



Programa de Pós-Graduação em Engenharia
de Recursos Naturais da Amazônia

HAROLDO JORGE DA SILVA RIBEIRO

**ANÁLISE DO PROCESSO DE DESPOLIMERIZAÇÃO DE RESÍDUOS DE
RESINAS DENTÁRIAS À BASE DE PMMA EM DIFERENTES ESCALAS DE
PRODUÇÃO**

Belém-PA

2024

HAROLDO JORGE DA SILVA RIBEIRO

ANÁLISE DO PROCESSO DE DESPOLIMERIZAÇÃO DE
RESÍDUOS DE RESINAS DENTÁRIAS À BASE DE PMMA EM
DIFERENTES ESCALAS DE PRODUÇÃO

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

Orientadores:

prof.º Dr. - Ing. Nélio Teixeira Machado

prof.º Dr. Luís Eduardo Pizarro Borges

Belém - PA
2024

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP) de acordo com ISBD
Sistema de Bibliotecas da Universidade Federal do Pará
Gerada automaticamente pelo módulo Ficat, mediante os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

R484a Ribeiro, Haroldo Jorge da Silva.
ANÁLISE do Processo de Despolimerização de resíduos de resinas dentárias à base de PMMA (polimetilmetacrilato) em diferentes escalas de produção / Haroldo Jorge da Silva Ribeiro. — 2024.
xiii, 138 f. : il. color.

Orientador(a): Prof. Dr. Prof. Dr. Ing. Nélio Teixeira Machado
Coorientador(a): Prof. Dr. Luís Eduardo Pizarro Borges
Tese (Doutorado) - Universidade Federal do Pará, Instituto de Tecnologia, Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Recursos Naturais na Amazônia, Belém, 2024.

1. PMMA, Pirólise, Análise de processos, Reatores, Despolimerização.. I. Título.

CDD 668.41

HAROLDO JORGE DA SILVA RIBEIRO

ANÁLISE DO PROCESSO DE DESPOLIMERIZAÇÃO DE
RESÍDUOS DE RESINAS DENTÁRIAS À BASE DE PMMA
EM DIFERENTES ESCALAS DE PRODUÇÃO

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.

Data de Aprovação: 26/06/2024

Banca Examinadora:

Documento assinado digitalmente
 **NELIO TEIXEIRA MACHADO**
Data: 10/10/2024 15:39:24-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

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

Documento assinado digitalmente
 **LUIZ EDUARDO PIZARRO BORGES**
Data: 09/10/2024 11:11:31-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

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

Documento assinado digitalmente
 **CARMEN GILDA BARROSO TAVARES DIAS**
Data: 10/10/2024 15:13:19-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

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

Documento assinado digitalmente
 **LUCAS PINTO BERNAR**
Data: 10/10/2024 09:39:42-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Prof. Dr. Lucas Pinto Bernar
(Membro Interno – FAESA/ITEC/UFPA)

Documento assinado digitalmente
 **DOUGLAS ALBERTO ROCHA DE CASTRO**
Data: 09/10/2024 09:54:03-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Prof. Dr. Douglas Alberto Rocha de Castro
(Membro Externo – DEQ/FT/UFAM)

AGRADECIMENTOS

À Deus, fonte de inspiração e guia em todos os momentos de nossas vidas, por Sua infinita sabedoria, amor e generosidade, que nos fortalecem e nos conduzem em nossos caminhos.

Aos meus amados pais, Haroldo e Jovenila, pelo amor incondicional e pela fé constante em mim. Suporte e encorajamento de vocês foram essenciais em minha jornada.

À minha amada esposa Roseli, minha eterna companheira, expresso meu profundo agradecimento e amor por estar sempre ao meu lado.

Aos meus filhos Robert e Lucas, por serem minha constante fonte de amor e inspiração durante esta jornada e na vida.

Ao meu estimado orientador e amigo, Professor Doutor Ing. Nélio Teixeira Machado. Sua orientação diligente, sabedoria acadêmica e apoio inabalável foram fundamentais para o sucesso deste trabalho.

Ao meu co-orientador, Prof. Dr. Luiz Eduardo Pizarro Borges, pelo valioso conhecimento compartilhado e pelo apoio contínuo durante a realização da parte experimental, fornecendo todo suporte técnico necessário do Laboratório de Processos da Seção de Engenharia Química do IME-RJ.

Ao meu amigo e parceiro de trabalho Prof. Dr. Douglas Alberto Rocha de Castro pela nossa amizade.

Aos meus amigos, Prof. Dr. Wenderson Gomes dos Santos, Prof. Dr. Marcelo Costa Santos, Eng^a Fernanda Assunção, Prof. Lauro Hamoy Guerreiro, Profa. Ana Cláudia Fonseca Baia, Dr. Lucas Pinto Bernar e aos graduandos Renan Marcelo e Mel Safira por todo apoio e amizade.

A CAPES pela concessão da bolsa de estudo durante o desenvolvimento deste trabalho.

RESUMO

SILVA RIBEIRO, Haroldo Jorge da. **Analysis of the Depolymerization Process of PMMA-based Dental Resin Waste at Different Production Scales.** 2024. N. 142f. (Tese de doutorado). Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Recursos Naturais, Universidade Federal do Pará, Belém, 2024.

Nos últimos anos, o uso crescente de plásticos trouxe benefícios econômicos e industriais, mas também gerou um aumento significativo na quantidade de resíduos, representando um desafio ambiental global. Nesse contexto, a pirólise emerge como uma tecnologia promissora, oferecendo potenciais soluções para lidar com o problema crescente dos resíduos plásticos e promover uma economia circular mais sustentável. Este trabalho investigou a decomposição térmica de resíduos dentários à base de poli(metacrilato de metila) (PMMA), com foco na caracterização termodinâmica e na otimização dos processos de pirólise em diferentes escalas de produção. As análises de Termogravimetria (TG) mostraram que os resíduos de PMMA são estáveis até 200 °C, iniciando a degradação com perda progressiva de massa a partir dessa temperatura. A decomposição térmica foi observada em um único estágio, com um pico de decomposição a 366 °C, dentro da faixa de 327 °C a 405 °C, predominantemente devido à despolimerização radical sob atmosferas inertes de nitrogênio e argônio. A análise de calor por DSC indicou um pico endotérmico entre 370 °C e 433 °C, destacando a complexidade dos processos envolvidos na pirólise. A caracterização energética revelou valores de 423 J/g para o calor integral, 1748 J/g para o calor de gaseificação e aproximadamente 820 J/g para o calor de decomposição, evidenciando discrepâncias que requerem investigações adicionais para compreensão completa. Em estudos com reatores de leito fixo semibatelada, observou-se que o gradiente de temperatura ao longo do leito teve impacto adverso no rendimento líquido e na concentração de MMA, especialmente nas escalas técnica e piloto, onde o gradiente foi mais pronunciado devido à espessura maior do leito. Duas variáveis críticas foram identificadas: a carga do reator e a carga de potência, cuja redução em escalas maiores resultou em temperaturas de pirólise mais baixas, impactando negativamente a produção de MMA. Além disso, foi constatado que as bordas do leito fixo apresentavam temperaturas mais altas, o que aumentou a produção de gás e reduziu o rendimento líquido. A análise da fração líquida revelou uma predominância de MMA no início da reação, com uma transição gradual para hidrocarbonetos aromáticos nos estágios finais, associada à pirolise de carvão remanescente, que se forma em maior quantidade com o aumento da escala de produção. Os resultados destacam a eficácia de temperaturas abaixo de 450 °C na produção de frações líquidas ricas em MMA, mesmo em condições de gradiente de temperatura, ressaltando a importância de taxas de aquecimento moderadas para uma despolimerização eficiente em sistemas semibatelada. Essas descobertas oferecem informações valiosas para o design de reatores e são fundamentais para a avaliação econômica e otimização de processos de reciclagem de PMMA via pirólise em diferentes escalas de produção.

Palavras-chave: PMMA, Pirólise, Escalas de Processos, Reatores; despolimerização.

ABSTRACT

SILVA RIBEIRO, Haroldo Jorge da. **Analysis of the Depolymerization Process of PMMA-based Dental Resin Waste at Different Production Scales**, 2024. N. 142f. (Thesis of doctorate degree). Graduate Program in Natural Resources Engineering, Federal University of Pará, Belém, 2024.

In recent years, the increasing use of plastics has brought economic and industrial benefits but has also led to a significant rise in waste, representing a global environmental challenge. In this context, pyrolysis emerges as a promising technology, offering potential solutions to address the growing problem of plastic waste and promote a more sustainable circular economy. This study investigated the thermal decomposition of dental waste based on poly(methyl methacrylate) (PMMA), focusing on the thermodynamic characterization and optimization of pyrolysis processes at different production scales. Thermogravimetric analysis (TG) showed that PMMA waste remains stable up to 200 °C, with degradation starting as mass loss occurs beyond this temperature. Thermal decomposition was observed to occur in a single stage, with a decomposition peak at 366 °C, within the range of 327 °C to 405 °C, primarily due to radical depolymerization under inert nitrogen and argon atmospheres. Differential Scanning Calorimetry (DSC) analysis revealed an endothermic peak between 370 °C and 433 °C, highlighting the complexity of the pyrolysis processes. The energy characterization showed specific values of 423 J/g for total heat, 1748 J/g for gasification heat, and approximately 820 J/g for decomposition heat, indicating discrepancies that require further investigation for a more complete understanding. In studies using semi-batch fixed-bed reactors, a temperature gradient along the bed was observed to have an adverse impact on the liquid yield and MMA concentration, especially in technical and pilot scales, where the gradient was more pronounced due to the thicker bed. Two critical variables were identified: reactor load and power load, both of which decreased as the process scale increased, leading to lower pyrolysis temperatures and negatively affecting MMA production. Additionally, higher temperatures were found at the edges of the fixed bed, which increased gas production and reduced liquid yield. The liquid fraction analysis revealed a predominance of MMA at the beginning of the reaction, with a gradual transition to aromatic hydrocarbons in the final stages, associated with the pyrolysis of residual char, which increased with the scale of production. The results highlight the effectiveness of temperatures below 450 °C in producing MMA-rich liquid fractions, even under temperature gradient conditions, emphasizing the importance of moderate heating rates for efficient PMMA depolymerization in semi-batch systems. These findings provide valuable insights for reactor design and are essential for the economic evaluation and optimization of PMMA recycling processes through pyrolysis at various production scales.

Keywords: PMMA, Pyrolysis, Process Scales, Reactors, Depolymerization.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 – Tipos de polímeros quanto a sua estrutura molecular	20
Figura 2 – Formação da cadeia macromolecular	22
Figura 3 – Temperaturas características do polímero: Tg, Tm, Tc	26
Figura 4 – Exemplo genérico da reação de polimerização	27
Figura 5 – Esquema da reação de polimerização do MMA por via radicalar	30
Figura 6 – Estrutura molecular do PMMA	31
Figura 7 – Iniciação com cisão de grupo vinila terminal	50
Figura 8 – Iniciação por cisão aleatória na cadeia principal.....	50
Figura 9 – Iniciação em cadeia com ligação cabeça-cabeça	51
Figura 10 – Etapa de despropagação do MIB•	51
Figura 11 – Etapa de despropagação do MP•	51
Figura 12 – Etapa de terminação	52
Figura 13 – Método de pesquisa utilizado para analisar o “scale-up” do processo de despolimerização em leito fixo de PMMA	58
Figura 14 – Resíduos de resinas dentárias à base de PMMA	59
Figura 15 – Esquema ilustrativo da unidade de pirólise em escala de laboratório.....	65
Figura 16 – Aparato experimental de pirólise em escala de laboratório	66
Figura 17 – Layout da unidade de pirólise em escala técnica.	68
Figura 18 – Unidade experimental de pirólise (IME-RJ)	68
Figura 19 – Reator de pirólise (R-01).....	70
Figura 20 – Sistema de resfriamento da unidade.....	71
Figura 21 – Trocador de calor multitubular.....	71
Figura 22 – Vaso de coleta (VC-02).....	72
Figura 23 – sistema de queima (“Flare”)	72
Figura 24 – sistema de queima (“Flare”)	73
Figura 25 – Unidade de pirólise piloto	73
Figura 26 – Layout da Unidade Piloto	74
Figura 27 – Configuração clássica do sistema de pirólise de leito fixo semibatelada.....	76
Figura 28 – Análise termogravimétrica (TG/DTG) de resíduos de resina dentária à base de PMMA.....	79
Figura 29 – Fluxo de calor medido por DSC de PMMA.....	80

Figura 30 – Medição do fluxo de calor da decomposição do PMMA corrigida pela linha de base	81
Figura 31 – Efeito da temperatura no rendimento de produtos líquidos, coque e fase gasosa na despolimerização de resíduos dentários à base de PMMA a 425, 450 e 475 °C em escala técnica.....	85
Figura 32 – Temperatura do reator piloto e perfil da fase líquida da despolimerização do PMMA a 450 °C.....	87
Figura 33 – Perfil de temperatura (T x t) do processo de despolimerização do PMMA nas três escalas de processo.....	88
Figura 34 – Temperatura do reator em escala técnica e perfil de fase líquida recuperada da despolimerização do PMMA a 450 °C.....	89
Figura 35 – Concentração de MMA da fase líquida das três diferentes escalas de produção..	90
Figura 36 – Concentração de subprodutos da fração líquida de despolimerização do PMMA em escala técnica.....	91
Figura 37 – Concentração de produtos secundários da fração líquida de despolimerização do PMMA em escala piloto.....	92
Figura 38 – Concentração do MMA da fração líquida de despolimerização do PMMA em escala técnica.....	93

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Energias de ligação para ligações C-H em carbono primário, secundário e terciário	41
Tabela 2 – Tipos de pirólise e suas especificações.....	44
Tabela 3 – Parâmetros que afetam a distribuição dos produtos de pirolise.....	46
Tabela 4 – Tipos de reatores de pirólise e suas principais características.....	49
Tabela 5 – Principais produtos da pirólise do PMMA em diferentes temperaturas	55
Tabela 6 – Revisão da literatura sobre pirólise de PMMA com foco em escala de processo ..	56
Tabela 7: Dimensões dos três reatores cilíndricos utilizados para estudar o aumento de escala da despolimerização do PMMA.....	77
Tabela 8: Condições de processo e rendimentos da reação de degradação térmica de resinas dentárias à base de PMMA a 450°C em escalas de laboratório, técnica e piloto.	83

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	13
1.2 OBJETIVOS	15
1.2.1 Geral	15
1.2.2 Específicos	15
1.3 ORGANIZAÇÃO ESTRUTURAL DA PESQUISA	16
2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA.....	18
2.1 POLÍMEROS.....	18
2.1.1 Classificação de polímeros.....	19
2.1.2 Terminologias.....	22
2.1.3 Propriedades dos polímeros	22
2.1.4 Propriedades mecânicas dos polímeros.....	23
2.1.5 Propriedades térmicas de polímeros.....	24
2.1.5.1 Temperaturas de transição características em polímeros	24
2.1.6 Síntese de Polímeros	26
2.1.6.1 Polimerização	26
2.1.7 Polímeros à base de metilmetacrilato (MMA)	29
2.1.8 Reação de polimerização do Metacrilato de Metila (MMA)	29
2.1.9 Poli(metilmetacrilato) (PMMA).....	30
2.1.9.1 Conceitos, estrutura e aplicabilidade do PMMA.....	30
2.1.9.2 Resinas acrílicas a base de Poli(Metilmetacrilato) (PMMA)	32
2.1.9.3 Resinas acrílicas e seu uso na Odontologia: tipos e composição	33
2.1.2 Gestão de resíduos plásticos.....	36
2.1.3 Degradação de Polímeros.....	40
2.1.3.1 Degradação térmica de polímeros	41
2.1.4 Pirólise.....	42
2.1.5 Tipos de reatores	48
2.1.6 Despolimerização do PMMA via pirólise	50
3 MATERIAIS E MÉTODOS	58
3.1 MATERIAIS.....	58
3.1.1 Resinas Dentárias à base de PMMA	58
3.2 CARACTERIZAÇÃO TÉRMICA E MORFOLÓGICA DA MATÉRIA PRIMA.....	59
3.2.1 Análise Termogravimétrica (TGA).....	59
3.2.2 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)	60
3.2.3 Análise de Microscopia Eletrônica de Varredura e Espectroscopia de Energia Dispersiva (MEV/EDS).....	60

3.3 CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DO PRODUTO LÍQUIDO DA REAÇÃO DE DESPOLIMERIZAÇÃO DO PMMA	61
3.3.1 Densidade	61
3.3.2 Índice de Refração.....	62
3.3.3 Viscosidade Cinemática	62
3.4 CARACTERIZAÇÃO COMPOSICIONAL DO PRODUTO LÍQUIDO DA REAÇÃO DE DEPOLIMERIZAÇÃO DO PMMA	63
3.4.1 Análise por Cromatografia Gasosa Acoplada a Espectrofotômetro de Massa.....	63
(GC-MS).....	63
3.5 PROCESSO DE PIRÓLISE	64
3.5.1 Processo de pirólise em escala de laboratório	64
3.5.1.1 Descrição da unidade experimental de pirólise	64
3.5.1.2 Procedimento experimental de pirólise em escala de laboratório	66
3.5.2 Processo de pirólise em escala técnica (semi-piloto)	67
3.5.2.1 Descrição da unidade experimental de pirólise	67
3.5.2.2 Experimentos de pirólise em unidade técnica (semi – piloto).....	69
3.5.3 Processo de pirólise em unidade piloto	69
3.5.3.1 Descrição da unidade piloto e suas seções	70
3.5.3.2 Experimentos de Pirólise	74
3.6 BALANÇO DE MASSA DO PROCESSO DE DESPOLIMERIZAÇÃO DO PMMA	75
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO	78
4.1 CARACTERIZAÇÃO DA DECOMPOSIÇÃO TÉRMICA DE RESÍDUOS DENTÁRIOS A BASE DE PMMA	78
4.2 CARACTERIZAÇÃO MORFOLÓGICA DE RESÍDUOS DENTÁRIOS A BASE DE PMMA	82
4.3 ANÁLISE DO EFEITO DE AUMENTO DE ESCALA NO RENDIMENTO DOS PRODUTOS	83
4.4 EFEITO DO ESCALONAMENTO NA COMPOSIÇÃO QUÍMICA DA FASE LÍQUIDA.....	89
4.5 CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DO PRODUTO LÍQUIDO DA REAÇÃO DE DESPOLIMERIZAÇÃO DO PMMA	94
5 CONCLUSÃO.....	95
REFERÊNCIAS	98
ANEXO 1.....	113
ANEXO 2.....	139
ANEXO 3.....	140
ANEXO 4.....	142

1 INTRODUÇÃO

A ascensão do uso de plásticos nas últimas décadas trouxe uma série de benefícios, como a substituição de materiais tradicionais, a redução de custos de produção e a diversificação de aplicações em diversos setores da indústria. Notadamente, o aumento significativo na produção e uso de plásticos, nos últimos tempos, é uma influência global e tem sido impulsionado por vários fatores, incluindo as tendências dos plásticos, seu baixo custo de produção e a expansão de setores que dependem desses materiais. Todavia, com essa rápida expansão, produziu-se também uma quantidade proporcionalmente elevada de resíduos plásticos, apresentando desafios significativos para o meio ambiente e a sustentabilidade global.

O termo “plástico” é sinônimo de polímero sintético e inclui diferentes tipos de polímeros. O primeiro polímero totalmente sintético “baquelite” foi patenteado há mais de cem anos (1907). Porém, os mais importantes do ponto de vista de seu volume de produção, são conhecidos há mais de sessenta anos e tiveram um aumento explosivo em sua produção somente a partir da segunda guerra mundial (LEHNINGER *et al.*, 2000).

Atualmente o volume de produção de polímeros supera as correspondentes produções conjuntas de aço e alumínio. Anualmente são produzidas mais de 400 milhões de toneladas de plástico ao redor do mundo, segundo afirma o estudo *Plastic pollution* do banco Credit Suisse. O número corresponde a, aproximadamente, 57 quilogramas de plástico por habitante.

Existem uma grande variedade de materiais poliméricos, como polimetilmetacrilato (PMMA), policarbonato (PC), tereftalato de polietileno (PET) e polidimetilsiloxano (PDMS), os quais possuem diferentes características químicas e físicas que os tornam convenientes na fabricação diversificada de produtos plásticos (LIMA, 2012).

O poli(metilmetacrilato) (PMMA), conhecido popularmente como acrílico ou vidro acrílico, é um polímero termoplástico, cuja versatilidade faz com que ele seja uma escolha preferida em muitas indústrias (indústria automobilística, construção, móveis, eletrônica, mídia ótica, comunicação móvel, cosméticos, medicina/odontologia e até na indústria de brinquedos), proporcionando soluções inovadoras e eficientes em diversas aplicações. Suas características únicas, como transparência, leveza, durabilidade e facilidade de processamento, o tornam uma escolha popular em uma variedade de aplicações. É um polímero 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).

os materiais poliméricos, em particular o PMMA, se popularizaram na área biomédica, sendo muito utilizados para a fabricação de próteses ortopédicas, lentes de contato, pele artificial, dentaduras, agentes embolizantes, dentre muitas outras aplicações (PEIXOTO, 2007). Na odontologia e deodontologia, o PMMA desempenha um papel significativo, pois é comumente utilizado em resinas e próteses dentárias, uma vez que, possui características específicas ótimas de biocompatibilidade, estabilidade mecânica e capacidade de aderir aos dentes, assim como, à sua não permeabilidade aos fluidos corporais, boa aparência estética, ausência de sabor, odor e irritação aos tecidos.

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(metilmacrilato). Contudo, no processo produtivo de dentes artificiais, aproximadamente 80% do polímero produzido é descartado, 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).

Como o PMMA não é degradável, é necessário pensar e aplicar uma forma eficaz de reciclar esse material (e outros tipos de plástico), a fim de evitar seu acúmulo no meio ambiente, poluindo os ecossistemas terrestres e marinhos. Os resíduos plásticos podem ser reciclados por meio de diferentes estratégias, como primária (reaproveitamento do resíduo quase inalterado para outras aplicações), secundária (processos mecânicos como peletização, extrusão, moldagem por injeção, trefilação e trituração), terciária (processos químicos e termoquímicos como tratamentos enzimáticos, pirólise e gaseificação) e quaternária (incineração). Dessas estratégias, uma das mais promissoras técnicas para a reciclagem do PMMA é o processo de pirólise (reciclagem química), pois pesquisas têm mostrado que é possível obter a despolimerização quase completa da cadeia do PMMA, convertendo-o em metacrilato de metila (MMA), seu monômero de origem. (DAI *et al.*, 2022; ALI *et al.*, 2015; SPAJOSEVIC *et al.*, 2015).

