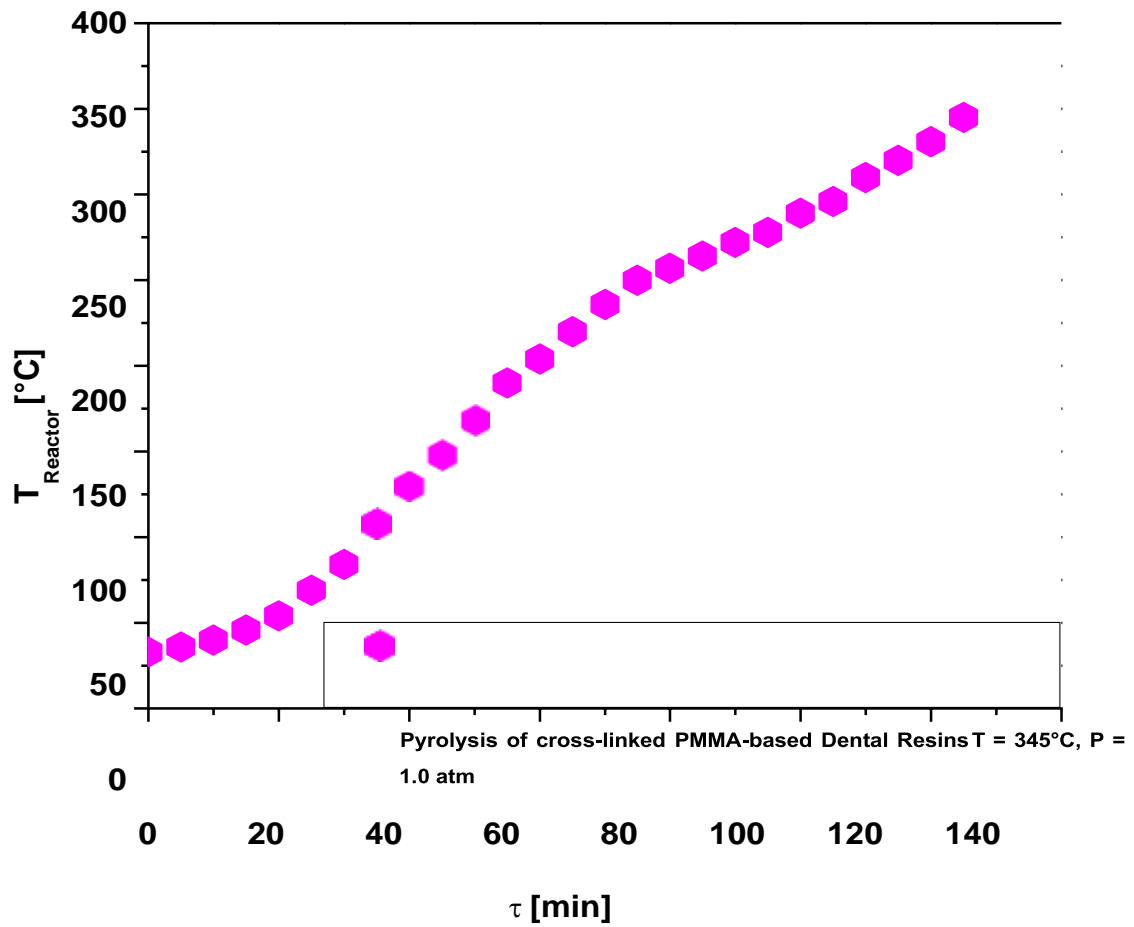
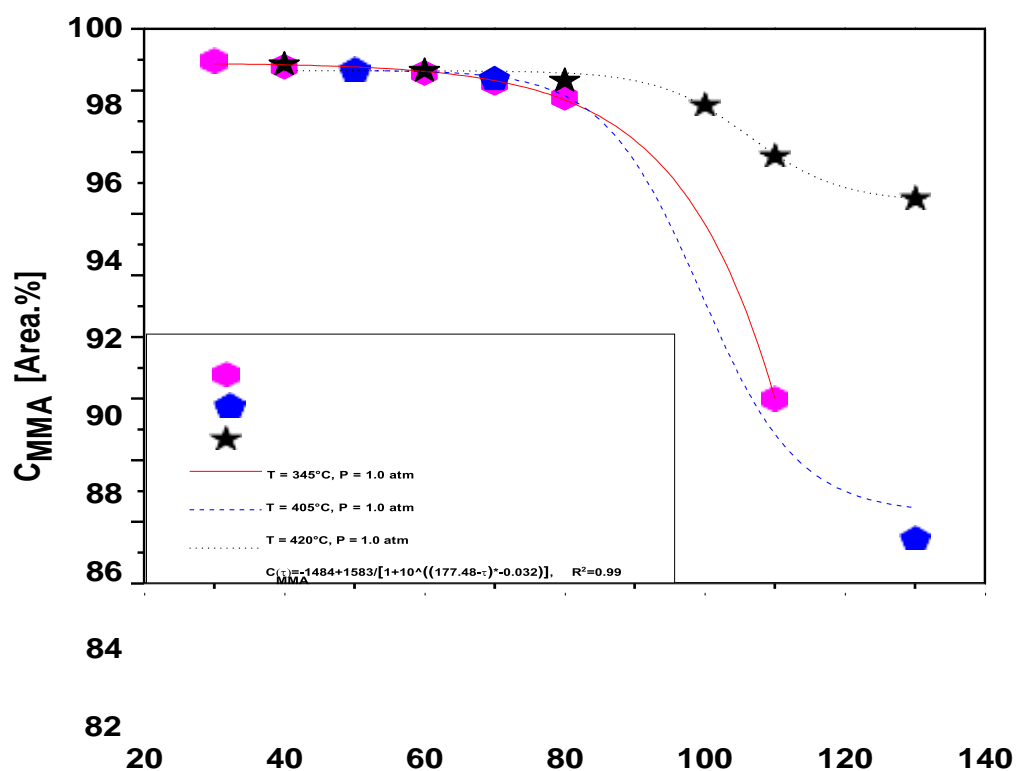


Figure 9: Course of reactor temperature by pyrolysis of cross-linked PMMA-based dental resins scraps at 345°C and 1.0 atmosphere.



τ [min]

Figure 10: Concentration profile of methyl methacrylate (MMA) by pyrolysis of cross-linked PMMA-based dental resins scraps at 345°C, 30, 40, 50, 60, 70, 80, and 110 minutes, 405°C, 50, 70, and 130 minutes, and at 420°C, 40, 50, 80, 100, 110, and 130 minutes, and 1.0 atmosphere.

Figure 9 shows that course of reactor temperature by pyrolysis of cross-linked PMMA-based dental resins scraps at 345°C and 1.0 atmosphere. Between 0 and 90 minutes, the temperature inside the reactor grows almost exponentially, whereas between 90 and

130 minutes, it grows linearly. In addition, between 80 and 100 minutes, reactor temperature varies between 250 and 275°C. Because both cumulative mass and reaction liquid products yields show a maximum between 90-100 minutes, the optimal operating reactor temperature could be set at 275°C, thus saving energy to thermally degrades PMMA into MMA.