A pirólise do PMMA tem sido extensivamente estudada por pesquisadores em todo o mundo. Do ponto de vista do desenho de processos, alguns trabalhos serão ser destacados para uma melhor compreensão do nosso estudo. Uma questão essencial no design de processos é a diferença entre escalas de produção, o que poderia ser esperado no aumento de escala de um

processo? Kaminsky *et al.* (1985) investigaram o aumento de escala em uma planta de pirólise plástica usando um reator de leito fluidizado, destacando a facilidade de manter uma distribuição homogênea de temperatura e a consistência do produto. Eles observaram diferenças na composição dos produtos entre escalas de laboratório e piloto, bem como entre pneus inteiros e fragmentados em escalas semi-industriais. Embora forneçam informações detalhadas sobre a construção das plantas de pirólise, não abordam especificamente o impacto da escala de produção nos rendimentos dos produtos.

Diante desse cenário, a despolimerização do poli (metacrilato de metila) (PMMA) emerge como uma abordagem promissora para o desenvolvimento de processos de reciclagem eficientes e sustentáveis, que pode potencialmente resultar na obtenção do monômero metacrilato de metila (MMA). No entanto, apesar de avanços significativos na pesquisa sobre despolimerização de PMMA, nas últimas décadas, muitos desafios permanecem em termos de eficiência, seletividade e escalabilidade dos processos. Nesse contexto, o presente trabalho visa investigar de forma sistemática, o comportamento da degradação térmica, via pirólise, do poli (metacrilato de metila) (PMMA), oriundos de resíduos de resinas dentárias, em diferentes escalas de produção (piloto, técnica e laboratório), e a influência do escalonamento na concentração de metacrilato de metila (MMA) no produto líquido de reação.

1.2 OBJETIVOS

1.2.1 Geral

Avaliar o efeito da escala de processo na pirólise de resíduos de resinas dentárias a base de PMMA em reatores semi-batelada de leito fixo, investigando a influência dos parâmetros temperatura e tempo reacional no rendimento do produto e no teor de MMA da fase líquida.

1.2.2 Específicos

- Realizar e investigar o Processo de Pirólise de resíduos de próteses dentárias à base de PMMA em Unidade de Escala de laboratório a 450 °C;

- Realizar e investigar o Processo de Pirólise de resíduos de próteses à base de PMMA em Unidade de Escala Técnica (semi-piloto) a 425, 450 e 475°C;
- Realizar e investigar o Processo de Pirólise de resíduos de próteses à base de PMMA em Unidade de Escala piloto a 450 °C;
- Realizar a caracterização morfológica de aparas dentárias à base de PMMA através de análise de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS).
- Realizar a caracterização térmica dos resíduos de próteses dentárias a base de PMMA por termogravimetria (TG/DTG) e calorimetria exploratória diferencial (DSC);
- Realizar a caracterização físico-química do produto líquido obtido no processo de pirólise em diferentes escalas de produção;
- Realizar a caracterização composicional do produto líquido obtido no processo de pirólise através de análise de GC-MS;
- Avaliar a influência da temperatura e do tempo reacional no rendimento do processo e na qualidade dos produtos líquidos obtidos; e
- Comparar os rendimentos dos produtos líquidos obtidos da pirólise do PMMA nas escalas diferentes escalas de produção (laboratório, técnica e piloto).

1.3 ORGANIZAÇÃO ESTRUTURAL DA PESQUISA

A estrutura desta tese segue uma organização lógica de conteúdos e está sequenciada da seguinte forma: seção 1 exibe uma breve apresentação do tema e a declaração da motivação para a realização da pesquisa, assim como os objetivos geral e específicos. Na seção 2 é realizado o levantamento detalhado do estado da arte e a utilização da sustentação científica relevante para a fundamentação teórica da pesquisa. Já na seção 3 são expostos a metodologia e o aparato experimental empregados no desenvolvimento dos experimentos. Adiante seção 4 é feita a discussão dos resultados geralmente envolvendo a interpretação de representações visuais (gráficos e tabelas), destacando os principais achados e explicando seu significado em relação à teoria e à fundamentação da pesquisa. Na seção 5 são apresentadas as conclusões da pesquisa, derivadas da análise dos resultados discutidos, que geralmente consistem em

respostas aos questionamentos iniciais, bem como as sugestões e perspectivas para trabalhos futuros. E por fim, no Capítulo 6 são listadas as referências bibliográficas utilizadas ao longo do trabalho.

2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

2.1 POLÍMEROS

O termo polímero foi criado pelo famoso químico alemão J. Berzelius em 1832. Na realidade Berzelius tentou criar um termo para diferenciar moléculas orgânicas que possuíam os mesmos elementos químicos, mas não necessariamente as mesmas propriedades químicas, como por exemplo, os gases etileno e buteno. Inicialmente estas moléculas foram chamadas de isoméricas e posteriormente Berzelius esclareceu que as moléculas de buteno, possuindo 4 átomos de carbono e 8 átomos de hidrogênio, seriam o estado polimérico das moléculas de etileno, que em sua opinião possuíam 1 átomo de carbono e 2 átomos de hidrogênio. Assim, o termo polímero foi utilizado para representar as moléculas de buteno como sendo constituídas de muitas (poli) unidades (meros) de etileno (MORAWETZ apud HAGE JR., 1998, p.6).

Conforme explica Canevarolo Jr. (2013), o entendimento sobre polímeros ganhou destaque no início do século XX, quando o químico alemão Staudinger propôs que esses materiais são formados por longas cadeias moleculares contínuas, às quais denominou "macromoléculas". Antes de sua teoria, os polímeros eram geralmente considerados agregados de moléculas menores, eram na verdade compostos de moléculas muito maiores, formando cadeias ou redes. Sua teoria foi inicialmente recebida com ceticismo, pois desafiava conceitos estabelecidos na época. No entanto, ao longo do tempo, as evidências experimentais começaram a corroborar suas ideias. Staudinger sugeriu que as macromoléculas eram formadas por meio de ligações covalentes entre unidades repetitivas, chamadas monômeros. Ele também desenvolveu a ideia de que diferentes arranjos e tamanhos de macromoléculas poderiam resultar em diferentes propriedades físicas e químicas dos polímeros.

Canevarolo Jr. (2002), ao comentar as relações entre os conceitos, relata que enquanto todos os polímeros são macromoléculas, por outro lado nem todas as macromoléculas são polímeros. Isso porque os polímeros são um subconjunto específico de macromoléculas que possuem unidades químicas repetitivas. Enfatizando que, embora compartilhem características comuns, como tamanho molecular elevado, as diferenças na estrutura e na repetição das unidades químicas definem a classificação específica de uma substância como polímero.

Para Callister Jr. (2008) os polímeros são descritos como materiais compostos por cadeias poliméricas extensas, que são moléculas longas formadas pela repetição de unidades estruturais, chamadas monômeros, ligadas por ligações covalentes. Essas cadeias podem variar em comprimento, dependendo do número de monômeros repetidos. Também menciona que,

os polímeros comercialmente interessantes geralmente têm pesos moleculares da ordem de 10.000 g/mol e que essa faixa de pesos moleculares é significativa porque influencia diretamente várias propriedades dos polímeros, como viscosidade, solubilidade, resistência mecânica e processabilidade.

A observação feita por Júnior (2007) sobre a influência da estrutura molecular do polímero na sua aplicação final destaca a incrível versatilidade desse material. Essa versatilidade é claramente evidenciada pelo aumento impressionante na produção global de plásticos ao longo dos anos, conforme relatado pela Plastics Europe, ratificando um salto significativo de 245 milhões de toneladas, em 2006, para 348 milhões de toneladas, em 2017. Esse crescimento substancial reflete não apenas a demanda crescente por produtos plásticos em várias indústrias, mas também a capacidade da indústria de polímeros de se adaptar e inovar continuamente.

2.1.1 Classificação de polímeros

Segundo salienta Braido (2014), a classificação dos polímeros pode variar dependendo de vários fatores, incluindo as características dos monômeros envolvidos na sua síntese, os processos de produção utilizados ou as propriedades desejadas para sua aplicação final. Isso resulta em uma diversidade de sistemas de classificação na literatura. 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 (MANO; MENDES, 2003). Em seguida são relatadas as classificações de polímeros mais oportunas para os objetivos da presente pesquisa.

Quanto à ocorrência na natureza podem ser classificados como naturais, são aqueles encontrados espontaneamente na natureza, como a seda, a celulose, as fibras de algodão, a borracha natural 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) (SPINACÉ; PAOLI, 2005; VAUTHIER; BOUCHEMAL, 2009).

Os polímeros também podem ser classificados de acordo com a estrutura molecular das cadeias como lineares, ramificados ou reticulados (Figura 1). Os polímeros lineares são aqueles que possuem apenas uma cadeia principal, em que os monômeros se ligam de forma sequencial e contínua, estando suas unidades repetitivas dispostas nessa cadeia de forma reta ou quase reta, sem ramificações laterais significativas. Polímeros ramificados são aqueles em que da cadeia principal

partem prolongamentos formados pelo mesmo mero que compõe a cadeia principal ou por um outro mero formando diferentes arquiteturas. Vale ressaltar, que essas ramificações laterais podem afetar as propriedades físicas e químicas do polímero, como densidade e ponto de fusão. 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. Polímeros reticulados podem apresentar baixa ou alta densidade de ligações cruzadas, sendo leve ou altamente reticulados, a depender do número de ligações cruzadas por mero, como consequência têm resistência térmica elevada e são pouco solúveis em solventes quando comparados com polímeros de composição similar, mas com cadeia linear (CALLISTER; RETHWISCCH, 2009).

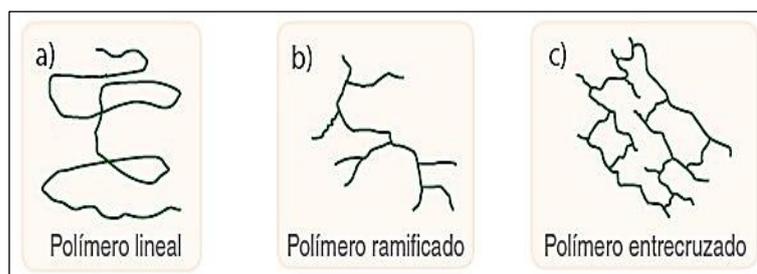


Figura 1 – Tipos de polímeros quanto a sua estrutura molecular

Canevarolo (2013) destaca que na classificação dos polímeros quanto ao mecanismo de polimerização sugerido por Carothers em 1929, eles são divididos em duas grandes classes: polímeros de adição e de condensação. Os polímeros de adição são aqueles em que, durante a sua formação (reação dos monômeros), não há perda de massa na forma de compostos de baixo peso molecular. Assumindo-se conversão total, ou seja, o peso do polímero formado é igual ao peso do monômero adicionado. Os polímeros de condensação, por sua vez, são formados através de reações de condensação entre monômeros contendo grupos funcionais reativos. Durante essa reação, ocorre a eliminação de uma molécula de baixo peso molecular, como água ou um álcool, resultando na formação de uma ligação covalente entre os monômeros. Essas reações de condensação geralmente envolvem grupos funcionais específicos, como hidroxilas (-OH) e carboxilas (-COOH) em polímeros como poliésteres e poliamidas. Um exemplo clássico é a síntese do poliéster PET (tereftalato de polietileno), que ocorre através da reação entre o ácido tereftálico e o etilenoglicol, com a eliminação de água.

De acordo com o comportamento mecânico, citado por Mano e Mendes (1999), os polímeros podem ser divididos em três grandes grupos: plásticos, borrachas (elastômeros) e

fibras. De modo que os plásticos em função de sua fusibilidade e/ ou solubilidade, podem ser denominados de termoplásticos e termorrígidos (termofixos). 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 substancial de temperatura e marginal da pressão, explica Canevarolo (2013), amolecem e fluem, adquirindo a forma do molde, reagem quimicamente, formando ligações cruzadas entre cadeias e se solidificam. Assim, aumentos subsequentes de temperatura e de pressão não tem mais influência, tornando-os materiais insolúveis, infusíveis e não recicláveis por via mecânica. Nessa categoria destacam-se a resina de fenol-formaldeído (baquelite), epóxi (araldite), etc.

Mano e Mendes (1999) explicam que a estrutura reticulada de um polímero termorrígido pode ser atribuída a ligações covalentes fortes ou a ligações hidrogênicas mais fracas. Dependendo disso, o polímero é classificado como termorrígido químico ou termorrígido físico, respectivamente. Afirmam também que o grau de interação/interligação dessas cadeias afeta a processabilidade, que tem grande importância tecnológica.

Canevarolo (2013) explica que a estrutura do estado sólido em polímeros consiste no modo como as cadeias moleculares estão empacotadas formando a massa sólida. Logo, classifica polímeros quanto a morfologia no estado sólido em amorfos e semicristalinos. Neste as moléculas exibem um empacotamento regular, ordenado, em determinadas regiões. Naquele elas são orientadas aleatoriamente e estão entrelaçadas.

Os polímeros podem ser classificados conforme a estrutura de suas cadeias macromoleculares, sendo que essa classificação inclui duas categorias principais: homopolímeros e copolímeros. Homopolímeros são formados a partir de um único tipo de monômero, o que resulta em cadeias poliméricas compostas por unidades repetitivas idênticas ao longo de toda a estrutura. Em contrapartida, os copolímeros são produzidos a partir de dois ou mais tipos diferentes de monômeros. Nesse processo, os monômeros distintos são polimerizados conjuntamente, o que gera cadeias poliméricas contendo segmentos com diferentes tipos de unidades repetitivas (Figura 2). A distinção entre essas categorias é fundamental para entender as propriedades físicas e químicas dos materiais poliméricos e suas diversas aplicações industriais. (YONG E LOVELL, 2011).

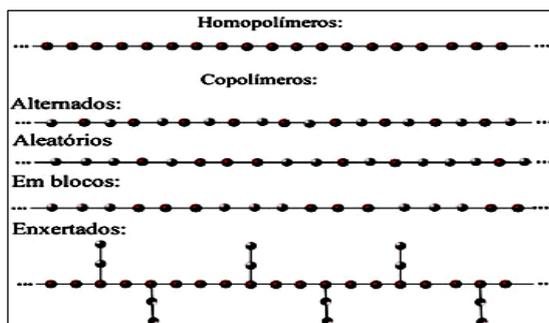


Figura 2 – Formação da cadeia macromolecular
Fonte: Santos (2020)

2.1.2 Terminologias

Canevarolo Jr. (2003) propõe uma classificação das nomenclaturas de polímeros com base em três critérios principais:

- **Nomenclatura Estrutural ou Sistemática:** Esse tipo de nomenclatura descreve a estrutura química completa do polímero, incluindo a estrutura dos monômeros e a ligação entre eles. É uma abordagem detalhada e precisa, mas pode ser complexa para polímeros de cadeia longa.
- **Nomenclatura Comercial ou Marca Registrada:** Aqui, os polímeros são denominados de acordo com marcas comerciais específicas ou nomes de produtos. Isso é comum na indústria, onde os polímeros são frequentemente comercializados sob nomes de marcas registradas que podem não refletir diretamente a estrutura química do polímero.
- **Nomenclatura Genérica:** Esta é uma nomenclatura mais simplificada e geral, onde os polímeros são denominados de acordo com características estruturais ou propriedades funcionais. Por exemplo, termos como polietileno, polipropileno, poliéster, entre outros, são usados para descrever classes de polímeros com características similares.

2.1.3 Propriedades dos polímeros

As propriedades dos polímeros variam progressivamente com o peso molecular, que depende das condições de polimerização para cada monômero. Para a mesma estrutura polimérica, essa variação torna-se pouca expressiva quando os pesos atingem ou excedem a ordem de grandeza de 10^5 . Paralelamente, pode ser esperado também aumento na viscosidade das soluções, na capacidade de formação de filmes, na resistência à tração, ao impacto, ao calor,

a solvente etc. (P.C. PAINTER; M.M. COLEMAN, 2008; R.O. EBEWELE, 1990; W.D. CALLISTER JR., 2000).

Shaw (1978) destaca as propriedades morfológicas dos polímeros, como cristalinidade, amorficidade e orientação molecular, enfatizando sua importância na determinação do comportamento mecânico e físico dos materiais poliméricos. Ele descreve a cristalinidade como a organização regular e ordenada das cadeias poliméricas em uma estrutura cristalina, o que confere maior rigidez e densidade ao material. Por outro lado, a amorficidade refere-se às regiões onde as cadeias poliméricas estão desordenadas e não possuem uma estrutura cristalina definida, proporcionando flexibilidade e transparência ao polímero. Shaw (1978) também explora a orientação molecular, que é a direção preferencial na qual as cadeias poliméricas estão alinhadas dentro do material. Essa orientação pode ser induzida durante o processamento do polímero e afeta suas propriedades mecânicas, como resistência à tração e resistência ao impacto.

2.1.4 Propriedades mecânicas dos polímeros

As propriedades mecânicas dos materiais são características que descrevem o comportamento de um material sob a ação de forças externas, como tensão, compressão, torção ou impacto. Essas propriedades incluem a resistência, rigidez, ductilidade, tenacidade, entre outras, e são fundamentais para determinar como um material se comporta em diferentes condições de carga e ambiente.

Segundo Canevarolo (2013), as propriedades mecânicas dos polímeros são definidas pela forma como esses materiais reagem às solicitações mecânicas aplicadas, que podem ser tanto de tensão quanto de deformação. A natureza desta resposta depende da estrutura química, temperatura, tempo e das condições de processamento do polímero. Explica também que a avaliação das propriedades mecânicas pode ser realizada de forma estática ou dinâmica. Outrossim, a caracterização do comportamento mecânico pode ser feita atingindo-se ou não a ruptura do material.

Para Painter e Coleman (2008), o módulo de elasticidade, também conhecido como módulo de Young, é uma medida da rigidez do material. Ele descreve a capacidade do polímero de retornar à sua forma original após a remoção da carga de tração e está relacionado à inclinação da curva tensão-deformação na região elástica. Explicam também que a resistência ao impacto se refere à capacidade do polímero de absorver energia durante a deformação sob

cargas de impacto. É uma medida importante para materiais que são expostos a condições de impacto, como em aplicações de embalagens ou na fabricação de peças automotivas.

Callister Jr. (2000) aborda os mecanismos de deformação plástica, destacando o escorregamento das cadeias poliméricas e o arrasto de cadeias, que resultam na deformação permanente dos materiais. Além disso, ele explora os modos de falha dos polímeros, que incluem a fratura frágil e a fratura dúctil. A fratura frágil ocorre quando o material falha sem deformação significativa, enquanto a fratura dúctil envolve uma deformação considerável antes da falha.

2.1.5 Propriedades térmicas de polímeros

De acordo com Ebewele (1990), as propriedades térmicas dos polímeros dizem respeito ao comportamento desses materiais em resposta ao calor, abrangendo aspectos como a condução, o armazenamento e a reação às variações de temperatura. Essas propriedades são fundamentais para entender o desempenho dos polímeros em uma variedade de aplicações, desde a fabricação de produtos até o processamento em condições específicas.

A seguir, Painter e Coleman (2008) fornecem uma breve explicação sobre alguns conceitos fundamentais relacionados às propriedades térmicas dos polímeros:

- **Capacidade Térmica:** Refere-se à quantidade de calor necessária para elevar a temperatura de uma unidade de massa do material em uma unidade de temperatura. Em outras palavras, é a capacidade do material de armazenar calor.
- **Condutividade Térmica:** É a taxa na qual o calor é conduzido através do material. Uma alta condutividade térmica significa que o material é eficiente na condução de calor.
- **Expansão Térmica:** Refere-se à variação das dimensões do material em resposta a variações de temperatura. Os polímeros geralmente têm uma expansão térmica maior do que os metais e cerâmicas.
- **Transições de Fase:** São mudanças na estrutura molecular do polímero em resposta a variações de temperatura. As transições de fase importantes para os polímeros incluem a transição vítrea, a transição de cristalino para amorfo e a fusão.
- **Estabilidade Térmica:** Refere-se à capacidade do material de resistir a degradação térmica, como decomposição ou mudanças na estrutura molecular, quando exposto a altas temperaturas.

2.1.5.1 Temperaturas de transição características em polímeros

Canevarolo Jr. (2013) ressalta que os polímeros, de maneira geral, podem apresentar pelo menos três temperaturas de transição importantes, que desempenham papéis fundamentais em seu comportamento térmico. Essas temperaturas incluem a temperatura de transição vítrea (T_g), a temperatura de fusão (T_m) e, em alguns casos, a temperatura de decomposição térmica, cada uma influenciando diretamente as propriedades e a estabilidade do material polimérico:

- **Temperatura de Transição Vítrea (T_g):** A T_g é de fato a temperatura abaixo da qual o polímero se torna rígido e frágil, perdendo sua capacidade de fluir significativamente. Isso ocorre devido a uma mudança na natureza do movimento molecular, onde as cadeias poliméricas passam de um estado de alta mobilidade para um estado de baixa mobilidade. Essa transição marca a mudança de comportamento do polímero de um estado "borrachoso" para um estado "vítreo", onde as cadeias poliméricas estão mais rigidamente arranjadas e o material se comporta de forma mais semelhante a um sólido do que a um líquido. A compreensão da T_g é essencial para o processamento e uso de polímeros em uma variedade de aplicações, desde embalagens até dispositivos eletrônicos.

- **Temperatura de Fusão (T_m):** Esta é a temperatura na qual um polímero cristalino faz a transição do estado sólido para o estado líquido, perdendo sua estrutura ordenada. Quando um polímero cristalino é aquecido acima de sua temperatura de fusão, a energia térmica fornecida ao material supera a energia de ligação entre as cadeias poliméricas, fazendo com que as cadeias se tornem móveis o suficiente para perderem sua ordem cristalina. Como resultado, o material se torna um líquido amorfo. É importante ressaltar que a temperatura de fusão é específica para polímeros cristalinos, que possuem regiões altamente ordenadas em sua estrutura molecular. Em contraste, os polímeros amorfos, que não possuem uma estrutura cristalina definida, não exibem uma temperatura de fusão clara. Em vez disso, eles podem passar por uma transição vítrea (T_g), como mencionado anteriormente, na qual suas propriedades mecânicas mudam significativamente.

- **Temperatura de Decomposição (T_d):** Essa temperatura é um parâmetro importante para os polímeros, pois marca o início da decomposição térmica do material. Quando um polímero é aquecido além de sua temperatura de decomposição, ocorrem reações químicas irreversíveis que levam à quebra das ligações moleculares na cadeia polimérica. Isso resulta na perda de suas propriedades mecânicas e físicas, levando à formação de produtos de decomposição, como gases, líquidos e sólidos, que podem incluir substâncias tóxicas. Portanto, a temperatura de decomposição é uma consideração importante no processamento e no uso de polímeros em aplicações onde a estabilidade térmica é essencial. A Figura 3 esboça as temperaturas de transição características de polímeros.

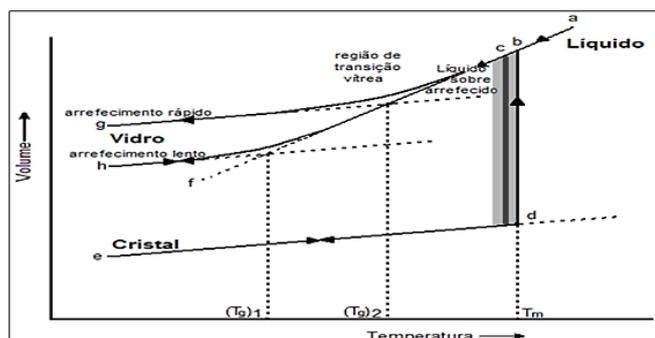


Figura 3 – Temperaturas características do polímero: T_g , T_m , T_c

2.1.6 Síntese de Polímeros

2.1.6.1 Polimerização

De acordo com Santos (2009) a grande quantidade de polímeros na sociedade surgiu devido às propriedades tão diversas desses materiais, por meio de reações de polimerização, que possibilitou o surgimento e a fabricação de uma ampla variedade de objetos que são utilizados atualmente em nosso dia a dia. Com a síntese artificial de polímeros, novos processos foram criados e aperfeiçoados a partir de 1860, possibilitando a obtenção de plásticos, borrachas e resinas cada vez mais sofisticados devido a aplicação da engenharia molecular e da tecnologia industrial, aplicada nos processos de fabricação. Dessa forma tornou-se possível diminuir os custos de produção, aumentando a utilização desses materiais como matéria prima (MARINHO, 2011).

Polimerização é a reação ou conjunto de reações pelos quais moléculas simples, chamadas monômeros, se combinam quimicamente para formar uma macromolécula de alta massa molar, chamada polímero. Tais reações, podem ser iniciadas por vários mecanismos, como radicais livres, íons, catálise ácida ou básica, entre outros (CANEVAROLO, 2013). 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 micro-ondas ou luz) para que o processo se complemente (FONSECA *et al.*, 2015).

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 (GUJJARI *et al.*, 2003).

Segundo Gujjari (2003), na fase de indução ocorre a formação inicial de cadeias poliméricas a partir da reação entre os monômeros. Nesta etapa, os agentes iniciadores, que podem ser compostos químicos ou energia externa, iniciam a reação de polimerização, criando os primeiros radicais livres que iniciarão as cadeias poliméricas. Em um segundo momento, ocorre a fase de propagação, na qual os radicais livres formados na fase de indução reagem com os monômeros adjacentes, adicionando unidades monoméricas à cadeia em crescimento. Esse processo continua enquanto houver monômeros disponíveis para reagir com os radicais livres, resultando no alongamento das cadeias poliméricas. Na sequência sucede-se a fase de terminação, onde acontece a finalização das cadeias poliméricas em crescimento. Isso pode ocorrer de várias maneiras, como a recombinação de radicais livres para formar cadeias fechadas ou a reação entre radicais livres e inibidores, que interrompem a formação de novas cadeias. E por fim processa-se a fase de transferência de cadeia, na qual onde os radicais livres podem ser transferidos de uma cadeia em crescimento para outra, resultando na formação de cadeias laterais ou na modificação da estrutura da cadeia principal. Isso pode afetar a taxa e a distribuição da polimerização, influenciando nas propriedades finais do polímero. A Figura 4 representa de forma simplificada uma reação de polimerização. É importante ressaltar que tais reações podem variar dependendo dos monômeros utilizados, dos agentes iniciadores e das condições de reação específicas.

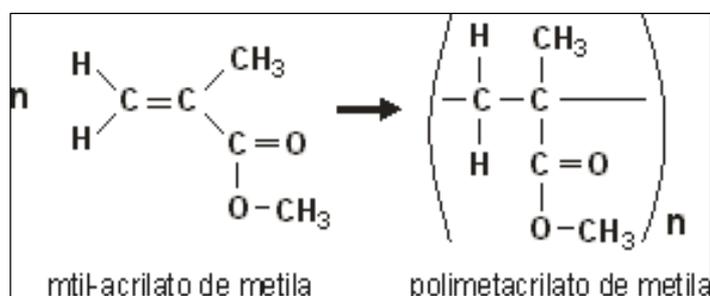


Figura 4 – Exemplo genérico da reação de polimerização

Barbosa *et al.* (2009) reputam que, no caso das resinas acrílicas ativadas quimicamente, as fases de polimerização ocorrem concomitantemente às fases de mistura. A fase borrachóide é caracterizada pelo aumento de temperatura, resultante da reação exotérmica, que acelera o

processo de polimerização e induz a rápida solidificação da massa. Por outro lado, nas resinas acrílicas ativadas termicamente, a polimerização somente se inicia quando a resina é submetida ao ciclo térmico. Durante esse ciclo, ocorre a exotermia da reação de polimerização, o que tende a elevar ainda mais a temperatura.

As técnicas de polimerização podem ser classificadas em dois grupos principais com base no meio reacional: homogêneas e heterogêneas. A distinção fundamental entre essas duas classes está relacionada ao estado físico em que os componentes da reação se encontram durante o processo de polimerização. Exemplos para polimerização homogênea, incluem as técnicas de polimerização solução e em massa, sendo que para esta, todos os componentes da reação, incluindo monômeros, iniciadores e quaisquer outros reagentes, estão presentes na mesma fase. A reação ocorre em um único sistema homogêneo, geralmente em estado líquido ou fundido. E para aquela, os monômeros são dissolvidos em um solvente adequado, formando uma solução homogênea. À medida que os monômeros reagem, a cadeia polimérica crescente é formada dentro da solução (AKCELRUD, 2007).

Akcelrud (2007) também exemplifica, para técnicas heterogêneas, a polimerização em emulsão e em suspensão. Na polimerização em emulsão, os monômeros estão dispersos em forma de gotículas em um meio aquoso, enquanto na polimerização em suspensão, os monômeros estão suspensos em um meio aquoso na forma de partículas sólidas.

Abaixo estão descritas outras técnicas de polimerização importantes discutidas em textos e literatura científica sobre química de polímeros:

Matyjaszewski e colaboradores (1995) desenvolveram a Polimerização por Transferência de Átomo (ATRP). Um método de polimerização controlado que permite a síntese de polímeros com arquiteturas complexas e controle preciso do peso molecular.

A Polimerização por Policondensação de Anéis (ROMP), técnica elaborada por Grubbs e Schrock (1980), é um método de polimerização usado para sintetizar polímeros a partir de monômeros cíclicos através da abertura de seus anéis. Esta técnica é frequentemente associada ao uso de catalisadores de metal de transição.

Sharpless *et al.* (2001) descrevem a abordagem conceitual do termo “polimerização por click químico”, o qual se refere a um conjunto de reações de polimerização que são altamente eficientes, específicas e que ocorrem sob condições suaves. Eles descreveram reações que são altamente seletivas, amplamente aplicáveis e que ocorrem rapidamente com altos rendimentos. Esta abordagem tem sido amplamente adotada na síntese de polímeros bem definidos, funcionalizados e complexos, pois oferece vantagens significativas em termos de eficiência de

reação, controle da estrutura do polímero e versatilidade na incorporação de funcionalidades específicas.

Moad *et al.* (2001) descreveram a Polimerização por Radical Controlada (RAFT), o qual consiste em um método de polimerização que oferece um controle mais preciso sobre a estrutura dos polímeros produzidos. Isso permite a síntese de polímeros com distribuição de peso molecular estreita e arquiteturas bem definidas. Com a RAFT, os pesquisadores podem modular o comprimento da cadeia polimérica, bem como a funcionalidade terminal, de forma mais controlada do que com métodos de polimerização radicalar tradicionais. Essa capacidade de controle é extremamente valiosa na engenharia de polímeros para aplicações específicas, desde materiais de embalagem até dispositivos médicos.

2.1.7 Polímeros à base de metilmetacrilato (MMA)

O metacrilato de metila (MMA) é definido como um éster acrílico de ácido metacrílico. É um composto orgânico que consiste em uma cadeia de dois carbonos (acrilato) com um grupo metila (CH₃) e um grupo éster (-COOCH₃) ligados a ele, de modo que o ácido metacrílico é um ácido carboxílico insaturado com a fórmula CH₂=C(CH₃)COOH. A reação do ácido metacrílico com metanol resulta no metacrilato de metila. O MMA é amplamente utilizado como monômero na produção de polímeros acrílicos, especialmente polimetacrilatos. Esses polímeros têm uma variedade de aplicações devido às suas propriedades, incluindo transparência, resistência ao impacto, leveza e facilidade de processamento (STEVENS, 1999).

2.1.8 Reação de polimerização do Metacrilato de Metila (MMA)

Para Odian (1981), o MMA (metil metacrilato) é o monômero predominante na classe dos metacrilatos, representando aproximadamente 90% do volume mundial produção desses materiais. Trata-se de um monômero cuja estrutura inclui um grupo metacrilato, altamente reativo devido à presença do grupo funcional com dupla ligação carbono-oxigênio. Quando exposto a um iniciador apropriado, o grupo metacrilato pode ser ativado, formando radicais livres que dão início à reação de polimerização. Reitera que durante a polimerização do MMA, os radicais livres ativos adicionam-se sequencialmente aos monômeros de MMA, formando uma cadeia polimérica. Esse processo continua até que os monômeros se esgotem ou até que ocorra a inibição da reação por algum mecanismo, como a combinação de radicais livres ou a adição de inibidores de radical.

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. Ele também enfatiza que na terminação, os radicais livres reativos presentes na reação de polimerização podem se combinar entre si, formando ligações covalentes que encerram o crescimento da cadeia polimérica. Essa etapa é crucial para controlar a distribuição do peso molecular e a estrutura final do polímero.

Camacho (2014), citando Tayllor (1941), resume que, na formação do polímero de ácido acrílico, o etileno é incorporado a um grupamento metila, originando o ácido metacrílico, cujo éster é o metacrilato. A polimerização é então catalisada por agentes oxidantes como o peróxido de hidrogênio ou peróxido de benzoíla e inibida por desoxidantes como a hidroquinona e o pirogalol. A Figura 5 representa o mecanismo de polimerização do MMA via radicais livres.

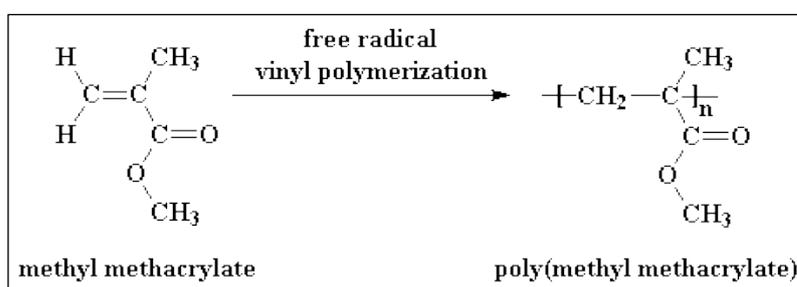


Figura 5 – Esquema da reação de polimerização do MMA por via radicalar

2.1.9 Poli(metilmetacrilato) (PMMA)

2.1.9.1 Conceitos, estrutura e aplicabilidade do PMMA

Polímeros acrílicos são materiais poliméricos formados a partir de monômeros baseados no ácido acrílico, seus homólogos e derivados, como o ácido metacrílico. Esses polímeros são obtidos principalmente pela polimerização de ácidos acrílico e metacrílico, assim como de seus ésteres, os quais conferem aos polímeros propriedades de interesse industrial (CANEVAROLO 2013).

Segundo Briston e Miles (1975) a história da síntese dos monômeros acrílicos começou em 1843, quando foi sintetizado o ácido acrílico. A isso seguiu-se em 1865 a preparação do

etilmetacrilato, por Frankland e Duppa, enquanto em 1877, Fittig e Paul notaram que ele possuía certa tendência para a polimerização. Por volta de 1900 a maioria dos acrílicos mais comuns haviam sido preparados em laboratório e ao mesmo tempo já existiam alguns trabalhos sobre a sua polimerização. Em 1901, o Dr. Rohn, na Alemanha, começou um trabalho sistemático no campo dos acrílicos e mais tarde tomou parte ativa no desenvolvimento industrial do éster acrílico naquele país.

O polimetacrilato de metila (PMMA), comumente conhecido como vidro acrílico ou simplesmente acrílico, é um tipo de polímero produzido pela polimerização radicalar do monômero metacrilato de metila (MMA). Essa polimerização geralmente ocorre através de processos como polimerização em massa, polimerização em solução ou polimerização em emulsão (SMOLDERS; BAEYENS, 2004). A figura 6 representa a estrutura molecular básica do PMMA.

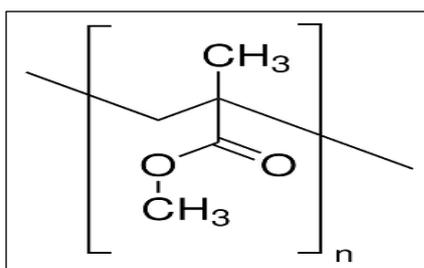


Figura 6 – Estrutura molecular do PMMA

Marcelo (2007) destaca que o PMMA é um termoplástico rígido, transparente, incolor e claro, apresentando excelente resistência ao calor. Além de ser inerte a diversos agentes químicos, apresenta notável estabilidade, mesmo quando exposto a ambientes com condições climáticas adversas.

Matyjaszewski (1995) explica que a estrutura em cadeia do PMMA, composta por unidades repetitivas de metacrilato de metila, é responsável por sua rigidez e transparência. Cadeias mais longas tendem a originar polímeros mais rígidos, enquanto cadeias mais curtas podem resultar em materiais mais flexíveis. O autor também destaca que cadeias poliméricas ramificadas podem aumentar a flexibilidade e a resistência ao impacto do PMMA; contudo, um excesso de ramificações pode comprometer a transparência do material.

Quirk (2005) enfatiza que o peso molecular médio do PMMA influencia suas propriedades mecânicas, como resistência, tenacidade e deformação sob carga. PMMAs com pesos moleculares mais altos tendem a ser mais rígidos e ter uma maior temperatura de transição

vítrea (T_g), enquanto PMMAs com pesos moleculares mais baixos podem ser mais flexíveis. Ele ressalta que uma distribuição estreita de peso molecular pode levar a um PMMA com propriedades mais uniformes, enquanto uma distribuição ampla pode resultar em propriedades menos previsíveis.

O PMMA foi o primeiro polímero acrílico obtido industrialmente. Sua síntese industrial remonta a 1928, quando foi produzido pela primeira vez pelo químico alemão Otto Röhm. Desde então, o PMMA tem sido amplamente empregado em diversas aplicações, como janelas de aviões, displays, lentes de óculos, próteses dentárias, revestimentos, entre outros produtos. (BRISTON; MILES, 1975).

Achilias (2006) explica 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. Achilias (2007) ressalta que, devido à sua baixa densidade e propriedades ópticas, como transparência e índice de refração, o PMMA é amplamente utilizado na fabricação de lentes, refletores e prismas. Além disso, o polímero encontra aplicação na indústria de petróleo, na produção de ceras para polimento de pisos, na indústria de papel, na indústria de couro, bem como na fabricação de painéis, letreiros, vidraças, suportes de objetos em vitrines e fibras ópticas.

De acordo com Teixeira (2012), O PMMA é um material termoplástico que exibe rigidez, é amorfo (sem uma estrutura cristalina definida) e altamente transparente. Além disso, é considerado um dos materiais mais modernos e de alta qualidade no mercado atual, devido às suas excelentes propriedades ópticas, resistência e versatilidade de aplicação.

2.1.9.2 Resinas acrílicas a base de Poli(Metilmetacrilato) (PMMA)

As resinas acrílicas constituem compostos orgânicos categorizados como polímeros, os quais são sinteticamente produzidos e cuja composição química é fundamentada principalmente em carbono, hidrogênio e outros elementos não metálicos. Uma vez submetidas a processos de moldagem e endurecimento, essas resinas podem manifestar propriedades distintas, tais como fibrosas, borrachoides, resinosas e rígidas, as quais são determinadas pela sua morfologia molecular (CALLISTER, 2002).

Fabri (2006) destaca que o PMMA e seus copolímeros também são amplamente utilizados na indústria de tintas, sendo que suspensões desse polímero e seus derivados podem

ser particuladas para aplicação em pigmentos. Além disso, o material apresenta resistência química à hidrólise e aos efeitos climáticos. Copolímeros de PMMA com outros acrilatos, especialmente o poli(acrilato de 2-etil-hexila), são aplicados em adesivos sensíveis à pressão, em adesivos para construção civil e em compostos selantes, sendo que o aumento da massa molar melhora a coesão do filme formado.

As resinas acrílicas à base de poli(metilmetacrilato) apresentam uma resistência à tração variando de 27,5 a 82,7 MPa; uma taxa de alongamento entre 5 e 15%; resistência à flexão de 62,1 a 103,5 MPa; e uma contração, após 30 dias, de 0,025 a 0,152 mm. A dureza Knoop situa-se entre 18 e 20; a resistência à tração é de 59 MPa; e a resistência ao impacto, medida pelo teste de Charpy, varia de 0,098 a 1,27 J. O módulo de elasticidade é de 2.400 MPa, e o amolecimento ocorre a 125°C. Após imersão em água por uma semana, o material aumenta aproximadamente 0,5% de seu peso, sendo essa absorção reversível ao secar. Observa-se ainda uma redução no módulo de deflexão quando a resina está saturada com água ou quando há aumento da temperatura (SIMOND E ELLIS, 1943; PHILLIPS, 1993).

Segundo Camacho *et al.* (2014), a versatilidade da resina à base de PMMA deve-se às seguintes características:

- Facilidade de moldagem e manipulação durante o processo de fabricação;
- Capacidade de adesão a diferentes superfícies;
- Boa resistência mecânica e durabilidade;
- Compatibilidade com outros materiais odontológicos;
- Estabilidade dimensional adequada;
- Opacidade ajustável para atender às necessidades estéticas;
- Possibilidade de reparo e ajuste após a confecção; e
- Baixo custo em comparação com outras alternativas.

Por sua vez, Kamonkhantikul *et al.* (2017) observam que, entre as propriedades mecânicas das resinas acrílicas, algumas desvantagens incluem a baixa resistência transversal, a baixa resistência à tensão, a limitada resistência à deflexão e ao impacto, além da baixa flexibilidade, características que podem resultar em fraturas.

2.1.9.3 Resinas acrílicas e seu uso na Odontologia: tipos e composição

Desde a década de 30 as resinas acrílicas têm sido o material de escolha para a confecção de bases de próteses removíveis, parciais ou totais. Polímeros acrílicos são empregados na

confeção de aparelhos protéticos, dentes artificiais, aparelhos ortodônticos e ortopédicos maxilares, facetas e coroas (ALVIM *et al.*, 2013). Alguns pré-requisitos são preenchidos pela resina acrílica para que seja indicada como base para próteses totais, tais como: ser insípida, inodora, não tóxica, não irritante aos tecidos bucais, insolúvel na saliva ou qualquer outro fluido corpóreo. Ainda apresentam comportamento estável, em termos dimensionais, mantém a cor, quando em uso na cavidade bucal, sob todas as condições a que estão sujeitas. As resinas acrílicas permitem polimento adequado e são passíveis de desinfecção sem afetar suas propriedades físico-mecânicas (FORTES, 2007).

Na década de 1940, conforme explicado por Mello (2007), os dentes fabricados com polimetilmetacrilato (PMMA) eram compostos por moléculas grandes dispostas linearmente, o que dificultava a formação de ligações químicas entre as cadeias poliméricas individuais. Como resultado, o produto apresentava baixa resistência mecânica. Diante dessa limitação, os fabricantes começaram a adotar estratégias para melhorar as propriedades da resina acrílica, incluindo o aumento do peso molecular do polímero. O aumento no comprimento das cadeias lineares, ou seja, no peso molecular, promovia um maior entrelaçamento mecânico entre as cadeias, melhorando assim a resistência mecânica do material final. Esse aprimoramento contribuiu significativamente para a qualidade e durabilidade dos produtos odontológicos fabricados com PMMA, representando um avanço importante na área.

Mello (2007) destaca que, durante a década de 1950, houve um avanço significativo na fabricação de dentes artificiais com resina acrílica. Esse progresso foi alcançado através da introdução de agentes de ligação cruzada, também referidos como agentes de reticulação. Essa adição foi crucial para solucionar o problema das rachaduras no material. Os agentes de reticulação são moléculas de monômeros que possuem mais de uma ligação dupla reativa, como o etilenoglicol dimetacrilato (EGDMA), os quais promovem o cruzamento entre as cadeias poliméricas. Esse processo de reticulação fortalece a estrutura do polímero, aumentando sua resistência mecânica e reduzindo a tendência à formação de rachaduras, resultando em produtos mais duráveis e confiáveis na área odontológica.

Em 1975 a American Dental Association (ADA) estabeleceu, por meio da especificação número 12, as diretrizes para o polímero à base de metacrilato de metila destinado à fabricação de bases de próteses totais. Delineou os diferentes tipos de polímeros, sua classificação, requisitos técnicos (incluindo estabilidade e embalagem), método de polimerização e características físicas e químicas pós-polimerização (como superfície, polimento, cor, translucidez, porosidade, toxicidade e solubilidade). Além disso, detalhou as condições

experimentais necessárias para determinar as propriedades físicas e químicas do material, incluindo as dimensões, número e forma dos espécimes.

De acordo com a na norma ISO 1567 da Organização Internacional de Normalização (ISO) (1999), as resinas acrílicas são categorizadas da seguinte forma: Tipo 1 (polímeros termo polimerizáveis), Tipo 2 (polímeros autopolimerizáveis), Tipo 3 (polímeros termoplásticos), Tipo 4 (materiais fotoativados) e Tipo 5 (materiais polimerizados por meio de micro-ondas).