3.4. Physicochemical analysis of distillation fractions

Table 3 presents the physico-chemical characterization of distillation fractions of reaction liquid products obtained by thermal degradation of cross-linked PMMA-based dental resins scraps at 345 °C, 1.0 atmosphere, and 30, 40, 50, 60, 70, 80, 110 minutes. The density of distillation fractions, measured at 30 °C, varied between 0.9227 and 0.9380 g/cm³, showing deviations between 0.74 and 2.36%, compared to the density of pure MMA at 20 °C. The densities are lower, but according to that reported by Szabo *et. al.* [16], of 0.945 g/cm³. The kinematic viscosity, measured at 40 °C, varied between 0.566 and 0.588 mm²/s, showing deviations between 7.40 and 10.86%, compared to the kinematic viscosity of pure MMA at 20°C. The kinematic viscosities are lower than that reported by Szabo *et. al.* [16], of 1.90 mm²/s, measured at 40°C, for PMMA-ABS thermal degradation. Finally, the refractive index, measured at 30°C, varied between 1.401 and 1.414, showing deviations between 0.00 and 0.92%, compared to the refractive index of pure MMA at 20 °C. The results presented in Table 3 show lower values for the densities and kinematic viscosities, compared to those of pure MMA at 20 °C, as illustrated in Table 2, because the physico-chemical properties were measured at 30 and 40 °C, respectively, and the kinematic viscosity of MMA decreases with temperature [16].

Table 3: Physico-chemical characterization of distillation fractions of reaction liquid products obtained by thermal degradation of cross-linked PMMA-based dental resins scraps at 345°C, 1.0 atmosphere, and 30, 40, 50, 60, 70, 80, 110 minutes.

Physicochemical Properties	Cracking Temperature							
	[°C]							
	345							
	Time							
	[min]							
	30	40	50	60	70	80	110	References
ρ [g/mL], 30 °C	0.9312	0.9299	0.9320	0.9380	0.9227	0.9240	0.926	0.945 (20 °C)
Refractive Index [-],30 °C	1.404	1.411	1.401	1.409	1.414	1.405	1.401	1.414-1.416 (20 °C)
μ [cSt], 40 °C	0.574	0.569	0.588	0.576	0.568	0.570	0.566	0.635 cSt (20 °C)

3.5. Chemical analysis of liquid reaction products

3.5.1. Kinetics of chemical composition profile of MMA in the liquid reaction products

Tables 4, 5, and 6 illustrate the classes of compounds, summation of peak areas, CAS numbers, and retention times of chemical compounds identified by CG-MS of liquid reaction products obtained by pyrolysis of cross-linked PMMA-based dental resins scraps at 345°C, 1.0 atmosphere, and 30, 40, 50, 60, 70, 80, 110 minutes, at 405°C, 1.0 atmosphere, and 50, 70, 130 minutes, and at 420°C, 1.0 atmosphere, and 40, 50, 80, 100, 110, 130 minutes. The chemical compositions presented in Tables 4, 5, and 6, were plotted in Figure 10 to analyze the influence of process temperature and reaction time on the concentration of MMA within the liquid reaction products.

Table 4: Classes of compounds, summation of peak areas, CAS number, and retention times of chemical compounds identified by CG-MS of liquid reaction products obtained by pyrolysis of cross-linked PMMA-based dental resins scraps at 345°C, 1.0 atmosphere, and 30, 40, 50, 60, 70, 80, and 110 minutes.

τ [min]	Class of Chemical Compounds	RT [min]	CAS	ω_i (Area.%)
30	Esters of Carboxylic Acids			
	Methyl isobutyrate	3.319	547-63-7	1.02
	Methyl methacrylate	3.676	80-62-6	98.98
	Σ (Area.%) =			100.00
40	Esters of Carboxylic Acids			
	Methyl isobutyrate	3.322	547-63-7	1.22
	Methyl methacrylate	3.669	80-62-6	98.78
	Σ (Area.%) =			100.00
50	Esters of Carboxylic Acids			
	Methyl isobutyrate	3.321	547-63-7	1.25
	Methyl methacrylate	3.670	80-62-6	97.15
	Ethylene glycol dimethacrylate	14.004	97-90-5	1.60
Σ (Area.%) =			100.00	
60	Esters of Carboxylic Acids			
	Methyl isobutyrate	3.320	547-63-7	1.43
	Methyl methacrylate	3.668	80-62-6	98.57
	Σ (Area.%) =			100.00
70	Esters of Carboxylic Acids			
	Methyl isobutyrate	3.320	547-63-7	1.76
	Methyl methacrylate	3.678	80-62-6	98.24
	Σ (Area.%) =			100.00
80	Esters of Carboxylic Acids			
	Methyl isobutyrate	3.318	547-63-7	2.24
	Methyl methacrylate	3.668	80-62-6	97.76
	Σ (Area.%) =			100.00
110	Esters of Carboxylic Acids			
	Methyl isobutyrate	3.314	547-63-7	3.56
	Methyl methacrylate	3.664	80-62-6	88.00
	Butanoic acid, 2-methyl-, methyl ester	4.717	868-57-5	1.83
	Σ (Area.%) =			93.39
	Aromatics			
	Toluene	4.560	108-88-3	2.32
	Σ (Area.%) =			2.32
	Alcohols			
	Mesitol	12.458	527-60-6	2.18
Σ (Area.%) =			2.18	
Ketones				
Platambin-1,6-dione	18.495	58556-83-5	2.11	
Σ (Area.%) =			2.11	

By analyzing the concentration profile of MMA in the liquid reaction products with reaction times, one observes that high concentrations of MMA are achieved at the beginning of monomer vapors condensation around 30 minutes, decreasing with reaction time in a smooth fashion up to 80 minutes, whereas a drastic decrease on the concentration of MMA occurs between 80 and 130 minutes for the thermal degradation of cross-linked PMMA-based dental resins scraps at 345°C and 405°C, corroborating to assert that reaction time should not exceed 80-90 minutes. However, one has not observed the same behavior for the thermal degradation of cross-linked PMMA-based dental resins scraps at 420°C, whereas a decrease on the concentration of MMA occurs, but not drastic, between 80 and 130 minutes.

Table 5: Classes of compounds, summation of peak areas, CAS number, and retention times of chemical compounds identified by CG-MS of liquid reaction products obtained by pyrolysis of cross-linked PMMA-based dental resins scraps at 405°C, 1.0 atmosphere, and 50, 70, and 130 minutes.

τ [min]	Class of Chemical Compounds	RT [min]	CAS	ω_i (Area.%)
50	Esters of Carboxylic Acids			
	Methyl isobutyrate	3.319	547-63-7	1.34
	Methyl methacrylate	3.667	80-62-6	98.66
	Σ (Area.%) =			100.00
70	Esters of Carboxylic Acids			
	Methyl isobutyrate	3.318	547-63-7	1.64
	Methyl methacrylate	3.666	80-62-6	98.36
	Σ (Area.%) =			100.00
130	Esters of Carboxylic Acids			
	Methyl isobutyrate	3.322	547-63-7	1.52
	Methyl methacrylate	3.668	80-62-6	83.45
	Benzoic acid, methyl ester	10.610	93-58-3	2.60
	2-Propenoic acid, 2-methyl-, 1,2-ethanediyl ester	14.003	97-90-5	3.28
	Hexanedioic acid, 2-methyl-5-methylene-, dimethyl ester	14.226	4513-62-6	3.08
	Σ (Area.%) =			93.93
	Alcohols			
	Mesitol	12.459	527-60-6	2.35
	Σ (Area.%) =			2.35
Ketones				
Platambin-1,6-dione	18.494	58556-83-5	3.72	
Σ (Area.%) =			3.72	

Figure 11 illustrates the GC-MS of reaction liquid products after pyrolysis of cross-linked PMMA-based dental resins scraps at 345°C, 1.0 atmosphere, and 30 minutes. As described in Table 4, only 02 (two) chemical compounds were identified, MMA (Methyl methacrylate) with a concentration of 98.975% (area.) and methyl isobutyrate with a concentration of 1.025% (area.), showing that pyrolysis of cross-linked PMMA-based dental resins scraps at 345°C, 1.0 atmosphere, and 30 minutes, produced MMA of high purity, and hence, large amounts of cross-linked PMMA-based dental resins scraps could be recovered.

Table 6: Classes of compounds, summation of peak areas, CAS number, and retention times of chemical compounds identified by CG-MS of liquid reaction products obtained by pyrolysis of

cross-linked PMMA-based dental resins scraps at 420°C, 1.0 atmosphere, and 40, 50, 80, 100, 110, and 130 minutes.

τ [min]	Class of Chemical Compounds	RT [min]	CAS	ω_i (Area.%)
40	Esters of Carboxylic Acids			
	Methyl isobutyrate	3.319	547-63-7	1.15
	Methyl methacrylate	3.668	80-62-6	98.85
	Σ (Area.%) =			100.00
50	Esters of Carboxylic Acids			
	Methyl isobutyrate	3.319	547-63-7	1.36
	Methyl methacrylate	3.667	80-62-6	98.64
	Σ (Area.%) =			100.00
80	Esters of Carboxylic Acids			
	Methyl isobutyrate	3.318	547-63-7	1.68
	Methyl methacrylate	3.666	80-62-6	98.32
	Σ (Area.%) =			100.00
100	Esters of Carboxylic Acids			
	Methyl isobutyrate	3.317	547-63-7	2.46
	Methyl methacrylate	3.665	80-62-6	97.54
	Σ (Area.%) =			100.00
110	Esters of Carboxylic Acids			
	Methyl isobutyrate	3.318	547-63-7	2.06
	Methyl methacrylate	3.668	80-62-6	95.89
	Σ (Area.%) =			97.95
	Ketones			
	Platambin-1,6-dione	18.498	58556-83-5	2.05
Σ (Area.%) =			2.05	
130	Esters of Carboxylic Acids			
	Methyl isobutyrate	3.317	547-63-7	2.67
	Methyl methacrylate	3.664	80-62-6	94.51
	Σ (Area.%) =			97.18
	Ketones			
	Platambin-1,6-dione	18.494	58556-83-5	2.82
Σ (Area.%) =			2.82	

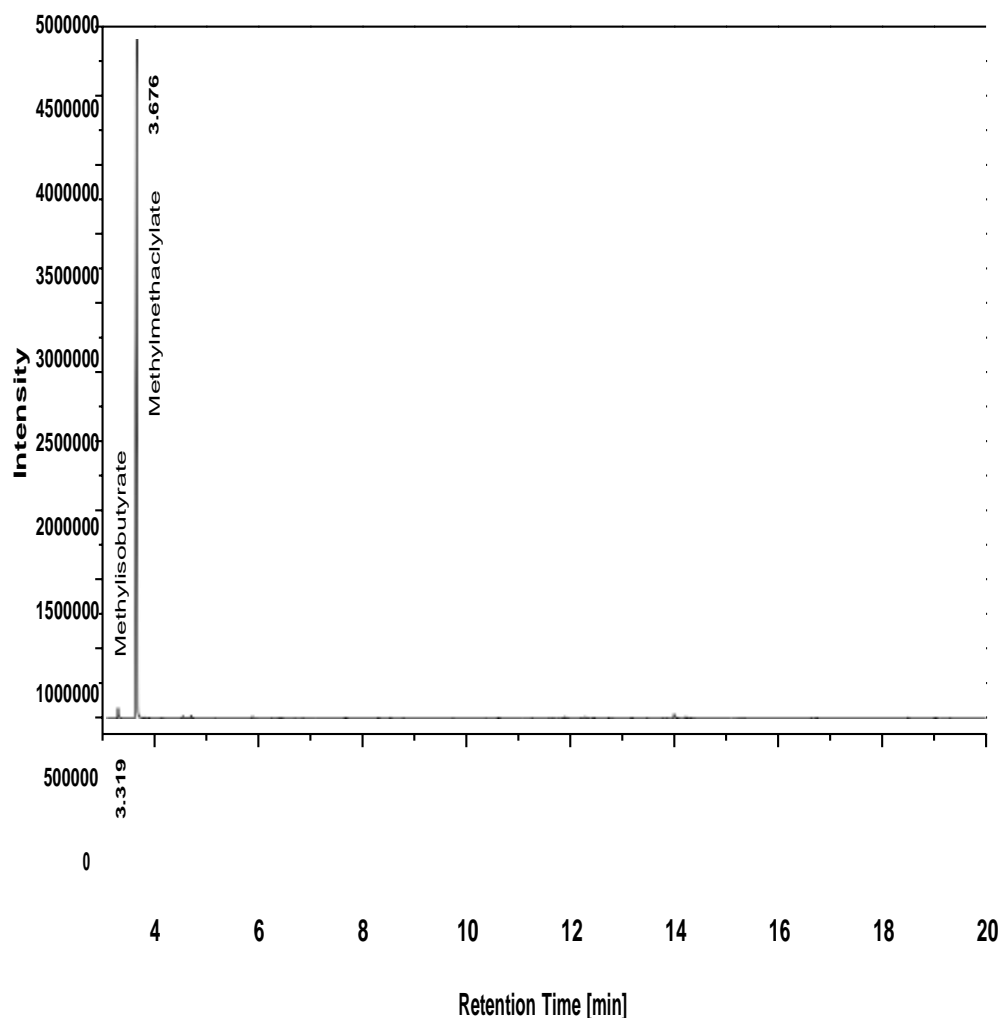


Figure 11: GC-MS of reaction liquid products after pyrolysis of cross-linked PMMA-based dental resins scraps at 345°C, 1.0 atmosphere, and 30 minutes.