As resinas acrílicas, geralmente, utilizadas na odontologia são compostas por um sistema de pó (polímero) e líquido (monômero), tendo como componente químico principal o polimetilmetacrilato (PMMA), um composto resinoso sintético. O monômero compõe-se basicamente de metilmetacrilato ou metacrilato de metila e hidroquinona (0,006%), sendo a hidroquinona um inibidor de polimerização que garante a estabilidade durante a armazenagem (ANUSAVICE, 2000).

Conforme aborda Camacho *et al.* (2014), quando o líquido (monômero) é incorporado ao pó, sua função é parcialmente dissolver o polímero, criando uma massa plástica apta para modelagem. Este líquido, transparente e claro à temperatura ambiente, possui um ponto de ebulição de 100,8°C, calor de polimerização de 12,9 Kcal/mol, e densidade de 0,945 g/ml a 20°C. Por sua vez, o pó consiste em microesferas pré-polimerizadas de PMMA, as quais se dissolvem no monômero. Adicionalmente, contém peróxido de benzoíla, funcionando como o agente iniciador da reação de polimerização. O líquido pode ser complementado com um agente de ligação cruzada chamado de etilenoglicol dimetacrilato (EGDMA), em uma concentração de 1 a 2% em volume. O EGDMA, similar ao metacrilato de metila, pode ser integrado no desenvolvimento da cadeia polimérica.

Anusavice (1996) explica que a síntese da resina acrílica pode ocorrer por meio de reações químicas, que podem ser ativadas termicamente ou por luz. Dessa forma, as resinas acrílicas são classificadas em: Resina Acrílica Ativada Quimicamente (RAAQ), Resina Acrílica Ativada Termicamente (RAAT) e Resina Acrílica Fotoativada. No caso das resinas termicamente ativadas, o agente de calor necessário para desencadear o processo de polimerização advém de aquecimento da resina acrílica em banho de água, por calor seco ou através de energia de micro-ondas. Essas classificações são importantes na odontologia, pois influenciam no método de aplicação e nas características finais do produto. Cada tipo de resina tem suas próprias vantagens e aplicações específicas, e a escolha entre elas depende das necessidades do procedimento clínico e das preferências do profissional.

2.1.2 Gestão de resíduos plásticos

A preocupação com a poluição causada por plásticos é compartilhada em nível global, envolvendo governos, investidores e demais partes interessadas (SELTENRICH, 2015). Estudos realizados por Owusu *et al.* (2018) e Godiyaa *et al.* (2019) demonstram que a produção mundial 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.

De acordo com Rodrigues (2019), a produção de plásticos, em uma perspectiva global, está distribuída da seguinte forma: a China lidera com aproximadamente 24,8%, seguida pela Europa com 20%, NAFTA com 19,4%, outros países da Ásia com 16,4%, Oriente Médio e África com 7,3%, América Latina com 4,8% e Japão com 4,4%, conforme dados da Plastics Europe (2015).

Os plásticos representam uma classe de materiais notavelmente versáteis, caracterizados por sua densidade relativamente baixa, o que os torna altamente adequados para uma variedade de aplicações industriais e de consumo. Além disso, sua resistência à corrosão diante de muitas substâncias os credencia como materiais de escolha para embalagens que contêm agentes agressivos (PLASTICS EUROPE, 2020).

Geyer *et al.* (2017) discorrem que o crescimento da produção de plásticos nos últimos 65 anos superou substancialmente qualquer outro material fabricado globalmente. As mesmas propriedades que fazem o plástico tão versátil em inúmeras aplicações - durabilidade e resistência à degradação - tornam esses materiais difíceis ou impossíveis de serem assimilados pela natureza, convertendo-se em um grande poluente ambiental.

Gilbert (2016) e Streit-Bianchi *et al.* (2020) explicam que os plásticos de origem fóssil são geralmente pouco biodegradáveis e se acumulam no ambiente, colocando sérios problemas de gestão de resíduos. Enfatizam também que nos últimos 65 anos, foram produzidos aproximadamente 8300 Mt de polímeros de origem fóssil, dos quais 4900 Mt foram aterrados, incinerados ou dispersos no ambiente. Assim, oceanos, animais, e os seres humanos, segundo Kabir *et al.* (2021), estão inevitavelmente expostos a diferentes fontes de contaminação do plástico resíduos.

Conforme relatam Jambeck *et al.* (2015), Práticas de consumo acelerado geram uma enorme quantidade de resíduos plásticos, para os quais o mundo não está equipado para lidar. 37% de todo o lixo plástico não está sendo tratado de forma eficiente. A má gestão dos resíduos plásticos é uma preocupação urgente, já que é muito mais provável que esses resíduos

virem poluição do que aqueles tratados em uma unidade controlada de gestão de resíduos. Resíduos mal administrados referem-se àqueles que são deixados sem coleta, despejados em locais abertos, nas ruas ou tratados em aterros sanitários não regulamentados. Acredita-se que a maior parte desses resíduos mal administrados tenha poluído ecossistemas terrestres, com 80% do plástico nos oceanos sendo originário da poluição terrestre (LI, 2016).

As vantagens e desvantagens relacionadas as tecnologias de desmaterialização, substituição, reutilização, reciclagem de matérias, desperdício e conversão de energia devem ser realizadas de forma zelosa para projetar as melhores soluções para os desafios ambientais colocados pelo descomunal crescimento global na produção e uso de plásticos (GEYER *et al.*, 2017).

O Brasil, segundo dados do Banco Mundial (BM), é o 4º maior produtor de lixo plástico do mundo (produzindo em média aproximadamente 4 quilos de lixo plástico por habitante a cada mês), com 11,3 milhões de toneladas por ano. Desse total, mais de 10,3 milhões de toneladas foram coletadas (91%), mas apenas 145 mil toneladas (1,28%) são efetivamente recicladas, ou seja, reprocessadas na cadeia de produção como produto secundário. Vale ressaltar que a média global de reciclagem plástica é 9%, portanto, o índice brasileiro de reciclagem plástica se encontra bem abaixo da média (WORLD WILDLIFE FUND, 2019).

Segundo Sharuddin *et al.* (2017), a demanda por soluções viáveis e mais eficazes para a gestão de resíduos plásticos torna-se cada vez mais urgente no contexto atual, especialmente em termos de preservação ambiental. Isso se deve à complexidade dos diferentes tipos de plásticos, visto que nem todos podem ser verdadeiramente reciclados devido às variações em suas propriedades e composição química.

De acordo com Rodrigues (2019), uma pesquisa realizada pela Fundação Instituto de Administração (FIA) para o PIC Plast (Plano de Incentivo à Cadeia do Plástico) revelou que, em 2018, o índice de reciclagem alcançou aproximadamente 26% do total de plástico utilizado na fabricação de embalagens. Esse dado é significativo, especialmente considerando que, em 2017, o volume de plástico consumido para essa finalidade atingiu cerca de 550,4 milhões de toneladas. Apesar do progresso evidente no processo de reciclagem, o descarte desses resíduos continua a ser um desafio crescente para a sociedade contemporânea.

Rahimi e García (2017) comentam que, embora os materiais reciclados possam ter propriedades físicas semelhantes às dos plásticos virgens, os benefícios financeiros associados são limitados e as propriedades da maioria dos plásticos tendem a se deteriorar significativamente após serem submetidas a vários ciclos de processamento. Eles ressaltam que 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.

Segundo Oliveira (2012) e Godiya *et al.* (2019), a prática da reciclagem desempenha um papel crucial na redução do descarte de resíduos sólidos no meio ambiente, seja em aterros sanitários ou lixões. Além disso, ela possibilita a reintegração de uma grande quantidade de resíduos no ciclo produtivo, o que pode resultar em um potencial diminuição na demanda por matéria-prima virgem, bem como na redução do consumo de energia e das emissões de CO₂ associadas à produção de novos materiais. As técnicas de reciclagem são classificadas em diferentes categorias, como reciclagem primária, secundária, terciária e quaternária, cada uma com seu papel específico na maximização do aproveitamento dos recursos e na minimização do impacto ambiental.

Especificamente, os processos primários permitem recuperar e reciclar o polímero pré-consumo ou polímeros puros que podem ser reutilizados para o mesmo escopo. Os processos secundários começam a partir de resíduos poliméricos pós-consumo recuperados, que são separados, aparados e reextrudados, dando um Produto com características físico-mecânicas reduzidas em relação ao polímero de partida, que na maioria dos casos não pode ser reutilizado para o mesmo escopo. Os processos de reciclagem primários e secundários representam processos físicos que podem ser repetidos várias vezes. Os processos terciários adotam a reciclagem química a partir de polímeros que não podem mais sofrer reciclagem mecânica, enquanto as quaternárias são utilizadas para produção de energia. Polímeros e os plásticos enviados para aterro (plásticos em fim de vida) perdem valor e tornam-se resíduos (BEGUETO, *et al.*, 2021).

A reciclagem mecânica é a principal e mais utilizada tecnologia para a reciclagem de plásticos, composta por várias etapas, incluindo coleta, peneiramento, classificação automática ou manual, lavagem, trituração, extrusão e granulação (CHEN, 2021; MULAKKAL, 2021). Ela é classificada como primária ou secundária de acordo com o tipo de matéria-prima a ser processada. A reciclagem primária fornece polímeros reciclados da mais alta qualidade e parte de produtos reciclados de ciclo fechado, como garrafas PET ou subprodutos coletados por indústrias de transformação como material pré-consumido bem separado.

Diversamente, os processos secundários recuperam plásticos pós-consumo e, portanto, geram polímeros de menor qualidade. No entanto, deve-se considerar que, esses processos têm uma complexidade reduzida e custos gerais limitados, gerando receita significativa e produção reduzida de CO₂. Segundo o relatório da *Ellen Mac Arthur Foundation*, estima-se que a produção de plástico e a incineração de resíduos plásticos produzem mais de 400 Mt de CO₂

por ano (LANGE, 2021). Segundo estimativas de Rahimi (2017), a adoção da reciclagem de resíduos plásticos em todo o mundo permitiria economizar cerca de 3,5 milhões barris de petróleo a cada ano.

A reciclagem química (terciária), segundo explica Mantovani (2015), é o termo dado a avançados processos que convertem os materiais plásticos em moléculas menores adequados para a produção de novos produtos petroquímicos e polímeros, a tecnologia por trás do processo é a despolimerização. Obtém-se novamente os monômeros que originaram o polímero. São, porém, processos complexos e de alto custo, muitas vezes não justificáveis para obtenção de produtos muito baratos como a maioria dos polímeros.

Este tipo de reciclagem reprocessa o plástico, transforma-o em petroquímico básico que pode ser utilizado como matéria prima em refinarias, centros petroquímicos etc. O objetivo consiste em recuperar os componentes do plástico de forma individual, a fim de reutilizar em diferentes produtos, até mesmo na formulação de um novo plástico. Exemplos desses processos incluem hidrólise, pirólise, hidro craqueamento e gaseificação (AL-SALEM, 2010; BREMS, 2012; FISHER, 2005). Os produtos resultantes dessas conversões são frequentemente líquidos e gases, que podem ser utilizados como matéria-prima na produção de combustíveis, novos polímeros e outros produtos químicos.

O estudo em questão buscará primordialmente explorar a temática da reciclagem química do plástico, uma prática de suma importância frente à problemática da poluição, especialmente decorrente deste material, que figura como um dos principais agentes poluidores do nosso ecossistema global. Conforme pesquisa conduzida pela organização ambiental WWF (World Wide Fund) em 2018, estima-se que aproximadamente 10 milhões de toneladas de plástico são despejadas anualmente nos oceanos.

Dentre as alternativas existentes para a reciclagem química do plástico, destaca-se a abordagem da degradação térmica por pirólise, a qual será objeto de análise e aprofundamento neste trabalho. Tal escolha metodológica se justifica pela relevância deste processo, que se sobressai por sua capacidade de transformar resíduos plásticos em uma variedade de produtos, predominantemente líquidos e gasosos, com aplicações diversificadas na esfera industrial contemporânea, conforme atestado por estudos anteriores, a exemplo da pesquisa conduzida por Arena (2012).

A reciclagem quaternária emprega a combustão ou incineração para recuperar energia dos produtos plásticos (HOPEWELL *et al.*, 2009; BREMS *et al.*, 2012). Esse método é particularmente útil para reduzir o volume e processar resíduos mistos altamente contaminados, que não podem ser facilmente ou economicamente reciclados por outros meios. Al-Salem et al.

(2010) reiteram que a reciclagem quaternária reduz o volume de resíduos para cerca de 1% do volume inicial e decompõe resíduos tóxicos e contagiosos. Essa abordagem é, portanto, ideal para reciclar materiais médicos e embalagens de produtos perigosos.

2.1.3 Degradação de Polímeros

Denomina-se degradação qualquer reação química que altere a qualidade de interesse de um material polimérico. Esse conjunto de reações envolve quebra de ligações primárias da cadeia principal do polímero e formação de outras, com consequente mudança da estrutura química e redução da massa molar, bem como implica em mudanças das propriedades físico-químicas. Essas reações podem ter natureza intra ou intermolecular e podem ocorrer por conta de diferentes tipos de processos, tais como despolimerização, oxidação, reticulação ou cisão de ligações químicas (DE PAOLI, 2008; CANEVAROLO JR., 2013).

A aplicação final dos materiais poliméricos está intimamente vinculada ao tipo de polímero e às respectivas propriedades morfológicas e formas de processamento. Além de influenciar a aplicação final, esses fatores, aliados ao histórico de uso desses materiais, também exercem grande influência sobre os processos de degradação (DE PAOLI, 2008).

Independentemente da forma de degradação, a primeira etapa, denominada iniciação, está relacionada ao rompimento de uma ligação química covalente, gerando espécies reativas, responsáveis pela propagação do processo de degradação. Para que isto ocorra, é necessário que o material seja submetido a uma fonte de energia que favoreça a quebra das ligações químicas, tais como calor, luz, radiação, tensão mecânica, ataque químico ou biológico, dentre outras. Fatores como taticidade, tipos de monômeros, presença de ramificações, mistura com outros polímeros (blendas), morfologia da cadeia e da fase, grau de cristalinidade do material, difusividade de gases e aditivos no meio, presença de tensões mecânicas, presença de contaminantes, dentre outros, podem ser responsáveis pela redução da energia necessária para promover a quebra da cadeia polimérica, facilitando a quebra das ligações químicas (DE PAOLI, 2008).

Polímeros podem ser bastante suscetíveis à degradação, uma vez que as longas cadeias poliméricas, muitas vezes ramificadas, apresentam carbonos secundários e terciários, que tipicamente requerem menor energia para a quebra da ligação C-H, gerando facilmente radicais livres, responsáveis pelo início do processo de degradação (DE PAOLI, 2008).

2.1.3.1 Degradação térmica de polímeros

Os primeiros estudos relativos à degradação térmica de polímeros não foram orientados para a busca de soluções práticas destinadas à conversão de resíduos poliméricos; ao invés disso, seu foco residia na avaliação da estabilidade térmica desses materiais, bem como na compreensão de sua composição. Foi somente a partir da década de 1970 que a perspectiva da degradação térmica de plásticos e borrachas passou a ser considerada como uma alternativa promissora para o processo de reciclagem desses resíduos (PARADELA, 2012).

A degradação térmica de polímeros, sob condições isoladas, está intrinsecamente ligada à sua exposição a temperaturas elevadas. A ruptura das ligações moleculares devido ao calor ocorre quando a energia térmica aplicada supera a energia de ligação das estruturas químicas que compõem o polímero. Vale ressaltar que elementos adicionais, como substituintes distribuídos ao longo da cadeia polimérica, ramificações, a presença de comonômeros e insaturações, desempenham um papel significativo na modulação da energia de ligação entre os átomos constituintes. A observação das propriedades energéticas, conforme exemplificado na Tabela 1, evidencia que a ligação C-H em carbono terciário, característica das ramificações, exibe uma energia de ligação inferior àquela observada em carbonos secundários (DE PAOLI, 2008).

Tabela 1 – Energias de ligação para ligações C-H em carbono primário, secundário e terciário

Tipo de ligação	Energia de ligação / kJ mol ⁻¹
C-H primário	432
C-H secundário	410
C-H terciário	390

Fonte: adaptado de De Paoli, 2008, p. 46.

As interações intermoleculares desempenham um papel fundamental na determinação da condutividade térmica, influenciando diretamente o transporte de calor através da massa polimérica. O entrelaçamento das cadeias, o aumento da massa molecular e a presença de ramificações tendem a tornar a dissipação de energia térmica menos eficiente. Durante o processo de fabricação ou processamento, o tempo de residência emerge como uma variável crítica para mitigar a degradação térmica do polímero em estado fundido (DE PAOLI, 2008).

A técnica de degradação térmica desempenha um papel significativo no avanço de novas tecnologias e na compreensão dos processos de decomposição de materiais poliméricos. A estrutura molecular dos polímeros, composta principalmente por ligações covalentes, está intimamente ligada à sua sensibilidade térmica e aos mecanismos químicos complexos envolvidos em suas mudanças estruturais. Essas ligações podem ser rompidas quando uma quantidade de energia térmica é fornecida, alcançando ou excedendo a energia de ligação específica do polímero (DE PAOLI, 2009).

Segundo Pielichowski (2005), a degradação térmica pode ser classificada de acordo com a quebra das cadeias poliméricas, manifestando-se em três modalidades distintas. A primeira envolve a degradação completa, resultando na quebra da cadeia principal do polímero. O segundo tipo refere-se à ruptura de fragmentos laterais da cadeia, acompanhada pela produção de produtos voláteis e resíduos carbonizados. A formação de ligações cruzadas constitui o terceiro tipo de degradação, caracterizado pela geração de pequenas quantidades de produtos voláteis e grandes volumes de resíduos da reação.

A distribuição e o tipo dos produtos resultantes da degradação térmica de cada polímero estão associados a vários fatores: o tipo de polímero, condições de reação, o modo e tipo de operação do reator, dentre outros (AGUADO; SERRANO, 2007). Destas variáveis, a temperatura é a mais importante, pois influencia a transformação do polímero e a distribuição dos produtos. Da decomposição térmica de plásticos até quatro frações de produtos podem ser recuperados: líquidos, gases, ceras sólidas e resíduos sólidos. Deste modo, a degradação térmica de polímeros fornece uma gama de produtos: gases olefínicos, nafta, gases combustíveis, frações de óleo, coque, parafinas etc., que podem ser utilizados como matéria-prima ou como combustíveis de maior qualidade se processados em refinarias (AGUADO; SERRANO, 1999).

Dentre as tecnologias consideradas adequadas e disponíveis no mercado, o tratamento termoquímico por pirólise recebe destaque por reduzir o volume do resíduo em até 90% de seu peso, além de favorecer o reaproveitamento da matéria-prima em vários segmentos industriais. A degradação térmica do plástico, permite a obtenção de monômeros componentes de baixa massa molecular. Os produtos da pirólise podem ser líquidos, gases combustíveis ou sólidos. A pirólise de materiais plásticos descartados é considerada um processo de tratamento de lixo o qual pode ser ecologicamente responsável, bem como rentável do ponto de vista da reciclagem energética e material (KAMINSKY, 2001).

2.1.4 Pirólise

A pirólise, termo originado do grego "pyr" (fogo) e "lysis" (desprendimento, despolimerização, termólise), também conhecida como degradação térmica, é um processo amplamente empregado na decomposição de compostos orgânicos mediante calor na ausência de oxigênio (BRAIDO, 2014). Devido à sua natureza altamente endotérmica, as reações de pirólise promovem a quebra de moléculas mais complexas em moléculas de menor massa molar (MORRISON; BOYD, 1993). Nesse contexto, ao longo desse processo, os produtos sólidos podem ser convertidos em compostos gasosos, sólidos e/ou líquidos, cujas proporções relativas são influenciadas pelo método e pelos parâmetros reacionais empregados (COSTA, 2006).

Segundo Miranda (2019), esse método é considerado um processo apropriado para reciclagem de compostos poliméricos porque, além dos plásticos apresentarem uma temperatura de decomposição menor do que materiais inorgânicos, os produtos oriundos da decomposição térmica têm menor massa molar e, evaporando, podem ser facilmente refinados e reutilizados.

Paradela *et al.* (2007) explicam que as reações que ocorrem durante o processo de pirólise são extremamente 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.

Os rendimentos de cada produto da pirólise (biochar sólido, bio-óleo líquido e gás de síntese) são influenciados pelos tipos de matéria-prima usados e pelos parâmetros do processo de pirólise e estes podem ser manipulados ajustando os parâmetros de pirólise. Frequentemente, a pirólise é classificada em diferentes modos (pirólise rápida, pirólise lenta e pirólise flash) pela combinação desses parâmetros. Geralmente, a pirólise tem uma ampla faixa de temperatura (400–1200°C), uma vez que a maioria dos voláteis são formados a uma temperatura de (300–800°C) durante a pirólise de plásticos (WILLIAMS E WILLIAMS, 1999). Diante disso, a Tabela 2 apresenta os tipos de pirólise e as especificações de cada método.

Tabela 2 – Tipos de pirólise e suas especificações

Tipos de Pirólises	Tempo de Residência (s)	Taxa Aquecimento (C/s)	Temperatura (° C)	Composição resultante		
				Fração Líquida (%)	Fração Sólida (%)	Fração Gasosa (%)
				Lenta	Até 550	0,1 - 10
Rápida	0,5-10	10-200	450 - 850	50	20	30
Flash	<0,5	>1000	1050-1200	75	12	13

Fonte: Adaptado de Foong *et al.*, 2020.

A pirólise lenta também é conhecida como carbonização, pois produz biochar sólido como o principal produto. Em contraste com a pirólise rápida, a lenta é caracterizada por uma taxa de aquecimento mais lenta (0,1–10 °C/s) e um tempo de residência de vapor mais longo (até 550s). Para pirólise lenta, o tempo de processamento pode ir até várias horas para garantir que os voláteis liberados tenham tempo suficiente para recombinação com o biocarvão para maximizar o rendimento do biocarvão. Com isso, uma taxa de aquecimento lenta facilita a quebra de ligações químicas mais fracas, mas inofensiva para manter ligações químicas mais fortes (FOONG *et al.*, 2020).

Williams (2009) complementa que, o aquecimento gradual e a remoção demorada dos produtos resultantes podem favorecer a formação de subprodutos. As reações secundárias entre os componentes voláteis liberados da matriz sólida, ocorrendo tanto dentro da matriz quanto na fase gasosa, exercem um papel fundamental na determinação da distribuição física dos produtos da pirólise. Os radicais livres, bem como hidrocarbonetos saturados e insaturados de baixo peso molecular, gerados principalmente durante a decomposição do material, reagem entre si através de reações de síntese e dissociação.