3.5.2. Influence of reaction time on reaction side products (methyl isobutyrate)

The concentration profile of methyl iso-butyrate, a side reaction product, as a function of reaction time by pyrolysis of cross-linked PMMA-based dental resins scraps at 345°C, 1.0 atmosphere, 30, 40, 50, 60, 70, 80, and 110 minutes is shown in Figure 12. It can be observed that concentration of methyl iso-butyrate increases with reaction time in a sigmoid fashion, reaching around 3.75% (area.) at 110 minutes. This is probably due to high residence times and operating temperatures of monomer vapors inside the reactor, thus, contributing to the formation of degradation products [6-7]. In fact, others side reaction products including esters of carboxylic acids (1.827%), aromatics (2.320%), alcohols (2.179%), and ketones (2.109) have been identified by CG-MS, totalizing 11.997% (area.). The formation of side reaction products by thermal degradation of virgin PMMA, filled PMMA, and waste PMMA has been reported extensively in the literature [7-8, 11, 13-17, 34-35].

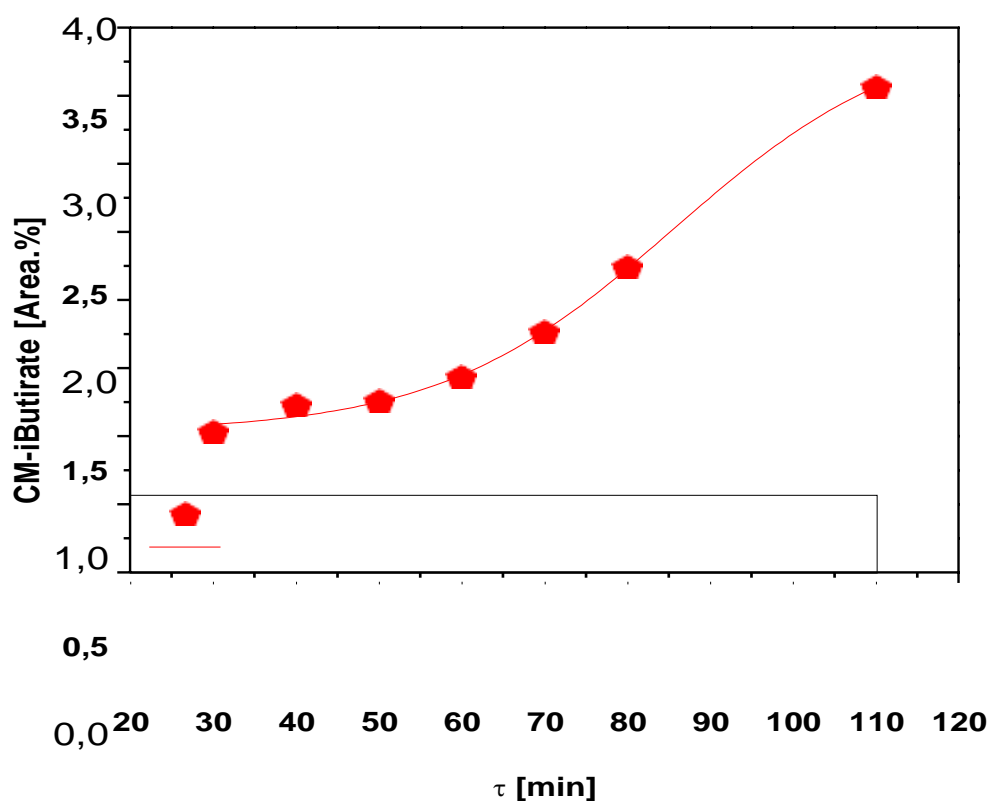


Figure 12: Concentration profile of methyl iso-butyrate, a side reaction product, by pyrolysis of cross-linked PMMA-based dental resins scraps at 345°C, 1.0 atmosphere, 30, 40, 50, 60, 70, 80, and 110 minutes.

3.5.3. Influence of reaction temperature on reaction side products (methyl isobutyrate)

Figure 13 shows the concentration profile of methyl iso-butyrate, a side reaction product, by pyrolysis of cross-linked PMMA-based dental resins scraps at 345, 405, and 420°C, 1.0 atmosphere, and 50 minutes.

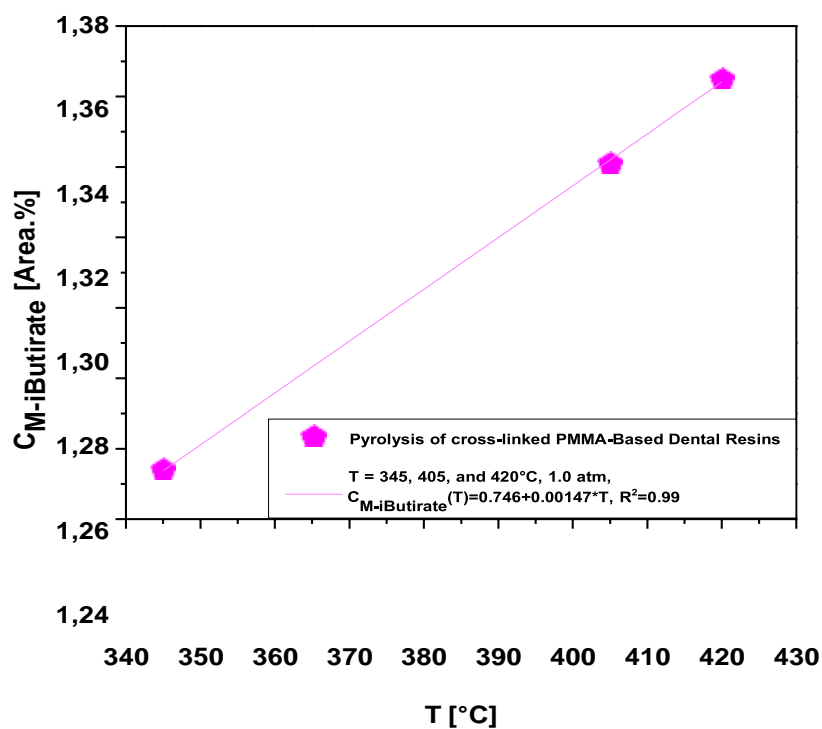


Figure 13: Concentration profile of methyl iso-butyrate, a side reaction product, by pyrolysis of cross-linked PMMA-based dental resins scraps at 345, 405, and 420°C, 1.0 atmosphere, and 50 minutes.

The concentration of methyl iso-butyrate increases linearly with increasing process temperature, being according to the results reported by Kaminsky and Frank [7], who reported that concentrations of methyl iso-butyrate, methyl acrylate, and methyl propionate increase with increasing temperature. The sum of concentrations of methyl iso-butyrate, methyl acrylate, and methyl propionate were 0.40, 0.48, and 1.59% (wt.), respectively, at 450, 490, and 590°C, showing that higher temperatures favors the formation of side reaction products.

3.6. Morphology of cross-linked PMMA-based dental resins scraps

3.6.1. SEM analysis of cross-linked PMMA-based dental resins scraps

The scanning electron microscopies of cross-linked PMMA-based dental resins scraps before and after pyrolysis at 420°C and 1.0 atmosphere are shown in Figures 14 and 15, respectively. SEM was applied to investigate changes on the polymer surface structure during the pyrolysis process.

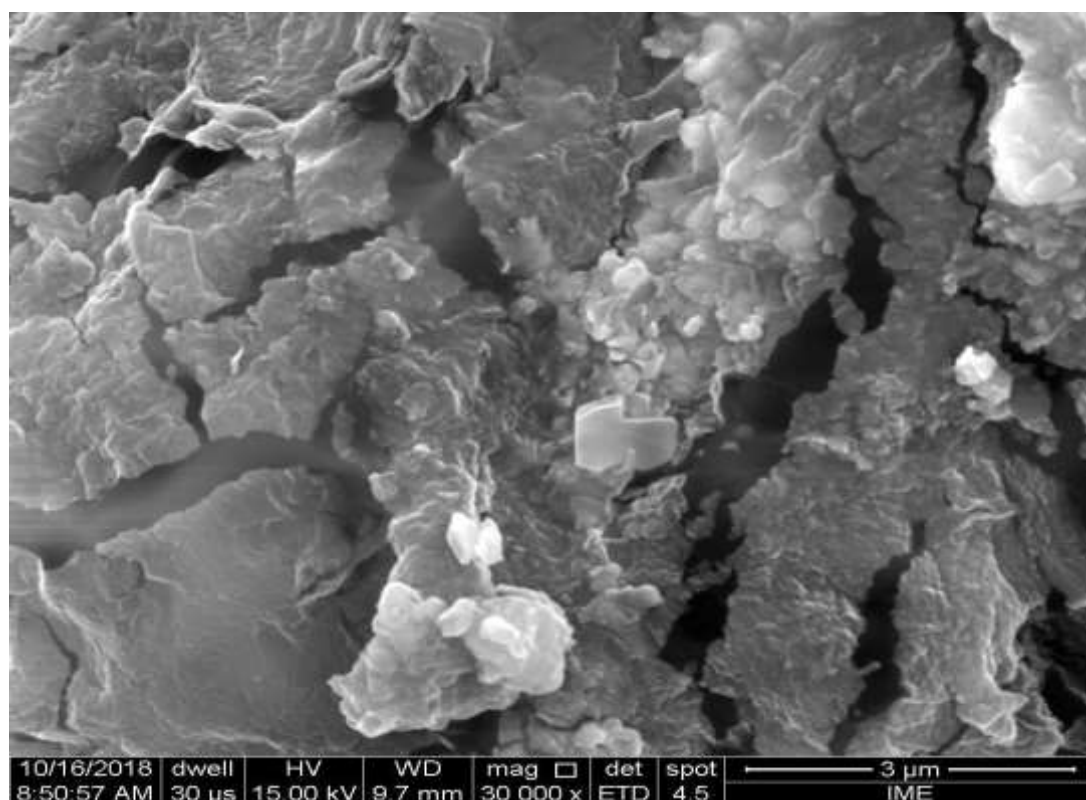


Figure 14: Scanning electron microscopy (SEM) of cross-linked PMMA-based dental resins scraps (MAG: x30000).

By comparison of SEM images of cross-linked PMMA-based dental resins scraps before and after pyrolysis, it can be observed for cross-linked PMMA-based dental resins scraps that an aggregate and heterogeneous structure with irregular shapes, and until the presence of cavities, dominates within the polymer, as shown in Figure 14, while the pyrolysis process had a drastic effect on the polymer morphology, as the polymer surface structure differs largely from its original microscopic characteristics, as observed in Figure 15, as all the polymeric material is carbonized, producing a homogeneous, uniform, and smooth surface without cavities. In addition, according to Table 7, the cross-linked PMMA-based dental resins scraps after pyrolysis at 345°C and 1.0 atmosphere, contains only carbon, showing that thermal degradation of cross-linked PMMA-based dental resins scraps temperature has caused substantial and/or drastic changes on the morphological structure of polymer by degrading $(\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COOCH}_3)_n$ into $(\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COOCH}_3)$.

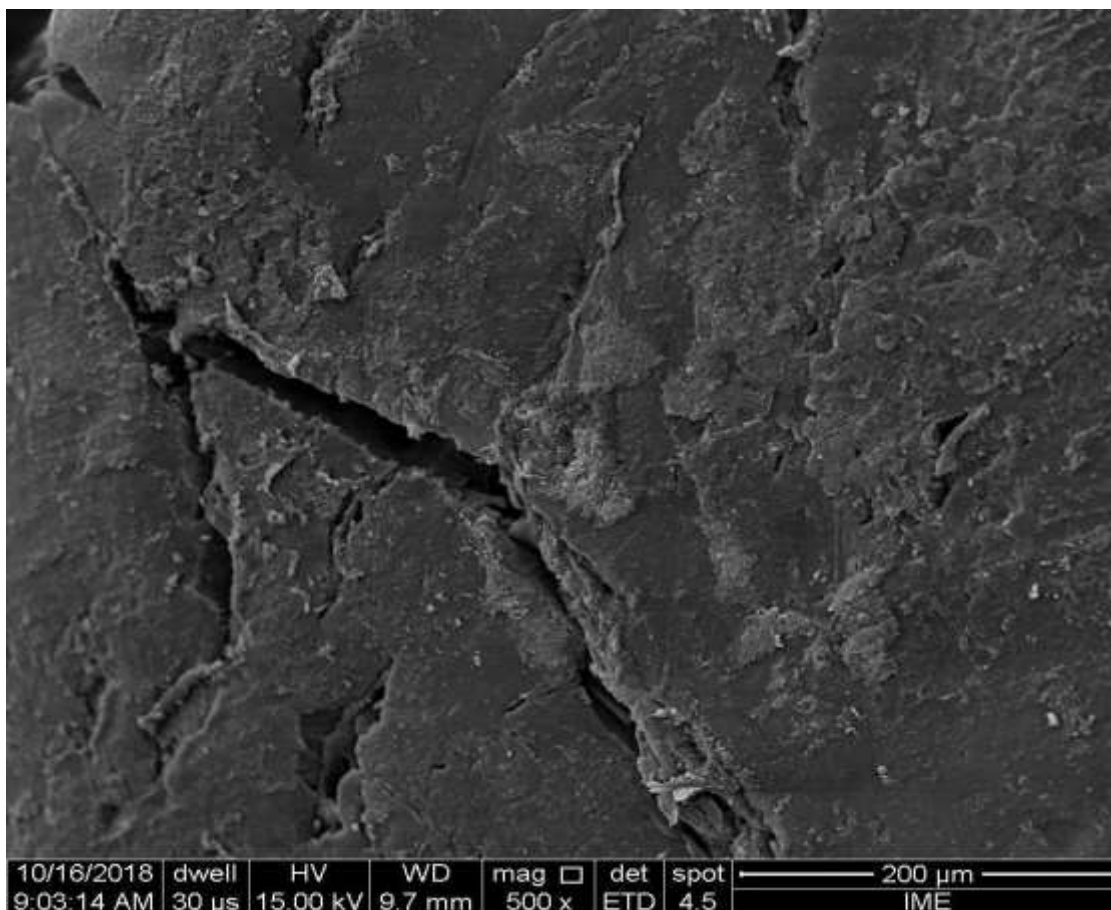


Figure 15: Scanning electron microscopy of cross-linked PMMA-based dental resins scraps after pyrolysis at 345, 1.0 atmosphere, and 130 minutes (MAG: x500).