A pirólise rápida é geralmente realizada em uma ampla faixa de temperatura (450-850°C) com um curto tempo de residência de vapor (0,5-10s) e uma alta taxa de aquecimento (10-200° C/s). Uma vez que os voláteis liberados deixariam o reator em 10s, o tempo de contato dos voláteis liberados com a superfície do biochar é consideravelmente reduzido. Como resultado, a recombinação de voláteis na superfície do biochar pode ser minimizada, o que eventualmente leva à recuperação de mais voláteis como bio-óleo (FOONG *et al.*, 2020).

A pirólise instantânea é caracterizada por suas taxas de aquecimento extremamente altas (> 1000 °C/s) e tempo de residência de vapor curto (<0,5s). nesse contexto permite que a alta temperatura seja atingida em um curto espaço de tempo para promover a produção de voláteis, que podem ser recuperados como bio-óleo ou gás de síntese não condensável. Conforme a

matéria-prima é aquecida, a maioria de suas ligações químicas será quebrada para liberar mais voláteis; além disso, alguns voláteis quimicamente instáveis, sofrem decomposição adicional, resultando na formação de gases de síntese que não se condensam por causa de fissuras secundárias.

Jung e Fontana (2006) argumentam que a pirólise lenta pode ser conduzida em reatores estáticos ou rotativos, os quais são equipados com agitadores ou roscas para promover a homogeneização do material, com o objetivo de intensificar a transferência de calor. Em contrapartida, tanto a pirólise rápida quanto a pirólise instantânea demandam uma alta taxa de transferência de calor para a amostra. Nestas circunstâncias, é comum a utilização de reatores de leito fluidizado.

Além da classificação descrita acima, segundo Costa (2006), outras abordagens importantes na pirólise incluem:

- Gaseificação pirolítica, técnica que visa otimizar a produção de gases através da aplicação de prolongados tempos de residência e altas temperaturas. Esse método é particularmente eficaz na obtenção de gases para uso como fonte de energia ou matéria-prima para a síntese de produtos químicos.
- Pirólise sob vácuo: o material a ser pirolisado é aquecido sob vácuo, como intuito de reduzir o ponto de ebulição, evitar reações químicas adversas e maximizar a produção de compostos líquidos.

De acordo com Vidal (2017), a pirólise pode ser empregada para otimizar ou limitar a formação de determinados produtos, dependendo das condições operacionais. Para maximizar a produção de produtos líquidos, são aplicadas temperaturas elevadas e tempos de residência curtos, enquanto para aumentar a produção de sólidos, são necessários tempos de residência longos e temperaturas mais baixas. Diversos fatores como o tipo e tamanho do material a ser pirolisado, taxa de aquecimento, temperatura de reação, pressão, presença de gás inerte e tempo de residência dos produtos no reator influenciam diretamente as reações de pirólise e podem alterar completamente o rendimento do processo e a qualidade do produto.

A Tabela 3 resume os efeitos dos principais parâmetros da pirólise na tipologia e composição dos produtos.

Tabela 3 – Parâmetros que afetam a distribuição dos produtos de pirólise

Parâmetro	Efeito
Composição química	Os produtos primários da pirólise estão diretamente relacionados com a estrutura e composição dos reagentes, e com o mecanismo da sua decomposição (puramente térmico ou catalítico).
Temperatura de pirólise e taxa de aquecimento	Temperaturas mais elevadas e maiores taxas de aquecimento aumentam a quebra das ligações e favorecem a produção de pequenas moléculas
Tempo de Pirólise	Maiores tempos de residência favorecem uma conversão secundária dos produtos primários, produzindo mais resíduo carbonoso, alcatrões, bem como produtos termicamente mais estáveis, diminuindo assim o efeito da estrutura original do polímero.
Tipo de reator	Determina principalmente a qualidade da transferência de calor e o tempo de residência de gases
Pressão de operação	Pressões baixas reduzem a condensação de fragmentos reativos formando mais resíduo carbonoso.
Uso de catalisador	O seu uso influencia os mecanismos e a cinética, logo, a distribuição dos produtos.

Fonte: Adaptado de Paradela (2012)

Dentre os parâmetros apresentados na Tabela 3, destacam-se a temperatura e o tempo de residência, sendo a temperatura especialmente relevante por sua influência direta no processo de craqueamento da cadeia polimérica. O aumento da temperatura no sistema resulta em uma maior vibração das moléculas, promovendo a quebra da cadeia de carbono (SOBKO, 2008). Por outro lado, os longos tempos de residência favorecem as conversões secundárias, dando origem a produtos termodinamicamente mais estáveis, como H₂, CH₄, aromáticos e coque. Em contrapartida, os curtos tempos de residência tendem a aumentar a produção de produtos primários, como monômeros (BUEKENS, 2006).

Em linhas gerais, segundo Vidal (2017), a pirólise de plásticos conduz a uma ampla distribuição de hidrocarbonetos, uma gama entre C₉-C₅₀, sendo cada fração composta principalmente por dienos, alcenos e alcanos. Ocorrendo entre temperaturas de 500 °C e 900 °C, a obtenção desta vasta gama de produtos é um fator determinante que contribui para o fomento de estudos sobre a temperatura ideal de maximização da fração ou produto de interesse.

Williams e Williams (1999) conduziram um estudo sobre o impacto da temperatura na natureza e composição dos produtos resultantes da pirólise do polietileno (PE). Eles variaram a temperatura na faixa de 773 K a 973 K, observando a formação de duas frações predominantes: 15-17% de gases e 80-84% de líquidos. Notavelmente, constataram um aumento significativo na percentagem de gases à medida que a temperatura aumentava. Os líquidos gerados consistiam principalmente de hidrocarbonetos alifáticos, com uma pequena quantidade de olefinas, caracterizados por pontos de ebulição compreendidos entre 373 K e 773 K.

Na investigação da pirólise do polietileno de baixa densidade (PEBD), Marcilla *et al.* (2009a) identificaram a formação inicial de uma pequena quantidade de óleo a uma temperatura de 663-658 K, enquanto o rendimento líquido máximo foi observado na faixa de 742-767 K. Por outro lado, Onwudili *et al.* (2009) notaram que a conversão do óleo proveniente do PEBD teve início a 683 K. A presença de um material ceroso de cor castanha, formado a temperaturas inferiores a 683 K, indicou uma conversão incompleta do óleo, levando à conclusão de que a variação da temperatura exerceu influência nos produtos obtidos.

Em outro estudo feito por Marcilla *et al.* (2009b), concluiu-se que a temperatura ótima para obter óleo líquido de maior qualidade foi de 823 K. O aumento adicional da temperatura para 873 K só reduziu o rendimento líquido obtido (WILLIAMS; WILLIAMS, 1999), mostrando mais uma vez o efeito da temperatura sob diferentes condições com relação à pesquisa anterior.

Duailibe (2018) realizou ensaios de pirólise com temperaturas variando de 460 °C a 600 °C. Nesses ensaios, foi observado que, embora as frações sólidas não apresentassem variações significativas, os produtos líquidos e gasosos exibiam forte variação em função da temperatura. Isso se deve à maior taxa de quebra das ligações C-C em altas temperaturas, resultando na formação de hidrocarbonetos mais leves.

Em relação à fração gasosa obtida com a variação da temperatura, um estudo realizado por López *et al.* (2011) mostrou que os principais produtos gasosos oriundos da pirólise são compostos da faixa de C₁ até C₆ e compostos como CO, CO₂ e H₂. Nesse estudo, pôde-se concluir que com o aumento da temperatura há maior geração de H₂, metano e eteno, enquanto as quantidades de CO, CO₂, C₅ e C₆ diminuem.

Oliveira (2016) conduziu um estudo sobre a pirólise em batelada em diversos tipos de polímeros, utilizando diferentes faixas de temperatura para investigar o rendimento e as propriedades dos produtos resultantes. O autor submeteu o polietileno de alta densidade (PEAD) à pirólise em temperaturas de 450, 475 e 500 °C, observando que a maior proporção de produto sólido foi obtida a 450 °C.

Estudos realizados por Kaminsky (2006) com PMMA puro e resíduos de PMMA provenientes de faróis de automóveis em temperaturas de 450, 490 e 590 °C, em um reator de leito fluidizado em escala laboratorial, durante períodos de reação de 0,8 a 1,2 segundos, demonstram que o aumento da temperatura leva à diminuição da quantidade de monômero obtida e ao aumento da fração gasosa. Os melhores resultados, com um rendimento de 97% em monômero, foram alcançados na temperatura mais baixa.

O tempo de residência permite que reações secundárias e/ou terciárias possam se desenvolver a medida em que aumenta, de forma que quanto maior o tempo, também maior a formação de carvão. Tempo de residência de até 30 minutos para pirólise de polietileno não registram o aparecimento de carvão e que reações com tempo de até 45 minutos são suficientes para a conversão total do PEBD a uma temperatura de 773 K (PAPUGA *et al.* 2016).

Onwudili *et al.* (2009) estudaram a pirólise de PE de baixa densidade em atmosfera inerte de nitrogênio, em um reator de leito fixo, variando a temperatura entre 573 e 773 K. Eles observaram a completa conversão do PEBD em óleo e gás a 723 K, e notaram que, com o aumento do tempo de residência, o óleo foi consumido em direção à produção de gás e carvão. A formação de carvão foi observada apenas com tempos de residência prolongados (60 min ou mais), enquanto o rendimento de óleo diminuiu com tempos de residência mais longos. Os pesquisadores concluíram que o tempo de residência exerceu forte influência nos rendimentos e compostos dos produtos da pirólise de PEBD.

Martínez *et al.* (2013) estudaram o efeito do tempo de residência e da temperatura simultaneamente na distribuição das moléculas do produto da degradação térmica do Polietileno de Alta Densidade (HDPE) em atmosfera inerte. De acordo com seu trabalho, verificou que o tempo de residência se apresenta como um fator determinante quanto a composição do produto obtido somente até a temperatura de 685 °C, onde a partir desta temperatura os diferentes tempos de residência avaliados não apresentaram diferenças significativas quanto ao tamanho de partículas do produto da pirólise.

Júnior *et al.* (2017) consideram que além do modo de operação da degradação térmica do PMMA, 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.

2.1.5 Tipos de reatores

Buekens (2006) enfatiza a importância de selecionar o reator com base em considerações técnicas, especialmente na transferência de calor e na manipulação da carga polimérica e dos resíduos finais. Em muitos processos propostos, para reduzir a viscosidade do fluido processado, é necessária a dissolução do polímero em banho de polímero fundido, graxa ou dispersão em banho salgado. A Tabela 4 apresenta os tipos de reatores e suas principais características.

Tabela 4 – Tipos de reatores de pirólise e suas principais características

Tipo de reator	Características particulares
Reator de leito fluidizado borbulhantes	O gaseificador de leito fluidizado borbulhante é reconhecido por sua alta eficiência de reação, operação simplificada e capacidade de lidar com uma variedade de tamanhos de partículas de biomassa, resultando na produção de bio-óleo de qualidade a partir de fontes secas. Sua característica distintiva é a exigência de tamanhos de partículas menores para garantir altas taxas de aquecimento da biomassa.
Reator de tanque com mistura	Reator de fase líquida convencional; agitação melhora a transferência de calor
Reatores de leito fluidizado circulante (CFB)	Os reatores CFB, comparáveis aos de leito fluidizado borbulhante, são ideais para grandes capacidades e existem em duas variantes: de circulação única e dupla circulação. Tanto o gaseificador CFB quanto o de pirólise CFB combinam características dos reatores de leito fluidizado borbulhante, permitindo uma carga maior em volumes menores e garantindo um controle de temperatura adequado.
Reator de pirólise à vácuo	Os reatores de vácuo utilizam um processo de pirólise lento, com taxas de transferência de calor mais baixas em comparação com tecnologias de leito fluidizado. Eles empregam um aquecedor de indução e queimador com sais derretidas e garantem a rápida separação dos vapores formados devido ao vácuo. Esses reatores são caracterizados por tempos de residência prolongados.
Reator de leito fixo	No processo de pirólise fixa, a temperatura é controlada para garantir que variáveis como programa de temperatura, taxas de aquecimento e tempo de residência permaneçam dentro dos limites estabelecidos. As temperaturas finais de pirólise geralmente variam entre 450°C e 750°C, com taxas de aquecimento variando entre 5°C/min e 100°C/min.
Reator com banho Salino	o banho age com um agente de transferência de calor. os resíduos se acumulam no topo da camada de sal, exigindo parada periódica para limpeza.
Reator de leito Fluidizado	O leito age com um agente de transferência de calor, dispensando o plástico fundido em camadas finas. Os resíduos são carregados com os produtos, exigindo filtração rigorosa dos finos (pigmentos e preenchimento).
Forno rotativo	Unidade simples, caracterizado pelo fluxo gravitacional.

Fonte: Adaptado de BUEKENS, 2016 e UDDIN *et al.*, 2018

Para Uddin *et al.* (2018) e Basu (2018) O coração do processo de pirólise é o reator, o lugar onde todas as reações ocorrem. No entanto, para realizar a pirólise flash, é necessário ter reatores especiais. Para este processo, é necessária uma atmosfera livre de oxigênio no reator, e uma faixa de temperatura entre 475 e 550°C. Quando o gás flui através do leito, e o sólido se comporta como um líquido (PAPADIKIS; GU; BRIDGWATER, 2009; UDDIN *et al.*, 2018).

Os reatores utilizados na pirólise para a decomposição térmica de uma variedade de materiais englobam uma diversidade de designs, incluindo os seguintes tipos: reatores de leito fixo, reatores de leito fluidizado, reatores de leito circulante e reatores de leito vórtice, bem como reatores de leito transportado pneumáticamente, nos quais o material é movido e agitado pneumáticamente. Além disso, há os reatores ablativos, centrífugos e auger (LEWANDOWSKI; JANUSZEWICZ; KOSAKOWSKI, 2019). O reator está no centro de

qualquer tipo de procedimento de pirólise que tenha sido o conteúdo da invenção, avanço e pesquisa significativa (ZHANG *et al.* 2005; UDDIN *et al.* 2018).

2.1.6 Despolimerização do PMMA via pirólise

A despolimerização é um fenômeno de degradação que culmina na regeneração dos monômeros constituintes originais do polímero em consideração, constituindo, assim, um processo inverso à polimerização. Em sua essência, a despolimerização implica na ruptura indiscriminada das ligações carbono-carbono (C-C), tipicamente ocorrendo em condições de temperatura elevada e estado fundido, levando à geração de macrorradicais livres e à recuperação dos monômeros.

Particularmente, o mecanismo de degradação térmica do PMMA tem sido estudado há mais de seis décadas, consistindo em três etapas distintas: a iniciação, a despropagação e a terminação. A última etapa pode não existir, fazendo com que o processo de despropagação da cadeia se prolongue até o final. Na etapa de iniciação o polímero sofre uma cisão β em um grupo vinila terminal ou na cadeia principal, promovendo a formação de macrorradicais do tipo isobutil (MIB•) ou primário (MP•). No caso de cadeias constituídas por um grupo insaturado terminal, forma-se o MIB• e um pequeno radical que contém o grupo insaturado (ANTÔNIO, 2007). As figuras 7, 8 e 9 mostram três tipos diferentes de iniciação.

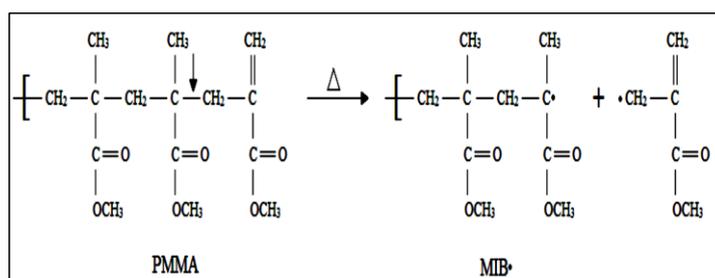


Figura 7 – Iniciação com cisão de grupo vinila terminal

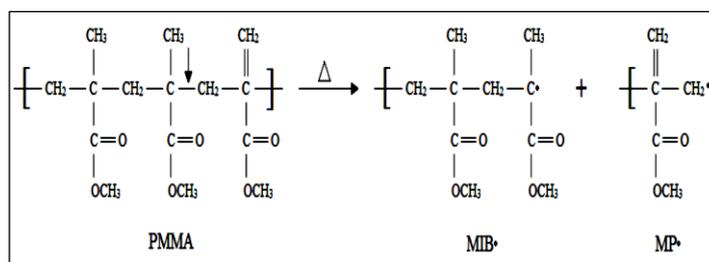


Figura 8 – Iniciação por cisão aleatória na cadeia principal

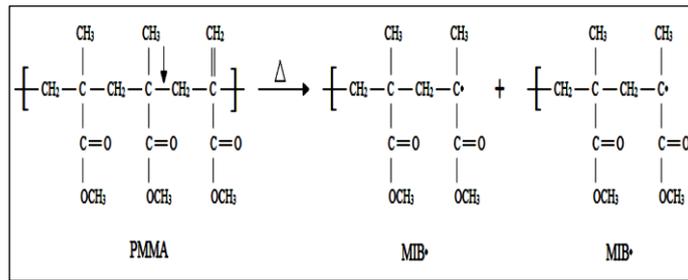


Figura 9 – Iniciação em cadeia com ligação cabeça-cabeça

Na etapa de despropagação, o radical MIB•, formado na fase anterior, despolimeriza e produz o MMA, como ilustrado na Figura 10. Esta etapa é o inverso do processo de propagação que ocorre na polimerização (ANTÔNIO, 2007).

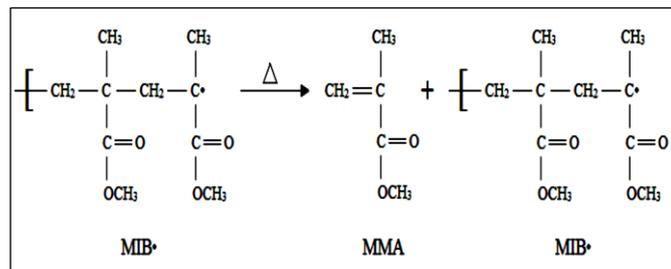


Figura 10 – Etapa de despropagação do MIB•

A despropagação, e conseqüente produção do monômero, a partir do macrorradical primário (MP•), mostrado na Figura 11, não é tão frequente como no caso da despropagação do radical MIB• (ANTÔNIO, 2007).

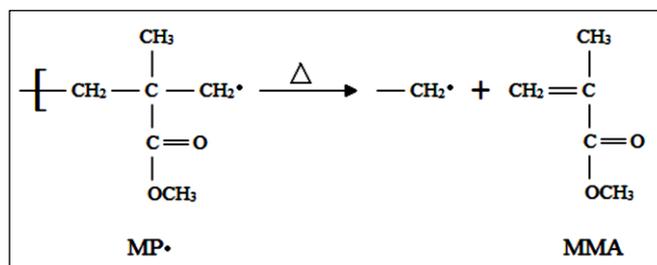


Figura 11 – Etapa de despropagação do MP•

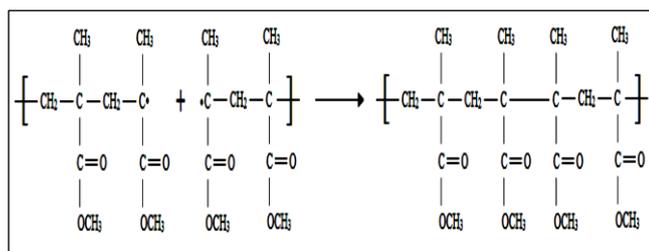


Figura 12 – Etapa de terminação

A despolimerização térmica pode ser subdividida em dois tipos principais: a despolimerização com temperaturas controladas, realizada por meio de pirólise a baixas temperaturas, e a despolimerização por craqueamento, que ocorre em altas temperaturas. No primeiro caso, obtêm-se produtos como óleos de alto ponto de ebulição, incluindo ceras e matérias-primas destinadas à geração de olefinas. Além disso, são formados compostos aromáticos e gases leves durante o processo. Já na despolimerização por craqueamento, predominam as pirólises em condições mais severas de temperatura, o que altera a distribuição de produtos formados (SIMON; MARTIN, 2019; SPINACÉ; DE PAOLI, 2005).

Os processos de despolimerização térmica de craqueamento visam, em geral, a produção de monômeros para a produção de outros plásticos ou combustível, tendo como grande vantagem a possibilidade de utilização de uma carga plástica com alto grau de impureza. Porém destaca-se a grande variedade de produtos como aspecto negativo, o que gera um custo considerável em separação (SIMON; MARTIN, 2019).

Kaminsky e Eger (2001) e 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. Isso se deve ao fato de que o preço do PMMA é relativamente alto (em torno de 2,5 a 2,75 EUR/kg) em comparação com outros polímeros e, por outro lado, à possibilidade de atingir rendimentos de monômero de até 97%.

A maioria dos estudos sobre a pirólise de PMMA concentra-se na despolimerização desse polímero em reatores de leito fluidizado, reatores de leito fixo, reatores cônicos de leito de jorro e reatores agitados em tanque batelada, conforme comentado por Ozlem *et al.* (2013), Cheng *et al.* (2014) e Fateh *et al.* (2016).

Kaminsky *et al.* (2006) estudaram pirólise de PMMA em leito fluidizado para PMMA puro e preenchido com trióxido de alumínio (ATH) em duas escalas de produção: em uma unidade laboratorial (3 Kg/h) e em uma planta piloto (16-34 Kg/h). Concluíram que para reatores de leito fluidizado quase não há diferença no escalonamento da despolimerização do

PMMA, obtendo pequenas diferenças nos rendimentos e pureza do MMA em ambas as plantas de processamento. Obtiveram rendimentos de bio-óleo de PMMA preenchido de 94-96% e as purezas de MMA de 87-90% na unidade de laboratório e rendimentos de 93% e o teor de MMA de 83% na unidade piloto. Para amostras puras, foram observados rendimentos de 97-99% e teor de MMA de 94-98% em laboratório em comparação com 98% de rendimento de bio-óleo e pureza de MMA de 97% na unidade piloto. Eles também relataram que as perdas de calor podem ser minimizadas na planta, piloto de forma mais eficiente do que na unidade laboratorial.

Sasaki *et al.* (2009) realizou experimentos de despolimerização de PMMA puro em reatores de leito fluidizado em escalas piloto (14,4 Kg/h) e industrial (300 Kg/h) e confirmou as pequenas diferenças observadas no trabalho de Kaminsky *et al.* (2006), obtendo-se rendimento e pureza de MMA quase idênticos para ambas as plantas de processamento.