3.6.2. EDX analysis of cross-linked PMMA-based dental resins scraps

Table 7 illustrates the energy dispersive X-ray (EDX) spectroscopy of cross-linked PMMA-based dental resins scraps before and after pyrolysis at 345°C and 1.0 atmosphere.

Table 7: Percentages in mass and atomic mass of cross-linked PMMA-based dental resins scraps before and after pyrolysis at 345°C and 1.0 atmosphere by EDX technique.

Chemical Elements	345°C, 1.0 atmosphere			PMMA-based Dental Resins Scraps		
	Mass [wt.%]	Atomic Mass [wt.%]	SD	Mass [wt.%]	Atomic Mass [wt.%]	SD
Au	-	-	-	60.10	16.10	3.03
Cu	-	-	-	13.59	11.29	0.67
C	100.00	100.00	0.00	12.81	56.30	2.99
Zn	-	-	-	4.63	3.74	0.27
Ti	-	-	-	4.21	4.64	0.23
Ni	-	-	-	2.48	2.23	0.16
O	-	-	-	1.54	5.09	0.52
Fe	-	-	-	0.63	0.59	0.07

SD= Standard Deviation.

The results show that after pyrolysis, cross-linked PMMA-based dental resins scraps becomes a carbonaceous material with a carbon content of 100% (wt.), while that of cross-linked PMMA-based dental resins scraps before pyrolysis shows the presence of Au, Cu, Zn, Ni, and Fe, chemical elements

present in gold alloys, used as a deposition film to cover the cross-linked PMMA-based dental resins scraps samples, as well as C, O, and Ti, chemical elements present in the chemical formulas of PMMA ($\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COOCH}_3$)_n, ethylene glycol dimethacrylate ($\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_4$), and Titan(IV)-oxide (TiO_2), according to the composition of cross-linked PMMA-based dental resins scraps reported by Braido *et al.* [17].

4. Conclusions

Because by thermal degradation of virgin PMMA under oxygen containing atmosphere (O_2 , Air), a mass loss of approximately 90.0% (wt.) occurs at 350 °C [19, 21], the pyrolysis temperature was set at 345°C, to minimize the energy consumption of LPG.

The deviations on the physico-chemical properties (density, viscosity, and refractive index) of distillation fractions compared to physico-chemical properties of pure MMA, indicating that high purity MMA was obtained after distillation.

The cumulative mass of reaction liquid products shows a first order kinetic behavior, with a root mean square (r^2) deviation of 0.99, showing a maximum between 90-100 minutes. The cumulative yield of reaction liquid products increases exponentially, with a root mean square (r^2) deviation of 0.98, showing a maximum between 90-100 minutes, remaining almost constant between 100 and 130 minutes. In addition, the MMA concentration between 80 and 110 minutes, decreases drastically from 97.76% to 88.00% (wt.), showing that reaction time should not exceed 80-90 minutes.

By thermal degradation of cross-linked PMMA-based dental resins scraps at 345°C and 405°C, one observes that high concentrations of MMA are achieved around 30 minutes, decreasing with reaction time up to 80 minutes, whereas a drastic decrease occurs between 80 and 130 minutes, corroborating to assert that reaction time should not exceed 80-90 minutes.

The concentration profile of methyl iso-butyrate, a side reaction product, by pyrolysis of cross-linked PMMA-based dental resins scraps at 345°C, 1.0 atmosphere, 30, 40, 50, 60, 70, 80, and 110 minutes, increases with reaction time in a sigmoid fashion, reaching around 3.75% (area.) at 110 minutes. In addition, the concentration profile of methyl iso-butyrate by pyrolysis of cross-linked PMMA-based dental resins scraps at 345, 405, and 420°C, 1.0 atmosphere, and 50 minutes, increases linearly with increasing temperature, being according to the results reported by Kaminsky and Frank [7].

SEM images of cross-linked PMMA-based dental resins scraps after pyrolysis shows that a drastic change, caused by complete carbonization of polymeric material, on the polymer morphology occurred.

Finally, the pyrolysis of cross-linked PMMA-based dental resins scraps makes it possible to depolymerize PMMA to recover large amounts of pure MMA.

Author Contributions: The individual contributions of all the co-authors are provided as follows: Paulo Bisi dos Santos Jr. contributed with formal analysis and writing original draft preparation, Douglas Alberto Rocha de Castro contributed with investigation and methodology, Armando Costa Ferreira contributed with formal analysis and writing original draft preparation, Marcelo Costa Santos contributed with formal analysis and software, Lia Martins Pereira contributed with formal analysis, software, and visualization, Haroldo Jorge da Silva Ribeiro contributed with investigation and methodology, Fernanda Paula da Costa Assunção contributed with formal analysis, software, and visualization, Lucas Pinto Bernar contributed with chemical analysis, Sergio Duvoisin Jr. contributed with resources, chemical analysis, Luiz Eduardo Pizarro Borges with co-supervision, and resources, and Nélio Teixeira Machado contributed with supervision, conceptualization, and data curation. All authors have read and agreed to the published version of the manuscript.

Acknowledgments: I would like to acknowledge and dedicate this research in memory to Hélio da Silva Almeida, Professor at the Faculty of Sanitary and Environmental Engineering/UFPa, who passed away in 13/03/2021. His contagious joy, dedication, intelligence, honesty, seriousness, and kindness will always be remembered in our hearts.

Conflicts of Interest: The authors declare no conflict of interest.