O aumento de escala de plantas de pirólise de PMMA é detalhado no trabalho de Ding *et al.* (2022) e compararam a microescala (termogravimetria) com a pirólise em escala de bancada do PMMA em um Aparelho de Propagação do Fogo (FPA) em modelos experimentais e de simulação. Eles observaram a influência do tamanho de partícula na cinética de despolimerização do PMMA, onde o tamanho de partícula pequeno minimiza a massa física e o processo de transferência de calor, obtendo uma cinética precisa de reações químicas. Com base em seus resultados experimentais, eles concluíram que é difícil aumentar a pirólise do PMMA devido a esses efeitos. Eles também analisaram apenas a cinética da reação, não o rendimento do produto ou a composição química.

Braido *et al.* (2018) investigaram a pirólise de resíduos de PMMA provenientes de sucatas odontológicas em reatores de leito fixo, utilizando dois tamanhos de reatores: um pequeno de vidro borossilicato (30 g de reação) e um maior de aço inoxidável (2 L). Nos experimentos, os rendimentos líquidos foram de 90% e o teor de metacrilato de metila (MMA) foi de 92,8% na unidade de laboratório, em contraste com 66,3% e 76,4%, respectivamente, na unidade maior, evidenciando a importância da transferência de massa e calor para a conversão de PMMA em seu monômero. Além disso, foram realizados estudos em temperaturas de 250 a 450 °C e tempos de reação de 60, 90 e 120 minutos, tanto em escala laboratorial quanto em semi-piloto. Nos experimentos em escala laboratorial, os rendimentos das fases líquidas variaram entre 9,0% e 89,0%, aumentando até 400 °C e estabilizando entre 400 °C e 450 °C. Já a fase sólida apresentou rendimentos de 1,0% a 88,0%, diminuindo exponencialmente até 400 °C e, em seguida, mantendo-se constante. As concentrações de MMA na fase líquida oscilaram entre 82,2% e 99,9%. No experimento em escala semi-piloto com resíduos de resinas odontológicas à base de PMMA, os rendimentos foram de 66,3% para a fase líquida, 26,3%

para a sólida e 7,4% para a gasosa, com uma recuperação de MMA de 76,4%. A análise química por cromatografia gasosa e espectrometria de massa (GC-MS) revelou a presença de produtos secundários nos líquidos obtidos, como dímero de MMA, benzoato de metila e dimetacrilato de etilenoglicol.

Kaminsky (1991) conduziu um estudo sobre a pirólise de PMMA para recuperar MMA, utilizando um reator de leito fluidizado em escala laboratorial. Os experimentos ocorreram a 450 °C, com sucatas de PMMA como matéria-prima, e uma vazão mássica de 3000 g/h, resultando em um rendimento de produtos líquidos de 96,60% em peso. A fração gasosa representou 1,25% em peso, com 0,15% em peso de resíduo (coque). As concentrações de MMA na fase líquida alcançaram 97,20% em peso, evidenciando a eficiência do processo de pirólise na recuperação do composto.

Kaminsky e Eger (2001) realizaram uma investigação sobre a influência da temperatura no processo de pirólise do polimetilmetacrilato (PMMA), utilizando como substratos tanto PMMA homopolímero quanto PMMA preenchido com quartzo, visando a recuperação de metilmetacrilato (MMA). Os resultados indicaram que o aumento da temperatura promoveu um incremento na produção de gases, entretanto, resultou em uma diminuição na quantidade de monômero obtido. Em particular, a temperatura de 450 °C proporcionou um rendimento de 98% em massa de monômero a partir do PMMA homopolímero, enquanto a eficiência diminuiu para 94% a 480 °C. Adicionalmente, os autores verificaram que o processo de pirólise demonstrou ser uma rota eficaz de reciclagem termoquímica para resíduos plásticos, obtendo-se uma alta eficiência na recuperação de MMA. Especificamente, a uma temperatura de 450 °C, foi possível alcançar um rendimento de 91% em massa de MMA a partir do polímero contendo aproximadamente 60% de areia de quartzo.

O estudo conduzido por Achilias (2007) investigou a pirólise do polimetilmetacrilato (PMMA) virgem visando a recuperação de metilmetacrilato (MMA), empregando um reator de leito fixo em escala de bancada com dimensões de diâmetro interno (ϕ_{id}) de 12,5 mm, altura (H) de 121 mm e volume total do reator (VReactor) de 14,85 mL. As condições experimentais foram estabelecidas a uma temperatura de 450 °C, utilizando-se 1,5 g de PMMA como carga reacional, com um tempo de reação de 17 minutos. Os resultados obtidos indicaram um rendimento notável da fase líquida, alcançando 99,30% em peso, enquanto as frações gasosa e sólida representaram 0,60% e 0,10% em peso, respectivamente. Destaca-se que a concentração de MMA na fase líquida atingiu um valor elevado de 99,0% em peso, evidenciando a eficácia do processo de pirólise na obtenção deste composto de interesse com elevada pureza.

Dos Santos *et al.* (2020) investigaram a pirólise de fragmentos e resíduos de resinas dentais à base de polimetilmetacrilato (PMMA) a uma temperatura de 345 °C e 1,0 atm, utilizando um reator tubular de leito fixo em escala piloto de 143 L. O rendimento dos produtos líquidos foi de 55,50% em peso, e as concentrações de metilmetacrilato (MMA) na fase líquida atingiram purezas superiores a 98% em área durante 30 a 80 minutos. No entanto, observou-se uma queda acentuada na pureza após 100 minutos de reação. Em tempos de reação mais longos, a análise por cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massa (GC-MS) identificou a presença de ésteres de ácidos carboxílicos, compostos aromáticos, álcoois e cetonas nos produtos líquidos, representando 8,44% em área.

Kaminsky e Frank (1991) estudaram a pirólise do PMMA visando a recuperação de MMA em diferentes temperaturas usando um reator de leito fluidizado. Durante a análise química dos produtos gerados pela pirólise, os pesquisadores identificaram uma série de compostos secundários. Entre esses compostos, destacam-se o isobutirato de metila e o acrilato de metila. Notavelmente, observou-se um aumento nas concentrações desses produtos à medida que a temperatura do reator aumentava.

Segundo Antônio (2007), a degradação térmica do poli(metilmetacrilato) resulta principalmente na formação de metacrilato de metila, com rendimentos que podem chegar a 97%. Além do monômero, são comumente identificados produtos secundários, como CO₂, CO, CH₄, CH₃OH, hidrocarbonetos e resíduos carbonizados. A Tabela 5 apresenta as porcentagens dos principais produtos da pirólise do PMMA em diferentes temperaturas de despolimerização.

Tabela 5 – Principais produtos da pirólise do PMMA em diferentes temperaturas

PRODUTO	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
Propano	1.3	6.8	16.3
Iso-butano	0.21	1.85	4.9
CO ₂	75.8	55	20.4
CO	0.78	14.3	31.9
Líquido	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 – dímero	0.14	0.26	0.51
Resíduos carbonizados	0.15	0.29	0.27

Fonte: Adaptado de Antônio (2007)

Uma pesquisa recente de Godiya *et al.* (2019) identificou, além do isobutirato de metila, pequenas quantidades de piruvato de metila e 2,3-butanodiona geradas durante a despolimerização térmica do PMMA. A presença de 2,3-butanodiona pode ser responsável pelo odor desagradável observado no MMA recuperado.

O estudo da despolimerização do PMMA em diferentes escalas de processo, abrangendo desde o laboratório até a produção piloto, representa uma área de pesquisa inovadora e altamente relevante. Essa abordagem holística permite uma compreensão abrangente dos efeitos das variáveis de processo, como temperatura e tempo de reação, em cada etapa do desenvolvimento do processo de despolimerização. A Tabela 6 resume alguns aspectos-chave do processo de pirólise do PMMA detalhados em vários estudos, como tipo de PMMA, temperatura, rendimento do produto líquido, composição do MMA (%MMA), tipo de reator e escala do processo.

Tabela 6 – Revisão da literatura sobre pirólise de PMMA com foco em escala de processo

Referência	PMMA tipo	Temp. (°C)	Y _{PL} (%)	MMA (%)	Tipo de reator	Escala processo
Dos Santos, (2021)	Resíduo	345-420	48.2-55.5	83-98	Leito fixo	Piloto (143 L)
Kaminsky et al. (2004)	Preenchido	450	82.4	57.9	Leito fluidizado	Lab (3 Kg/h)
Kaminsky e Frank, (1991)	Resíduo	490	92.1	91	Leito fluidizado	Lab (3 Kg/h)
Kaminsky, (1993)	Resíduo	450	98.6	97.2	Leito fluidizado	Lab (3 Kg/h)
Kaminsky e Eger, (2001)	Preenchido e puro	450-480	94.7-96.2 (preenchido); 97.5-99.2 (puro)	86.6-90.5 (preenchido); 93.7-98.4 (puro)	Leito fluidizado	Lab (3 Kg/h)
Kaminsky e Eger, (2001)	Preenchido e puro	450	92.9 (preenchido); 98.3 (puro)	83.5 (preenchido); 96.7 (puro)	Leito fluidizado	Piloto (16-34 Kg/h)
Smolders e Baeyens, (2004)	Puro	450-590	57.3-98.5	95.8-98.7	Leito fluidizado	Lab (2g)
Kang et al. (2008)	Puro e resíduo	440-500	98.1-99.3 (puro); 96.8-98.4 (resíduo)	96.3-97.4 (puro); 95.6-97.3 (resíduo)	Leito fluidizado	Lab (1 Kg/h)
Achilias, (2007)	Puro e comercial	450	99.3 (puro); 98.1 (comercial)	99.0 (puro); 96.8 (comercial)	Leito fixo	Lab (1.5 g)
Lopez et al. (2010)	Comercial	400-550	90.8-99.1	77.9-86.5	Leito cônico/jorrado	Lab (1.5 g/min)
Braido et al. (2018)	Puro e resíduo	250-450	9.0-85.0	82.2-99.9	Leito fixo	Lab (30 g)
Braido et al. (2018)	Resíduo	400	66.3	76.4	Leito fixo	Lab (2L)
Popescu et al. (2009)	Puro e resíduo	450	90-97	90.0-94.8	Leito fixo	Lab (20g)
Grause et al. (2009)	Preenchido	400-450	18-33	53-80	Leito fluidizado	Lab (3 Kg/h)
Sasaki e Tsuji, (2009)	Puro	400	95	95	Leito fluidizado	Pilot (14.4 Kg/h)
Sasaki e Tsuji, (2009)	Puro	400	95	94	Leito fluidizado	Industrial (300 Kg/h)
Poudel et al. (2021)	Preenchido	300-500	35-97	5-88	Leito fixo	Lab (50 g)

Fonte: o Autor, (2024).

Em suma, o presente estudo abrangente da despolimerização do PMMA em diferentes escalas de processo, representa uma pesquisa inédita que oferece subsídios valiosos para a

otimização e escalonamento de processos (*“scale-up”*) de reciclagem de plásticos em larga escala.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 MATERIAIS

3.1.1 Resinas Dentárias à base de PMMA

Neste capítulo serão descritos o material e procedimentos experimentais usados na realização dos ensaios de despolimerização de resinas dentárias à base de PMMA, nas diferentes escalas de processo, assim serão apresentadas as técnicas empregadas para a caracterização dos produtos obtidos. A Figura 13 ilustra a metodologia aplicada para analisar o processo de despolimerização do PMMA em relação ao “*scale-up*” do processo.

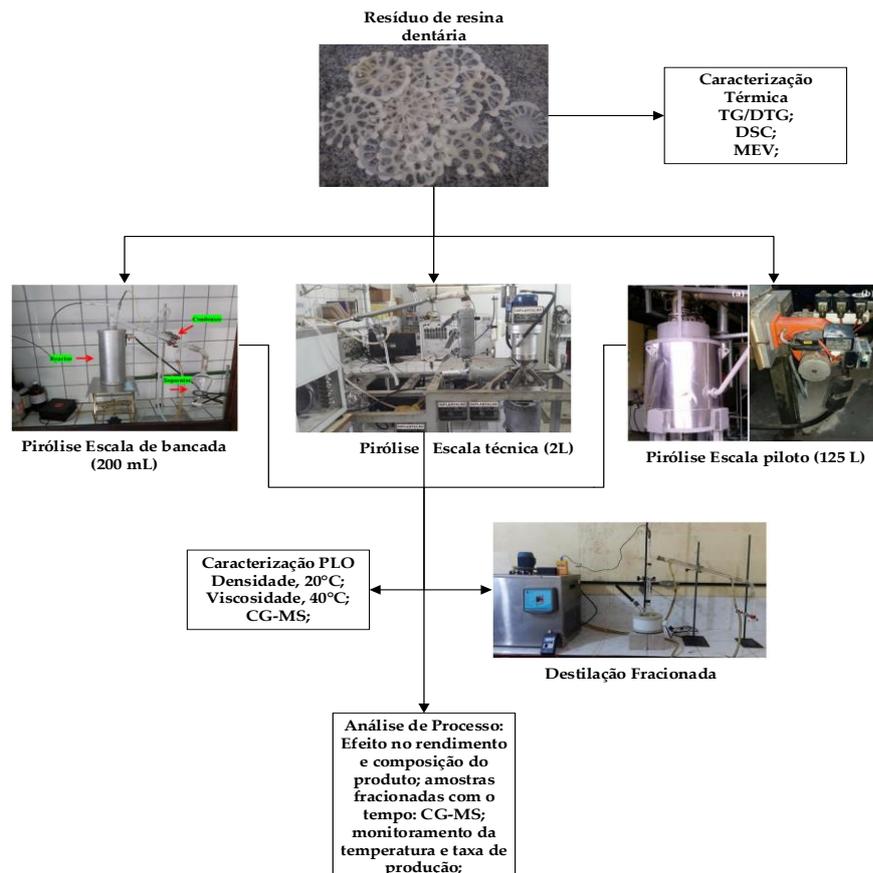


Figura 13 – Método de pesquisa utilizado para analisar o “*scale-up*” do processo de despolimerização em leito fixo de PMMA

As resinas dentárias à base de PMMA foram fornecidas pela Dentsply Indústria e Comércio Ltda (Petrópolis, Rio de Janeiro, Brasil), contendo 1,0% de TiO_2 como espalhadores de cor e 5,0% de EGDMA como agente reticulante, utilizado na reação de reticulação de copolímeros de radicais livres (Figura 14).



Figura 14 – Resíduos de resinas dentárias à base de PMMA
Fonte: Protocolo de pesquisa.

3.2 CARACTERIZAÇÃO TÉRMICA E MORFOLÓGICA DA MATÉRIA PRIMA

3.2.1 Análise Termogravimétrica (TGA)

Termogravimetria é uma técnica analítica que consiste na medida da variação do peso de uma amostra em função da temperatura, enquanto é submetida a um programa controlado de aquecimento. Essa técnica é amplamente utilizada para investigar a estabilidade térmica, a composição e as mudanças físico-químicas de uma ampla gama de materiais, desde polímeros e compostos inorgânicos até materiais biológicos (PLIMPTON, 2004).

Neste estudo, a termogravimetria (TGA) foi empregada para investigar as temperaturas de início e fim da degradação térmica dos materiais, bem como para analisar o tempo e a temperatura em que ocorrem as máximas taxas de transformação $(dC/dt)_{\max}$, sob uma atmosfera de não oxidativa. A referida análise foi realizada no Laboratório de óleos da Amazônia (LOA/PCT/BELÉM). Para esta finalidade, foi utilizado um analisador térmico (Shimadzu, Japão, Modelo: DTG 60-H), operado sob as seguintes condições: uma amostra de 5,575 mg inserida em um cadinho de platina no mecanismo de balanço, com temperatura variando entre 25 °C e 600 °C, taxa de aquecimento de 10 °C/min, e atmosfera inerte de N_2 com um fluxo volumétrico de 50 mL/min.

3.2.2 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

A Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) é uma técnica analítica que permite a análise das mudanças de calor em uma amostra, em função da temperatura ou do tempo, durante processos térmicos, como fusão, cristalização, transições de fase e reações químicas. No DSC, as temperaturas de fusão cristalina e transição vítrea são importantes parâmetros que podem ser determinados. A temperatura de fusão cristalina corresponde à temperatura na qual um sólido se transforma em líquido, enquanto a transição vítrea indica a mudança de comportamento de um material de um estado rígido para um estado mais viscoso ou deformável (MICHAEL, 2003).

A técnica da Calorimetria Exploratória Diferencial de varredura (DSC) foi empregada para registrar e analisar o fluxo de energia durante a decomposição térmica da resina de PMMA. Essa análise foi conduzida utilizando um equipamento da marca Netzsch, modelo DSC 404 F1, operando sob atmosfera de nitrogênio com um fluxo de 50 mL/min. A faixa de temperatura utilizada foi de 25 a 500°C, com uma taxa de aquecimento constante de 10 °C/min. A análise em questão foi realizada no Laboratório de óleos da Amazônia (LOA/PCT/BELÉM).

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

A microscopia eletrônica de varredura (MEV) é uma técnica de imagem de alta resolução que utiliza um feixe de elétrons para explorar a superfície de uma amostra e obter informações detalhadas sobre sua morfologia e topografia. A energia dispersiva de raios X (EDS) é uma técnica complementar à MEV que permite a análise química qualitativa e quantitativa da composição elementar da amostra, utilizando a dispersão de raios X gerados pela interação do feixe de elétrons com os átomos da amostra (GOLDSTEIN *et al.*, 2017).

A análise morfológica das partículas de resinas dentárias reticuladas à base de PMMA foi realizada no Laboratório de Microscopia da seção de Engenharia de Materiais do IME-RJ (LA/DEM/IME). Foram conduzidas através de microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectroscopia de energia dispersiva de raios X (EDS), utilizando um microscópio eletrônico de varredura (da empresa FEI, EUA, Modelo: Quanta 250 FEG) equipado com um detector EDS para análise química. O preparo das amostras, para posterior análise de MEV/EDS, consistiu no processo de metalização com recobrimento de platina (Pt) com o objetivo de

revestí-las com uma fina camada metal condutivo. Para isso utilizou-se um dispositivo de revestimento de alto vácuo (Leica, Alemanha, Modelo: EM ACE600)."

3.3 CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DO PRODUTO LÍQUIDO DA REAÇÃO DE DESPOLIMERIZAÇÃO DO PMMA

A análise das frações líquidas resultantes da pirólise do PMMA foi conduzida em conformidade com os procedimentos padronizados definidos pela Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT) e/ou pelas Normas da American Society for Testing and Materials (ASTM). As análises foram realizadas Laboratório de Craqueamento Térmico-Catalítico (THERMITEK/FEQ/UFPA) e no Laboratório de Processos da Seção de Engenharia Química do Instituto Militar de Engenharia (IME/RJ), onde foram empregadas técnicas rigorosas para garantir a precisão e a confiabilidade dos resultados obtidos.

3.3.1 Densidade

A densidade relativa foi avaliada utilizando o método de picnometria, conforme descrito no ASTM D 4052. Este método é amplamente reconhecido e abrange a determinação da densidade relativa de destilados de petróleo e óleos viscosos na fase líquida. As medições foram realizadas em temperaturas de ensaio controladas entre 15 e 35 °C para garantir a consistência dos resultados. Este procedimento foi seguido meticulosamente para assegurar a precisão e a confiabilidade das medições realizadas.

Neste procedimento, utilizou-se uma balança analítica (QUIMIS, Q-500L210C) e um picnômetro de 10 mL (fornecido pelo fabricante). Os dados do picnômetro incluíram volume vazio, sua pesagem vazia e a pesagem com a amostra. A análise foi realizada em duplicata para garantir precisão, e os valores médios foram calculados como resultados. A densidade (g/cm^3) foi calculada utilizando a equação abaixo.

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

Onde:

ρ : densidade relativa (g/cm^3);

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

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

v : volume do picnômetro (mL).

3.3.2 Índice de Refração

Índice de refração é uma medida da velocidade da luz ao atravessar um meio específico, em comparação com sua velocidade no vácuo. Para produtos resultantes da pirólise de polímeros, o índice de refração pode ser uma propriedade importante que reflete a composição e a estrutura do material. Ele pode ser utilizado para caracterizar a transparência, a homogeneidade e até mesmo a pureza dos produtos obtidos da pirólise de polímeros. A variação no índice de refração pode indicar mudanças na composição química ou na estrutura molecular dos produtos poliméricos após a pirólise.

O Índice de Refração foi determinado conforme o método oficial AOCS Cc 7-25 (1997). Inicialmente, o Refratômetro de ABBÉ (modelo AR 4D) foi ajustado com água destilada (IR a 20 °C = 1,333). O procedimento experimental envolveu a aplicação de três gotas da amostra sobre o prisma opaco do equipamento, seguido pelo fechamento imediato do sistema. ajustou-se o instrumento e a luz para obter a leitura mais distinta possível para determinação do índice de refração. A leitura na escala do equipamento forneceu diretamente o índice de refração absoluto das amostras. As leituras foram realizadas em triplicata para cada amostra, a fim de obter uma melhor precisão dos resultados.

3.3.3 Viscosidade Cinemática

A Viscosidade Cinemática foi determinada segundo a norma ASTM D 445 (2006), método específico para derivados do petróleo, utilizando-se um viscosímetro Cannon-Fenske, (SCHOTT GERATE, Modelo N° 52023), com tubo capilar N° 50.

O viscosímetro foi inicialmente ajustado para operar a 40°C e, em seguida, foi definido o número de leituras do tempo de escoamento da amostra (n). Para este estudo, n foi estabelecido como 3, resultando em um tempo médio. A viscosidade cinemática da amostra, expressa em Centistokes (Cst) e em mm²/s, foi calculada utilizando a equação apresentada a seguir. Vale destacar que todas as medições foram realizadas em triplicata, visando garantir a precisão dos resultados.

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

Em que:

v : viscosidade cinemática (mm²/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 .

3.4 CARACTERIZAÇÃO COMPOSICIONAL DO PRODUTO LÍQUIDO DA REAÇÃO DE DEPOLIMERIZAÇÃO DO PMMA

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

A técnica de Análise por Cromatografia Gasosa Acoplada a Espectrofotômetro de Massa (GC-MS) é frequentemente utilizada na análise de produtos líquidos de pirólise, devido à sua capacidade de separar e identificar compostos complexos com alta precisão (CHEN *et al.*, 2019)

Na análise de cromatografia gasosa, os componentes de uma amostra vaporizada são separados pela interação com uma fase móvel gasosa e uma fase estacionária líquida contida dentro de uma coluna. A fase móvel geralmente é composta por um gás inerte, como hélio, que serve para levar a amostra do injetor pela coluna até um detector. Durante o procedimento ocorrerá a partição do analito entre a fase móvel gasosa e uma fase líquida imobilizada na superfície de um sólido inerte (SKOOG *et. al.*, 2006).