References

1. Umar Ali; Khairil Juhanni Bt. Abd Karim; Nor Aziah Buang. A Review of the properties and Applications of Poly (Methyl Methacrylate) (PMMA). *Journal Polymer Reviews*, Volume 55, 2015, Issue 4, 678-705
2. Frazer R. Q; Byron R. T; Osborne P. B; West K. P. PMMA: an essential material in medicine and dentistry. *J Long Term Eff MedImplants*. 2005; 15(6):629-639.
3. Gozum N; Unal E. S; Altan-Yaycioglu R; Gucukoglu A; Ozgun C. Visual performance of acrylic and PMMA intraocular lenses. *Eye (Lond)*. 2003 Mar;17(2):238-242
4. Pavle Spasojevic; Milorad Zrilic; Vesna Panic; Dragoslav Stamenkovic; Sanja Seslija; Sava Velickovic. The Mechanical Properties of a Poly(methyl methacrylate) Denture Base Material Modified with Dimethyl Itaconate and Di-n-butyl Itaconate.
5. Polymethyl Methacrylate (PMMA) Market Analysis By Product (Extruded Sheets, Pellets, And Acrylic Beads), By End-Use (Automotive, Construction, Electronics, Signs & Displays), Competitive Landscape, And Segment Forecasts 2018 - 2025. Market research report, 2017, March, Report ID: 978-1-68038-056-9, 105 pages, <https://www.grandviewresearch.com/industry-analysis/polymethyl-methacrylate-pmma-industry>
6. W. Kaminsky. Recycling of polymers by pyrolysis. *Journal de Physique IV Colloque*, 1993, 03 (C7), 1543-1552
7. W. Kaminsky; J. Franck. Monomer recovery by pyrolysis of poly(methyl methacrylate) (PMMA). *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 19 (1991) 311-318
8. W. Kaminsky; M. Predel, A. Sadiki. Feedstock recycling of polymers by pyrolysis in a fluidized bed. *Polymer Degradation and Stability* 85 (2004) 1045-1050
9. *Plastics – the Facts 2017*. An analysis of European plastics production, demand and waste data. 44 pages, https://www.plasticseurope.org/application/files/5715/1717/4180/Plastics_the_facts_2017_FINAL_for_website_one_page.pdf
10. H. Arisawa; T. B. Brill. Kinetics and Mechanisms of Flash Pyrolysis of Poly(methyl methacrylate) (PMMA). *Combustion and Flame*, 109 (1997) 415-426 (flash pyrolysis in micro scale)
11. W. Kaminsky; Christian Eger. Pyrolysis of filled PMMA for monomer recovery. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 58–59 (2001) 781–787
12. K. Smolders; J. Baeyens. Thermal degradation of PMMA in fluidized beds. *Waste Management* 24 (2004) 849–857
13. Bo-Sung Kang; Sang Guk Kim; Joo-Sik Kim. Thermal degradation of poly(methyl methacrylate) polymers: Kinetics and recovery of monomers using a fluidized bed reactor. *J. Anal. Appl. Pyrolysis* 81 (2008) 7–13
14. Dimitris S. Achilias. Chemical recycling of poly(methyl methacrylate) by pyrolysis. Potential use of the liquid fraction as a raw material for the reproduction of the polymer. *European Polymer Journal* 43 (2007) 2564–2575
15. Gartzten Lopez; Maite Artetxe; Maider Amutio; Gorka Elordi; Roberto Aguado; Martin Olazar; Javier Bilbao. Recycling poly- (methyl methacrylate) by pyrolysis in a conical spouted bed reactor. *Chemical Engineering and Processing* 49 (2010) 1089–1094
16. Eniko Szabo; Marton Olah; Ferenc Ronkay; Norbert Miskolczi; Marianne Blazso. Characterization of the liquid product recovered through pyrolysis of PMMA–ABS waste. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 92 (2011) 19–24
17. Rayany Stocco Braidó; Luiz Eduardo Pizarro Borges; José Carlos Pinto. Chemical recycling of cross linked poly(methyl methacrylate) and characterization of polymers produced with the recycled monomer. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 132 (2018) 47–55
18. W. R. Zeng; S. F. Li; W. K. Chow. Review on Chemical Reactions of Burning Poly(methyl methacrylate) PMMA. *Journal of Fire Sciences*, 20 (2002) 401-433
19. Toshimi Hirata; Takashi Kashiwagi; James E. Brown. Thermal and Oxidative Degradation of Poly(methyl methacrylate): Weight Loss. *Macromolecules* 1985, 18, 1410-1418
20. Lewis E. Manring. Thermal Degradation of Poly(methyl methacrylate). 2. Vinyl-Terminated Polymer. *Macromolecules* 1989, 22,2673-2677
21. Jeffery D. Peterson; Sergey Vyazovkin; Charles A. Wight. Kinetic Study of Stabilizing Effect of Oxygen on Thermal Degradation of Poly(methyl methacrylate). *J. Phys. Chem. B* 1999, 103, 8087-8092
22. Yu-Hsiang Hu; Chuh-Yung Chen. The effect of end groups on the thermal degradation of poly(methyl methacrylate). *Polymer Degradation and Stability* 82 (2003) 81–88
23. M. Ferriol; A. Gentilhomme; M. Cochez; N. Oget; J. L. Mieloszynski. Thermal degradation of poly(methyl methacrylate) (PMMA): modelling of DTG and TG curves. *Polymer Degradation and Stability* 79 (2003) 271–281
24. Zhiming Gao; Tsuyoshi Kaneko; Dongyan Hou; Masahiro Nakada. Kinetics of thermal degradation of poly(methyl methacrylate) studied with the assistance of the fractional conversion at the maximum reaction rate. *Polymer Degradation and Stability* 84 (2004) 399-403
25. Tshwafo Elias Motaung; Adriaan Stephanus Luyt; Federica Bondioli; Massimo Messori; Maria Luisa Saladino; Alberto Spinella; Giorgio Nasillo; Eugenio Caponetti. PMMA-titania nanocomposites: Properties and thermal degradation behaviour. *Polymer Degradation and Stability* 97 (2012) 1325-1333
26. Talal Fateha; Franck Richard; Thomas Rogaume; Paul Joseph. Experimental and modelling studies on the kinetics and mechanisms of thermal degradation of polymethyl methacrylate in nitrogen and air. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 120(2016) 423–433
27. Abhishek Bhargava; Patrick van Hees; Berit Andersson. Pyrolysis modeling of PVC and PMMA using a distributed reactivity model. *Polymer Degradation and Stability* 129 (2016) 199-211

28. Jie Cheng; Yong Pan; Jun Yao, Xiaoping Wang; Fei Pan; Juncheng Jiang. Mechanisms and kinetics studies on the thermal de- composition of micron Poly (methyl methacrylate) and polystyrene. *Journal of Loss Prevention in the Process Industries* 40 (2016) 139-146
29. B. J. Holland; J. N. Hay. The kinetics and mechanisms of the thermal degradation of poly(methyl methacrylate) studied by thermal analysis-Fourier transform infrared spectroscopy. *Polymer* 42 (2001) 4825–4835
30. Suriye Ozlem; Evren Aslan-Gürel; Rene M. Rossi; Jale Hacaloglu. Thermal degradation of poly(isobornyl acrylate) and its co- polymer with poly(methyl methacrylate) via pyrolysis mass spectrometry. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 100 (2013) 17–25
31. Suriye Özlem-Gundogdu; Evren Aslan Gurel; Jale Hacaloglu. Pyrolysis of poly(methyl methacrylate) copolymers. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 113 (2015) 529–538
32. Lewis E. Manring. Thermal Degradation of Poly(methyl methacrylate). 4. Random Side-Group Scission. *Macromolecules* 1991,24, 3304-3309
33. Chirag B. Godiya; Serena Gabrielli; Stefano Materazzi; Maria Savina Pianesi. Depolymerization of waste poly(methyl methac- rylate) scraps and purification of depolymerized products. *Journal of Environmental Management* 231 (2019) 1012–1020
34. Violeta Popescu; Cornelia Vasile; Mihai Brebu; George Liviu Popescu; Marioara Moldovan; Cristina Prejmorean; Lucica Stanulet; Corneliu Trisca-Rusu; Ileana Cojocar. The characterization of recycled PMMA. *Journal of Alloys and Compounds* 483 (2009) 432–436
35. G. Grause; M. Predel; W. Kaminsky. Monomer recovery from aluminium hydroxide high filled poly(methyl methacrylate) in a fluidized bed reactor. *J. Anal. Appl. Pyrolysis* 75 (2006) 236–239
36. M. Newborough; D. Highgate; P. Vaughan. Thermal depolymerization of scrap polymers. *Applied Thermal Engineering* 22 (2002) 1875–1883
37. Sasaki A, Tsuji T. Poly(methyl methacrylate) pyrolysis by two fluidized bed process. In: *The 5th symposium on feedstock and mechanical recycling of polymeric materials (ISFR2009)*. Chengdu (China), 79–83
38. W. R. Zeng; S. F. Li; W. K. Chow. Preliminary Studies on Burning Behavior of Polymethylmethacrylate (PMMA). *Journal of firesciences* 20 (2002) 297-317
39. Ruiyu Chen; Mingjun Xu. Kinetic and volatile products study of micron-sized PMMA waste pyrolysis using thermogravimetry and Fourier transform infrared analysis. *Waste Management* 113 (2020) 51-61
40. Ruiyu Chen; Quanwei Li; Xiaokang Xu; Dongdong Zhang. Pyrolysis kinetics and reaction mechanism of representative non- charring polymer waste with micron particle size. *Energy Conversion and Management* 198 (2019) 111923
41. J. V. Jayarama Krishna; Sai Srivatsa Kumar; O. P. Korobeinichev; R. Vinu. Detailed kinetic analysis of slow and fast pyrolysis of poly(methyl methacrylate)-Flame retardant mixtures. *Thermochimica Acta* 687 (2020) 178545
42. Gamzenur Özsin. Assessing thermal behaviours of cellulose and poly(methyl methacrylate) during co-pyrolysis based on an unified thermoanalytical study. *Bioresource Technology* 300 (2020) 122700
43. O. P. Korobeinichev; A. A. Paletsky; M. B. Gonchikzhapov; R. K. Glaznev; I. E. Gerasimov; Y. K. Naganovsky; I. K. Shundrina; A. Yu. Snegirev; R. Vinu. Kinetics of thermal decomposition of PMMA at different heating rates and in a wide temperature range. *Thermochimica Acta* 671 (2019) 17–25
44. Simoni da Rosa; Rayany Stocco Braidó; Nathany Lisbôa de Souza e Castro; Amanda L. T. Brandão; Marcio Schwaab; José Carlos Pinto. Modelling the chemical recycling of cross linked poly (methyl methacrylate): Kinetics of depolymerisation. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 144 (2019) 104706
45. Poudel, J.; Lee, Y.M.; Kim, H. J. Methyl methacrylate (MMA) and alumina recovery from waste artificial marble powder pyrolysis. *J Mater Cycles Waste Manag* (2020). <https://doi.org/10.1007/s10163-020-01120-4>
46. Paulo Bisi dos Santos Jr.; Haroldo Jorge da Silva Ribeiro; Caio Campos Ferreira; Lucas Pinto Bernar; Sammy Jonatan Bremer; Douglas Alberto Rocha de Castro; Armando Costa Ferreira; Conceição de Maria Sales da Silva; Maria Elizabeth Gemaque Costa; Marcelo Costa Santos; Sergio Duvoisin Junior; Luiz Eduardo Pizarro Borges; Nélio TeixeiraMachado. Kinetics of thermal degradation of PMMA-based dental resins scraps. *Asian Journal of Green Chemistry* 4 (2020) 202-219
47. A. Yu. Snegirev, V. A. Talalov, V. V. Stepanov, O. P. Korobeinichev, I. E. Gerasimov, A. G. Shmakov. Autocatalysis in thermal decomposition of polymers. *Polymer Degradation and Stability*, Volume 137, March 2017, Pages 151-16
48. Chirag B. Godiya, Serena Gabrielli, Stefano Materazzi, Maria Savina Pianesi, Nicola Stefanini, Enrico Marcantoni. Depolymer- ization of waste poly(methyl methacrylate) scraps and purification of depolymerized products. *Journal of Environmental Man- agement* 231 (2019) 1012–1020
49. Ruiyu Chen, Renming Pan, Quanwei Li. Thermal degradation characteristics, kinetics and thermodynamics of micron-sized PMMA in oxygenous atmosphere using thermogravimetry and deconvolution method based on Gauss function. *Journal of Loss Prevention in the Process Industries* 71 (2021) 104488
50. Eli K.C. Moens, Kyann De Smit 1 , Yoshi W. Marien, Alessandro D. Trigilio, Paul H.M. Van Steenberge, Kevin M. Van Geem, Jean-Luc Dubois, Dagmar R. D’hooge. Progress in Reaction Mechanisms and Reactor Technologies for Thermochemical Recy- cling of Poly(methyl methacrylate). *Polymers* 2020, 12(8), 1667
51. S. A. P. Mota, A. A. Mancio, D. E. L. Lhamas, D. H. de Abreu, M. S. da Silva, W. G. dos Santos, D. A. R. de Castro, R. M. de Oliveira, M. E. Araujo, L. E. P. Borges, N. T. Machado, Production of green diesel by thermal catalytic cracking of crude 968 palm oil (*Elaeis guineensis* Jacq) in a pilot plant, *J. Anal. Appl. Pyrolysis* 110 (2014) 1–11
52. M. C. Santos; R. M. Lourenço; D. H. de Abreu; A. M. Pereira; D. A. R. de Castro; M. S. Pereira; H. S. Almeida; A. A. Mancio; D. E. L. Lhamas; S. A. P. da Mota; J. A. da Silva Souza; S. D. Júnior; M. E. Araújo; L. E. P. Borges; N. T. Machado. Gasoline-like

- hydrocarbons by catalytic cracking of soap phase residue of neutralization process of palm oil (*Elaeis guineensis* Jacq). *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers* 71 (2017) 106-119
53. C. C. Ferreira; E. C. Costa; D. A. R. de Castro; M. S. Pereira; A. A. Mâncio; M. C. Santos; D. E. L. Lhamas; S. A. P. da Mota; A. C. Leão; S. Duvoisin Jr.; M. E. Araújo; Luiz E. P. Borges; N. T. Machado. Deacidification of organic liquid products by fractional distillation in laboratory and pilot scales. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 127 (2017) 468-489
54. Peterson Felipe Lacerda Santos; Haroldo Jorge da Silva Ribeiro; Paulo Bisi dos Santos Jr.; Caio Campos Ferreira; Lucas Pinto Bernar; Sammy Jonatan Bremer; Douglas Alberto Rocha de Castro; Armando Costa Ferreira; Conceição de Maria Sales da Silva; Maria Elizabeth Gemaque Costa; Marcelo Costa Santos; Sergio Duvoisin Junior; Luiz Eduardo Pizarro Borges; Nélio Teixeira Machado. Degradação térmica de resíduos de resinas dentárias reticuladas a base de PMMA: Recuperação do MMA. *Brazilian Journal of Development*, Curitiba, v.7, n.7, p.67318-67337 jul. 2021