As análises cromatográficas foram conduzidas na Central Analítica da Universidade do Estado do Amazonas (UEA). O sistema cromatográfico foi empregado com o propósito de identificar e separar os constituintes presentes nos produtos líquidos resultantes dos ensaios de despolimerização das diferentes escalas de processo (laboratorial, técnica e piloto).

As configurações adotadas para a Cromatografia Gasosa acoplada à Espectrometria de Massas (CG-MS) foram as seguintes: temperatura do injetor a 250 °C; razão de split de 1:50; temperatura do detector com a fonte a 230 °C e o quadrupolo a 150 °C; volume de injeção de 1,0 µL; e programa de temperatura do forno conforme segue: inicialmente a 60 °C com uma rampa de aquecimento de 3,0 °C/min até atingir 200 °C, mantendo por 2 minutos, seguido por uma segunda rampa de 20,0 °C/min até 230 °C, com uma permanência de 10 minutos nessa temperatura.

Os dados foram tratados no software Data Analysis. A interpretação dos cromatogramas registrou a intensidade, o tempo de retenção e a identificação dos compostos para cada pico, utilizando a biblioteca de espectros de massas da NIST (NIST Standard Reference Database 1^a v14) integrada ao software. A identificação baseou-se na similaridade entre os espectros de massas do pico e os padrões da biblioteca. Os teores dos compostos oxigenados e dos hidrocarbonetos foram separados e utilizados para estimar a composição química do bio-óleo em cada experimento.

3.5 PROCESSO DE PIRÓLISE

A otimização do processo de pirólise pode ser alcançada por meio de diferentes escalas: laboratorial, técnica e piloto. Na escala laboratorial, é possível realizar experimentos controlados para entender melhor os mecanismos envolvidos na pirólise. Na escala técnica, as condições são mais próximas das condições industriais, permitindo a validação de resultados em um ambiente mais realista. Por fim, na escala piloto, é possível testar o processo em uma escala maior, preparando-o para a implementação em larga escala. Essas diferentes escalas permitem uma abordagem abrangente para otimizar o processo de pirólise, maximizando a eficiência e minimizando os custos operacionais. Vale ressaltar que todas as três plantas de pirólise de leito fixo, destacadas neste trabalho, foram descritas com precisão em trabalhos anteriores. Basicamente, os três sistemas de reação são construídos com base em um clássico sistema de pirólise semi-batelada.

3.5.1 Processo de pirólise em escala de laboratório

Os experimentos de pirólise em escala de laboratório foram conduzidos no Laboratório de Processos da Seção de Engenharia Química do Instituto Militar de Engenharia (IME/RJ). O experimento foi triplicado para garantir a precisão dos resultados, sendo realizado em condições atmosféricas e a uma temperatura de operação de 450°C. A descrição da unidade e especificações dos componentes foram baseadas nas descrições apresentadas por Castro (2019) e Braido (2018).

3.5.1.1 Descrição da unidade experimental de pirólise

A unidade de pirólise em escala de laboratório consistiu em um reator de vidro (borosilicato) de aproximadamente 15 cm de altura e 4 cm de diâmetro (volume de 0,2 l, aproximadamente), que continha uma amostra de aproximadamente 30 g de PMMA, inserido em um forno cilíndrico com resistência cerâmica de 800 W, controlado por um controlador digital de temperatura e taxa de aquecimento (modelo TH90DP202-000 da THERMA), equipado com um sensor de temperatura tipo K (modelo QK. 2 da Ecil). Um condensador reto (Liebig) de borosilicato conectava-se ao reator, ligado a um sistema de troca térmica por meio de um banho de recirculação termostático (VWR) com controle digital de temperatura, usando água como fluido refrigerante. Acima do reator, havia uma conexão em forma de "Y", sendo que, numa das bocas da conexão Y foi instalada mangueira que alimentava o reator com nitrogênio gasoso a uma vazão constante de 0,04 l/min para manter o meio reacional inerte e arrastar os produtos da reação, a outra boca foi conectado um condensador resfriado com água corrente (Figura 16). Os produtos condensados eram coletados em um balão de vidro borosilicato de 50 ml. Os produtos gasosos não condensáveis e o gás de arraste eram conduzidos por uma válvula de 90° entre o condensador e o balão de coleta até o sistema de queima. A Figura 15 apresenta uma representação do layout da unidade de Pirólise em Escala de Laboratório.

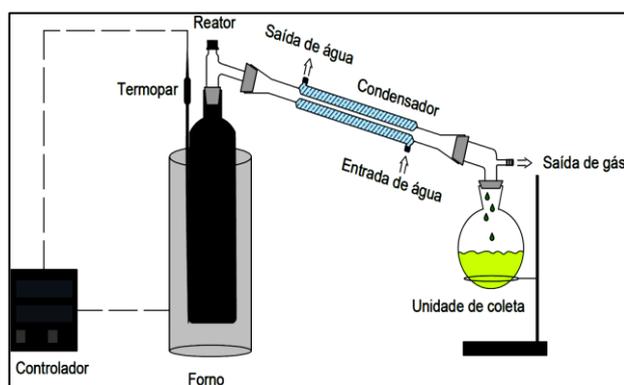


Figura 15 – Esquema ilustrativo da unidade de pirólise em escala de laboratório

Fonte: Santos (2019).



Figura 16 – Aparato experimental de pirólise em escala de laboratório

Fonte: Castro (2019).

3.5.1.2 Procedimento experimental de pirólise em escala de laboratório

A pirólise em escala de laboratório foi realizada utilizando como matéria prima resíduos de próteses dentárias a base de PMMA. O experimento foi realizado em modo semicontínuo a uma temperatura de processo de 450 °C e 1,0 atm, com o objetivo de investigar como a temperatura final e o tempo de reação afetam o rendimento dos produtos obtidos e as propriedades físico-químicas do produto líquido resultante (bio-óleo). As quantidades de massa para cada experimento foram determinadas por meio de uma balança semi-analítica (QUIMIS, modelo Q – 500L210C), totalizando aproximadamente 30 g. Posteriormente, essas massas foram transferidas para o interior de um reator de vidro borossilicato de 200 mL. Em seguida, o reator foi cuidadosamente inserido em um forno cilíndrico encamisado, onde o processo experimental foi regulado por meio de um sistema de controle, incluindo o ajuste do tempo de reação, a taxa de aquecimento e a temperatura final de processo (set-point).

Diante dos parâmetros operacionais predefinidos, foi estabelecido um tempo constante de 10 minutos para cada fase de operação em temperatura final. O aparato experimental foi montado, com o condensador de resfriamento conectado ao reator, enquanto o fluido refrigerante circulava a uma temperatura constante de 20 °C. Nesse contexto, a temperatura ambiente (25 °C) serviu como ponto de partida para a condução do processo de pirólise lenta, com uma taxa de aquecimento de 10 °C/min, permitindo o monitoramento preciso e a coleta sistemática de parâmetros operacionais, como a elevação de temperatura (rampa de aquecimento), bem como o tempo e a temperatura de formação dos produtos resultantes. Após a conclusão dos tempos totais de processo em cada experimento, os produtos líquidos (bio-óleo + fase aquosa) foram coletados em um erlenmeyer de vidro borossilicato (125 ml) e os produtos sólidos (biocarvão) foram pesados para determinar os rendimentos dos processos. Os

rendimentos dos gases não condensáveis foram calculados pela diferença de massa entre os produtos obtidos (fase líquida e fase sólida) e a carga inicial de matéria-prima, excluindo perdas de massa durante o processo.

3.5.2 Processo de pirólise em escala técnica (semipiloto)

Os experimentos de despolimerização em unidade técnica (semipiloto) foram conduzidos no Laboratório de Processos da seção de Engenharia Química do Instituto Militar de Engenharia (IME/RJ). Os experimentos foram realizados em triplicata para garantir a precisão dos resultados, sob condições atmosféricas com temperaturas de operação de 425, 450 e 475 °C. A descrição da unidade e especificações dos componentes descritos neste trabalho foram baseadas nas descrições apresentadas por Castro (2019) e Braido (2018).

3.5.2.1 Descrição da unidade experimental de pirólise

A unidade de pirólise técnica consistia em um reator (R-1) cilíndrico de aço inoxidável AISI 304 com capacidade de 2 litros, montado sobre uma estrutura móvel metálica. O sistema de aquecimento era controlado digitalmente, permitindo a programação da temperatura final de operação através de um controlador (NOVUS - N1100) conectado a um termopar tipo K dentro do reator (R-1). O reator estava conectado a um condensador de aço inoxidável tipo "double pipe" com área de troca térmica de 0,05 m² e ligado a um sistema de resfriamento composto por um banho termostático de recirculação com controle digital de temperatura, utilizando água como fluido refrigerante. Os produtos condensados eram direcionados para um vaso de coleta de condensado de aço inoxidável (C-01) com capacidade de 2 litros. Na união entre o condensador e o vaso coletor havia um ponto para escape de gases, para a saída do gás inerte e de possíveis voláteis não condensados. A operação e o controle da unidade experimental eram realizados por meio de um Painel Programador/Controlador, responsável por definir o set-point da temperatura de operação e pelo monitoramento contínuo dessa variável. As Figuras 17 e 18 apresentam o layout e o aparato experimental da unidade de pirólise em escala técnica (semipiloto), respectivamente.

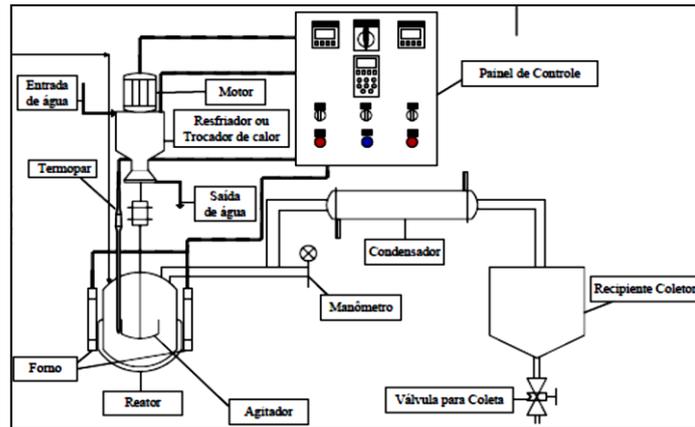


Figura 17 – Layout da unidade de pirólise em escala técnica.
Fonte: Adaptado de Pereira (2016).



Figura 18 – Unidade experimental de pirólise (IME-RJ)
Fonte: Castro (2019).

3.5.2.2 Experimentos de pirólise em unidade técnica (semipiloto)

O processo de pirólise na unidade técnica (Semi-piloto) foi conduzido utilizando como matéria prima resíduos de próteses dentárias baseados em PMMA. Os experimentos foram realizados, em modo semi-batelada a 1,0 atm, para as temperaturas até 425, 450, 475 °C. A pesagem inicial das massas de resíduos de PMMA para cada experimento foi realizada por meio de uma balança semi-analítica, totalizando em média 600 g. Posteriormente, o reator foi hermeticamente selado e conectado manualmente através da inserção de parafusos hexagonais com porcas nas aberturas entre os flanges do reator e do aparato experimental. Foi estabelecida a temperatura de operação (set-point) para o aquecimento do reator R-1 a partir do painel de controle da resistência elétrica. O aquecimento do reator ocorria por meio de uma jaqueta de aquecimento. Um termopar, conectado a um programador de temperatura foi usado para monitorar e controlar a temperatura do reator, encontrava-se no interior do reator e em contato com o meio sólido. Em seguida, o sistema foi monitorado em intervalos de 10 minutos para registrar a rampa de aquecimento, visando investigar a formação de produtos líquidos e gasosos em relação à temperatura e ao tempo. À medida que a temperatura aumentava, os produtos gasosos resultantes da reação de pirólise eram condensados ao entrar em contato com o sistema de troca térmica na saída do reator (R-1), onde a temperatura do fluido refrigerante, sob o controle de um banho termostático, era mantida em aproximadamente 25°C. Após a condensação, os produtos líquidos (aquosos e orgânicos) eram coletados no vaso de coleta (C 01), enquanto os produtos gasosos não condensáveis eram direcionados para queima no “flare”. Por último, pequenas frações do produto líquido foram coletadas, em intervalos de 10 minutos (5 coletas em média para cada experimento), com o propósito de investigar a quantificação de produtos e subprodutos gerados neste processo de despolimerização.

3.5.3 Processo de pirólise em unidade piloto

Os experimentos de pirólise em escala piloto foram conduzidos na Usina Piloto de Craqueamento Térmico-Catalítico (THERMTEK/FEQ/UFGA), utilizando resíduos de resinas dentárias à base de PMMA como matéria-prima. A unidade, construída pela Implantação - Engenharia Indústria e Comércio Ltda., no Rio de Janeiro em 2010, proporcionou o ambiente ideal para esses estudos.

3.5.3.1 Descrição da unidade piloto e suas seções

A descrição da unidade piloto, incluindo as especificações dos componentes, foi fundamentada nas descrições fornecidas por Santos (2015) e Castro (2019). A unidade em questão é dividida em sete seções operacionais. No entanto, as seções de alimentação/bombeamento e pré-aquecimento não serão discutidas neste contexto, uma vez que a matéria-prima utilizada se encontra no estado sólido, fazendo com que, o reator fosse alimentado diretamente pela parte superior do equipamento. Portanto, as seções da unidade utilizadas são as seguintes:

- **Seção reacional:** O sistema é composto por um Reator de Processo em aço inoxidável encamisado (R-01) com capacidade de 125 L, pressão de projeto de 1 atm, pressão de operação de 1 atm, temperatura de projeto de 550 °C e temperatura de operação de 500 °C. O reator é aquecido por gás GLP (P 45 kg) através de um queimador (HOLLAMAQ – MB-20/AB-R SÉRIE 05-10), com pressão de serviço de 1,70 MPa, e capacidade energética de 5.000 – 30.000 Kcal/h. O queimador promove a mistura GLP-Ar para a queima no espaço anular concêntrico ao R-01. A Figura 19 ilustra o reator de pirólise.



Figura 19 – Reator de pirólise (R-01)

Fonte: Castro (2019).

- **Seção de resfriamento:** A disposição do sistema inclui dois tanques de polietileno montados em uma estrutura retangular (Figura 20), cada um com capacidade de 500 L, destinados à troca térmica dentro do condensador. Os tanques são preenchidos com água, mantida à temperatura ambiente de 25 °C, ocupando aproximadamente 80% de sua capacidade total. O fluxo de água

é continuamente bombeado por uma bomba centrífuga (modelo DANCOR, CHS-17) com uma potência de 1,0 Cv.



Figura 20 – Sistema de resfriamento da unidade
Fonte: Castro (2019).

▪ **Seção de condensação:** A configuração apresenta um Trocador de Calor Multitubular de aço inoxidável (C-01), caracterizado pelo design casco e tubo (conforme ilustrado na Figura 21), com uma área de troca térmica de $1,30 \text{ m}^2$ no lado do casco e uma vazão de produtos de 25 kg/h no lado do tubo. O equipamento é projetado para suportar uma pressão máxima de $2,0 \text{ Kgf/cm}^2$, com uma vazão de água à temperatura ambiente de $4,5 \text{ m}^3/\text{h}$ e uma pressão de teste de 3 Bar. As especificações de temperatura incluem uma temperatura de projeto de $100 \text{ }^\circ\text{C}$ e uma temperatura de operação de $50 \text{ }^\circ\text{C}$. No lado do tubo, a pressão de projeto é mantida em 1 atm, com uma pressão de teste de 1 atm e uma temperatura de projeto de $500 \text{ }^\circ\text{C}$, operando a uma temperatura de operação de $200 \text{ }^\circ\text{C}$. O trocador de calor opera no modo contracorrente.



Figura 21 – Trocador de calor multitubular
Fonte: Castro (2019).

- **Seção de separação, coleta e emissão de gases não condensáveis:** A estrutura compreende inicialmente um vaso de coleta (VC-02) de aço inoxidável, com capacidade de 30 litros (Figura 22). Este vaso opera a uma pressão de 1 atm, com temperatura de projeto de 550 °C e temperatura de operação de 500 °C. A exaustão dos gases não condensáveis é conduzida por linhas de tubulação de ferro fundido, com diâmetro de 25 mm e válvulas do tipo gaveta, com uma abertura localizada na parte superior do vaso VC-02 do sistema de coleta. No final da tubulação, os gases não condensáveis são direcionados para queima no “*flare*”, conforme ilustrado na Figura 23.



Figura 22 – Vaso de coleta (VC-02)
Fonte: Castro (2019).



Figura 23 – sistema de queima (“*Flare*”)
Fonte: Castro (2019).

- **Seção de instrumentação e controle:** A configuração é composta por sensores de medição, especificamente termopares do tipo K e J, conectados aos controladores de temperatura (TC4S – AUTONICS) do processo, os quais estão localizados no painel de controle

(conforme mostrado na Figura 24). Esses dispositivos são encarregados de adquirir dados relacionados à elevação de temperaturas e controlar operacionalmente a unidade, incluindo as temperaturas de set point.



Figura 24 – sistema de queima (“Flare”)
Fonte: Castro (2019).

Após a descrição das seções da unidade de pirólise piloto envolvida neste estudo, as Figuras 25 e 26 abaixo representam, respectivamente, a unidade experimental piloto com suas seções dispostas de maneira sistemática e o layout da referida unidade.



Figura 25 – Unidade de pirólise piloto
Fonte: Mancio (2015).

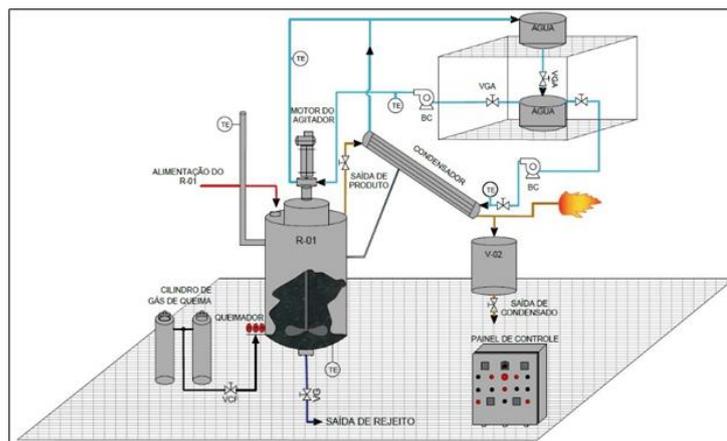


Figura 26 – Layout da Unidade Piloto

Fonte: (SANTOS, 2019).

3.5.3.2 Experimentos de Pirólise

Na unidade piloto, realizou-se o processo de Pirólise utilizando resíduos de resinas dentárias à base de PMMA como matéria-prima. O experimento foi conduzido em regime semicontínuo, sob pressão de 1,0 atm e a uma temperatura de processo de 450 °C, monitorada internamente no reator por meio de um termopar do tipo K posicionado estrategicamente próximo ao centro inferior. O escopo desse estudo foi investigar como as variações na temperatura do processo afetam o rendimento e a qualidade (propriedades físico-químicas e composição química) dos produtos da fase líquida obtidos nesta escala ampliada.

O reator foi alimentado manualmente por uma entrada no topo com uma carga de aproximadamente 20 Kg de resíduos de resinas de PMMA. Após o carregamento, realizou-se a medição do cilindro de gás GLP (P 45) com o propósito de quantificar o consumo de combustível do experimento. Em seguida, procedeu-se à abertura da válvula de gás GLP para fornecer combustível ao sistema de aquecimento.

No início do processo, realizou-se o monitoramento da rampa de aquecimento do sistema em intervalos de 10 minutos, visando investigar a relação entre a temperatura alcançada e o tempo necessário para a formação dos produtos líquidos e gasosos. 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.

Durante o processo de Pirólise, os produtos gasosos resultantes foram submetidos a um processo de condensação por meio de um sistema de troca térmica. Este sistema utilizava água como fluido refrigerante e era mantido a uma temperatura média de 35°C, tanto na entrada quanto na saída do trocador de calor. À medida que a temperatura aumentava durante a reação,

os gases condensáveis e não condensáveis produzidos alimentavam o trocador de calor, onde eram condensados ao longo da área de troca térmica. Os gases condensados, que consistiam em produtos líquidos aquosos e orgânicos resultantes da condensação, eram então direcionados para o vaso de coleta designado (VC-01). Por outro lado, os gases não condensáveis, que não podiam ser convertidos em estado líquido, eram conduzidos por diferença de pressão e direcionados para o “flare”, onde eram queimados.

Após a separação das frações, realizou-se a pesagem para determinar seus rendimentos individuais. A massa do produto sólido (coque) foi quantificada diretamente, enquanto o rendimento da fração gasosa não condensável (biogás) foi calculado por diferença, após a correção das perdas de massa.

3.6 BALANÇO DE MASSA DO PROCESSO DE DESPOLIMERIZAÇÃO DO PMMA

Em cada experimento realizado nas escalas de laboratório, técnica (semipiloto) e piloto, o rendimento do Produto Líquido Orgânico foi determinado através do cálculo da massa obtida em relação à massa inicial dos resíduos de resina dentária à base de PMMA. A mensuração do resíduo presente no reator foi efetuada para a obtenção do rendimento de coque. Esse procedimento foi aplicado de maneira consistente em todas as escalas do processo, permitindo uma análise abrangente e comparativa dos rendimentos em diferentes estágios do desenvolvimento experimental, desde o laboratório até a escala piloto. Diante deste contexto, aplicou-se o 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 semi-contínuo e sistema termodinâmico fechado, conforme as equações abaixo.

$$\sum_i M_{i,In} = \sum_j M_{j,Out}$$

$$M_{Reactor} = M_{Feed}$$

$$M_{Reactor} = M_{SP} + M_{LP} + M_{Gas}$$

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; e

M_{Gas} é a massa do gás.

Como mencionado acima, a avaliação do desempenho do processo foi conduzida por meio do cálculo dos rendimentos específicos dos produtos de reação, tanto líquidos quanto sólidos, conforme definido pelas equações a seguir. Adicionalmente, o rendimento da fase gasosa foi determinado por diferença. Essa abordagem analítica proporciona uma visão abrangente e quantitativa da eficácia do processo, permitindo a compreensão detalhada dos resultados em termos de rendimentos de produtos específicos, contribuindo para uma análise mais aprofundada da eficiência global do sistema.

$$Y_{LP}[\%] = \frac{M_{LP}}{M_{PMMA}} \times 100$$

$$Y_{SP}[\%] = \frac{M_{SP}}{M_{PMMA}} \times 100$$

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

Em suma, todas as três plantas de pirólise de leito fixo descritas com precisão neste trabalho, também foram descritas em trabalhos anteriores. Basicamente, os três sistemas de reação são construídos com base em um clássico sistema de pirólise semibatelada composto por um reator de leito fixo aquecido com temperatura controlada acoplado a um condensador tubular operando com água de resfriamento (Figura 27). O condensado e os gases são separados em outro recipiente, coletando a fração líquida e ventilando os gases não condensáveis produzidos. Os reatores de laboratório e de escala técnica (semipiloto) são aquecidos por aquecedores elétricos, de 800 W e 3500 W, respectivamente. A unidade piloto é aquecida por um queimador de gás GLP (0 -40 183 mbar, 5800-34800 W).

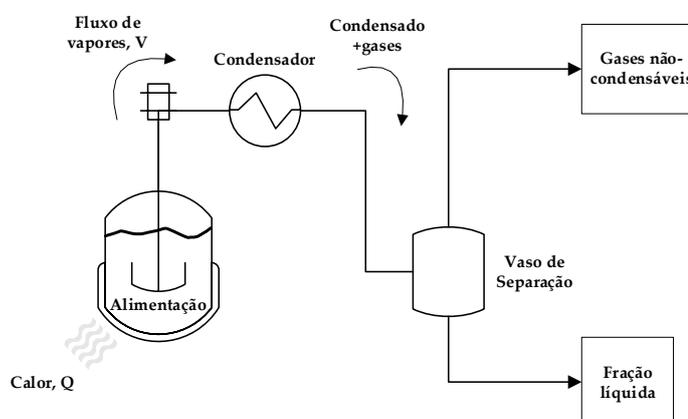


Figura 27 – Configuração clássica do sistema de pirólise de leito fixo semibatelada

Como estamos nos concentrando no aumento de escala do processo, é importante mencionar as dimensões dos três reatores. A Tabela 7 compila as informações sobre o diâmetro interno (d.i.) e altura (h) dos três reatores cilíndricos. Uma corrida de pirólise típica usa uma rampa de taxa de aquecimento de 10 °C/min até a temperatura de processo de 450 °C. Os vapores e líquidos formados são coletados no recipiente do tambor separador e a temperatura registrada a cada 10 minutos. Após a reação, o reator é resfriado naturalmente e aberto para pesar o carvão formado. No caso da escala técnica e piloto, amostras da fração líquida foram retiradas a cada 10 minutos de reação para avaliar a vazão do processo e a variação da composição química com o tempo de reação e a temperatura do processo.

Tabela 7 – Dimensões dos três reatores cilíndricos utilizados para estudar o aumento de escala da despolimerização do PMMA

Reator	i.d. (mm)	h (mm)	Volume (L)
Vidro (borosilicato)	30	150	0.1
Técnica	85	355	2.0
Piloto	300	1800	125

É importante destacar que as frações líquidas dos três sistemas reacionais foram submetidas à destilação fracionada em escala laboratorial (amostra de 250 mL), na faixa de ebulição de 100 a 105 °C, com o objetivo de obter MMA purificado. No entanto, essa etapa do processo foi objeto de investigação em outro estudo conduzido por este grupo de pesquisa.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 CARACTERIZAÇÃO DA DECOMPOSIÇÃO TÉRMICA DE RESÍDUOS DENTÁRIOS A BASE DE PMMA

PMMA foi caracterizado através de TG/DTG em relação à perda de massa da amostra e análise de DTA e DSC para avaliar o fluxo de calor durante o processo de despolimerização. A termogravimetria fornece informações úteis ao projetar processos de pirólise ou despolimerização, para todos os tipos de reatores e modos de operação. O TG/DTG mostrado na Figura 28 destaca o estágio principal e a temperatura de pico de decomposição do PMMA. Os resultados mostram um único estágio de decomposição começando em 327 °C e terminando em 405 °C com pico em 366 °C.

A cinética de decomposição das amostras de PMMA é afetada por parâmetros como temperatura e peso molecular do polímero, alterando a decomposição térmica do polímero de PMMA e apresentando diferentes mecanismos de reação (DA ROS *et al.*, 2019; SMOLDERS E BAEYENS, 2004).

Barlow *et al.* (1967) estudaram a cinética e os mecanismos de degradação do PMMA na faixa de temperatura de 340-460 °C usando uma técnica de micropirólise (Py-GLC) para polímeros de PMMA de diferentes pesos moleculares e observaram que a reação de decomposição é uma despolimerização radical onde a espinha dorsal da cadeia do polímero é dividida por um mecanismo de reação radical e a degradação em temperaturas mais baixas (340-370 °C) é governada por um mecanismo de reação que consiste na iniciação da cadeia seguida por despropagação e, finalmente, terminação por interação bimolecular.

Vários autores estudaram a degradação de PMMA através de TG/DTG e concordam que a decomposição de algumas amostras sólidas de PMMA pode ser adequadamente representada por um único estágio em atmosferas inertes de nitrogênio e argônio dependendo do peso molecular do polímero, temperatura, tipo e agentes de polimerização. Porém, Peterson *et al.* (1999) observaram que uma etapa inicial de decomposição ocorre nos grupos terminais de vinilideno. Entretanto, essa etapa inicial é frequentemente mascarada pela subsequente degradação por cisão aleatória. Essa sobreposição é particularmente evidente em condições de aquecimento mais intensas, onde as taxas elevadas de aquecimento aceleram o processo de cisão aleatória, tornando difícil a distinção entre as duas etapas de degradação. Esses achados ressaltam a complexidade dos mecanismos de degradação térmica e a importância de considerar

as interações entre diferentes etapas de decomposição em estudos de comportamento térmico de polímeros.

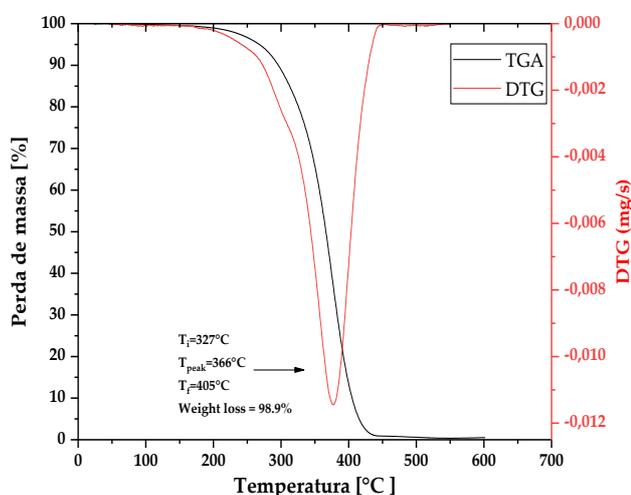


Figura 28 – Análise termogravimétrica (TG/DTG) de resíduos de resina dentária à base de PMMA

De fato, pode-se observar na Figura 28 que a perda de peso começa a ocorrer a partir de 200 °C em um ritmo lento, aumentando com a temperatura até 361 °C. No entanto, DTG mostra apenas um único pico de decomposição, possivelmente devido ao uso de 10 °C/min como taxa de aquecimento, tornando impossível distinguir entre os dois picos de decomposição.

Autores como, Manring, (1991) e Hu e Chen, (2003), conduziram experimentos de TGA em amostras de PMMA com agentes de polimerização variados para esclarecer o mecanismo de degradação térmica. O "efeito bloqueador" de diferentes grupos finais foi investigado, considerando que a temperatura inicial de degradação do PMMA parece ser influenciada pelo tipo de grupo final presente. A estabilidade térmica dos polímeros de PMMA pode ser modulada, visto que o tipo de grupo final é determinado pelo agente de polimerização, possibilitando a degradação apenas em temperaturas mais elevadas. Observaram que o PMMA polimerizado iniciado com 2,2 - azobisisobutironitrila (AIBN) apresentou dois estágios de perda de massa (corroborado pela DTG), um deles em baixas temperaturas entre 200-300 °C e o outro, mais intenso, entre 320-400 °C. Este primeiro pico não foi observado para o PMMA polimerizado com tióis, onde o grupo final contém unidades específicas como $-\text{S}-(\text{CH}_2)_{11}-\text{CH}_3$, $-\text{S}-(\text{CH}_2)_2-\text{COOH}$ e $-\text{S}-(\text{CH}_2)_2-\text{OH}$ e a degradação térmica ocorreu apenas em temperaturas superiores a 300 °C via cisão de cadeia principal, bloqueando o descompactamento através da unidade final, particularmente em baixas temperaturas. A análise de TGA obtida para o PMMA

neste trabalho apresentou degradação a baixas temperaturas, mas não tão intensa quanto as observadas para o PMMA-AIBN no trabalho de Hu *et al.* (2003), como observado pelo pico único no DTG, indicando que o efeito bloqueador pode ser aumentado ou suprimido por outros mecanismos ou parâmetros.

A presença combinada de 1,0% em peso de dispersores de corantes inertes (TiO₂) e 5,0% em massa de agente de reticulação de dimetacrilato de etilenoglicol (EGDMA) é uma possível explicação para a falta de dois estágios de reação na degradação térmica do PMMA, conforme observado por Braido *et al.* (2018). O PMMA deste trabalho apresentou um comportamento semelhante ao observado para as amostras reticuladas dos outros autores, mostrando que o PMMA reticulado é termicamente mais estável do que o polímero puro.

A caracterização energética da degradação térmica do PMMA foi feita através da Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC), conforme apresentado na Figura 29. Essa técnica é comumente usada para estudar propriedades de materiais como temperaturas de transição vítrea, calores de fusão e cálculo geral de entalpia de reação. O uso da técnica de DSC para estudar processos de pirólise ou gaseificação não é tão difundido, principalmente porque os cálculos são feitos com base no peso inicial da amostra e em processos de decomposição térmica há uma variação considerável deste peso à medida que a alimentação pirolisa se transforma em gases. Alguns autores contornaram esse problema considerando a massa disponível a cada pico de fluxo de calor em equipamentos simultâneos de TG/DSC.

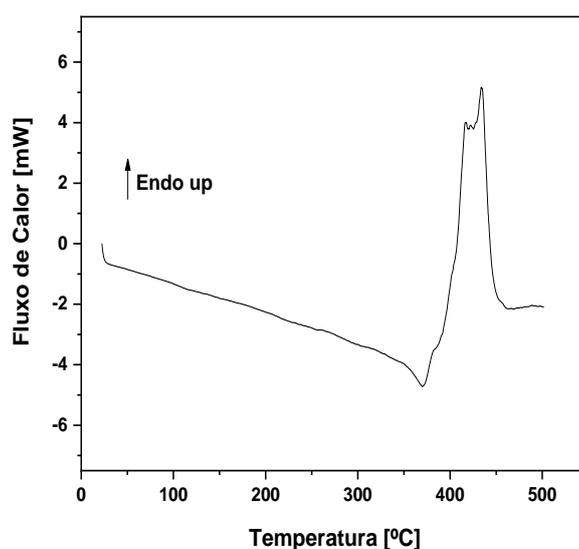


Figura 29 – Fluxo de calor medido por DSC de PMMA

Diferentes abordagens podem ser usadas para calcular a capacidade térmica na curva DSC. Chen *et al.* (2003) utilizaram TG/DSC simultâneo para determinar o calor da pirólise da biomassa, estimando a capacidade térmica específica através de uma média ponderada das capacidades térmicas da amostra e do carvão remanescente. Outros métodos matemáticos envolvem ajustar graficamente funções representativas da capacidade térmica e subtraí-las da curva DSC. A Figura 30 mostra a curva DSC corrigida da linha de base da pirólise do PMMA.

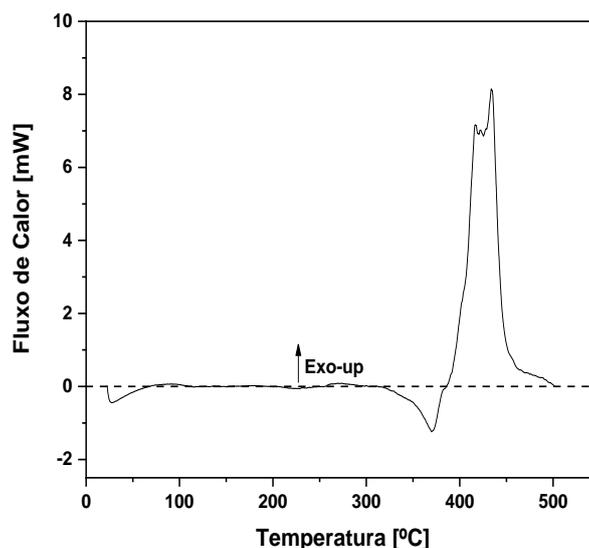


Figura 30 – Medição do fluxo de calor da decomposição do PMMA corrigida pela linha de base

A análise do gráfico ilustrado na Figura 30 destaca um pico endotérmico significativo entre 370 e 433 °C. Entretanto, descrever com precisão os aspectos energéticos da pirólise, como o calor envolvido e as entalpias de vaporização dos produtos, é complexo devido à simultaneidade de múltiplos processos acoplados. O valor exato do calor da pirólise é altamente dependente das matérias-primas, faixas de temperatura, taxa de aquecimento, ocorrência de reações secundárias e até mesmo das condições de medição. A determinação precisa deste valor representa um desafio significativo.

A revisão da literatura sobre o uso de DSC para estudar a decomposição térmica do PMMA revela resultados variados. A maioria dos estudos se concentra em transições abaixo de 200 °C, como temperaturas de transição vítrea em compósitos com PMMA e outros plásticos, ou para avaliar propriedades mecânicas e térmicas do polímero. Fiola *et al.* (2021) analisaram as propriedades térmicas do PMMA extrudado e fundido por DSC encontrando um pico

endotérmico entre 327 e 427 °C para ambas as amostras com valores de fluxo de calor integrado (medida da entalpia de processo) de 1,5 J/g.

A determinação precisa da energia envolvida em cada transição correspondente a picos individuais pode ser difícil e, observando a Figura 30, pode-se supor que exista mais de um pico na decomposição do PMMA, incluindo um pico exotérmico anterior e um terceiro estágio endotérmico posterior. A análise por um mecanismo de etapa única foi uma premissa inicial baseada na literatura acadêmica e para manter sua descrição simples e geral a fim de ser aplicada a outras matérias-primas, embora seja possível descrever a degradação térmica do PMMA em mais de uma etapa.

Na decomposição térmica do PMMA, simplificações e complicações estão envolvidas no cálculo da energia associada aos picos individuais de DSC. Os estágios de decomposição podem ser aproximados como um único passo, como mostrado no DTG da Figura 28, e quase nenhum resíduo sólido é gerado, eliminando a necessidade de correções na variação de peso da amostra. Como pouco ou nenhum resíduo sólido é formado, o impacto da capacidade térmica do resíduo na curva DSC é mínimo. Além disso, o principal produto da despolimerização é o MMA, o que simplifica a análise dos parâmetros termodinâmicos.

As complicações surgem ao considerar os processos envolvidos na decomposição térmica do PMMA, devido a especificidades relacionadas à sua estrutura, como agentes reticulantes, grupos finais e grau de polimerização. Isso resulta em uma grande variação nos valores de grandezas termodinâmicas, como o calor de decomposição da amostra, tornando o modelo de análise energética DSC específico. A integração do pico endotérmico revelou valores de 423 J/g para o calor integral e 1748 J/g para o calor de gaseificação. Embora o pico pareça relacionado à entalpia de vaporização do MMA, esperava-se uma quantidade maior, dado que o calor de despolimerização do PMMA deveria estar em torno de 560 J/g. O calor de decomposição do PMMA relatado foi de aproximadamente 820 J/g, enquanto o calor de gaseificação obtido no DSC está em linha com outros números reportados para a decomposição térmica do PMMA.

4.2 CARACTERIZAÇÃO MORFOLÓGICA DE RESÍDUOS DENTÁRIOS A BASE DE PMMA

A análise morfológica desses resíduos permite a identificação de características como a distribuição de tamanho de partículas, a presença de impurezas e a estrutura da superfície. Essa caracterização é essencial para avaliar a qualidade dos materiais, entender os processos de

degradação e contribuir para o desenvolvimento de técnicas de reciclagem e descarte ambientalmente sustentáveis. É importante salientar que a caracterização morfológica dos resíduos de resinas dentárias a base de PMMA, mencionada no item 3.2.3, realizada por meio da técnica de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectroscopia de Dispersão de Energia (EDS), foram previamente descritos e discutidos por Santos, (2021).

4.3 ANÁLISE DO EFEITO DE AUMENTO DE ESCALA NO RENDIMENTO DOS PRODUTOS

As condições de processo e os rendimentos dos produtos obtidos nas três escalas de produção estão resumidos na Tabela 8. Observa-se que rendimentos líquidos muito diferentes são alcançados quando se compara a escala de laboratório e as outras duas escalas de produção. Os rendimentos líquidos tendem a diminuir com o aumento do volume do reator. Como foi discutido anteriormente, para que a decomposição do PMMA ocorra em uma única etapa da reação, com pequena produção de produtos secundários e produza uma composição líquida consistente, é necessária uma maior transferência de massa e calor, permitindo que a reação prossiga com temperatura uniforme em todas as seções do reator, condição observada no caso de reatores de leito fluidizado (KAMINSKY, 2001).

Tabela 8 – Condições de processo e rendimentos da reação de degradação térmica de resinas dentárias à base de PMMA a 450°C em escalas de laboratório, técnica e piloto

Condições do processo	Temperatura [°C]		
	450		
	Laboratório	Técnica	Piloto
Massa alimentação [g]	40.00	62500	20000
Volume Reator [L]	0.1	2.0	143
Carga Reator [Kg/L]	0.40	0.31	0.14
Carga de potência [W/Kg]	20000	5600	290-1740
Tempo de reação [min]	60	100	130
Temperatura do líquido de condensação [°C]	230	109	113
Temperatura final [°C]	450	455	458
Massa do coque [g]	0.29	15.11	1700
Massa do líquido [g]	38.31	384.70	11836.3
Massa do gás [g]	1.46	223.94	6463.7
Rendimento do líquido [%]	95.63	61.67	59.18
Rendimento do coque [%]	3.64	2.43	8.50
Rendimento do gás [%]	0.73	35.90	32.32

No caso de reatores de leito fixo não agitados carregados com alimentação sólida, como o PMMA, há um gradiente de temperatura da parede externa dos reatores tubulares para o seu centro (temperatura a granel). No caso do pequeno reator de vidro, a distância da parede ao centro é de apenas 15 mm e o gradiente de temperatura é pequeno. Isso pode ser observado pela diferença na temperatura de condensação inicial dos produtos nos três reatores: enquanto a despolimerização técnica e piloto condensaram os produtos nas temperaturas de 109 e 113 °C, respectivamente, os experimentos de laboratório apresentaram temperatura inicial de condensação de 230 °C. Este efeito pode ser amplificado ou minimizado pelo tipo de material e tamanho de partícula, uma vez que a condutividade térmica, o tamanho das partículas e o empacotamento do leito influenciam a massa e a transferência de calor que ocorrem durante a reação de despolimerização. A forma do carvão obtida nos experimentos lembrou muito o material original e a análise de DSC (Figura 29) não mostrou uma mudança característica na capacidade térmica indicando fusão da amostra, sugerindo que o material permaneceu em sua forma original durante a pirólise.

Definimos duas variáveis para auxiliar no entendimento de nossa análise, Carga do Reator (Kg/L) e Carga de Potência (W/Kg). A Carga do Reator é a razão entre o peso do PMMA e o volume do reator e é uma medida da ocupação do leito fixo, enquanto a Carga de Potência é definida como a razão entre a potência de aquecimento disponível e o peso da alimentação no reator. Pode-se observar que a Carga do Reator diminuiu com o “*scale-up*”, ou seja, para volumes maiores (técnica e piloto), a alimentação estava ocupando uma parcela menor do leito fixo. Isso deve minimizar o gradiente de temperatura para o centro do leito fixo, mas pode-se observar que a Carga de Potência ainda diminuiu com o aumento de escala e a reação leva mais tempo nas escalas técnica e piloto. Essa diminuição da carga de potência associada ao maior volume de alimentação nos três reatores e a baixa condutividade térmica do leito de PMMA aumentam ainda mais o gradiente de temperatura para o centro de reação, de modo que, enquanto a temperatura do volume em escalas técnica e piloto atingiu valores de 450 °C, é provável que valores maiores tenham sido alcançados próximo à parede do reator, aumento do craqueamento de moléculas e formação de gases. A carga de potência de 20000 W/Kg na unidade de laboratório é suficiente para atingir uma temperatura uniforme em todo o leito fixo de alimentação, facilitando o controle da reação com melhor controle de temperatura. É importante mencionar que a carga de potência considera apenas a potência disponível fornecida pelo equipamento, não a potência real utilizada no experimento.

Os resultados mostraram que menores cargas do reator associadas a menores cargas de potência aumentam a quantidade de gás formado, provavelmente devido ao aumento do

gradiente de temperatura ao longo do raio do leito fixo. Demonstrou-se que aumentos de temperatura na pirólise de leito fixo afetam negativamente o rendimento líquido e a concentração de MMA no óleo de pirólise devido às reações laterais influenciadas por temperaturas mais elevadas, como mostrado na Figura 31, evidenciando a influência da temperatura no rendimento do produto para a escala técnica. De 425 para 450 °C, os rendimentos líquidos diminuíram de 82% para 61% em peso, indicando que a temperatura influencia amplamente os rendimentos dos produtos. Ao contrário das escalas técnica e piloto, o termopar de temperatura do reator da escala de laboratório estava situado fora do reator e possivelmente as temperaturas reais do reator eram mais baixas, enquanto para as escalas técnica e piloto, o termopar está situado no centro do leito fixo e as temperaturas nas bordas dos reatores são superiores ao “setpoint” de 450 °C, aumentando a produção de produtos secundários nas fases líquida e gasosa. As taxas de aquecimento mais lentas no leito fixo maior do PMMA também aumentaram os rendimentos de carvão com a escala do processo, corroborando o que é observado na literatura acadêmica para muitos tipos de materiais (COSTA, 2023; BERNAR, 2022).

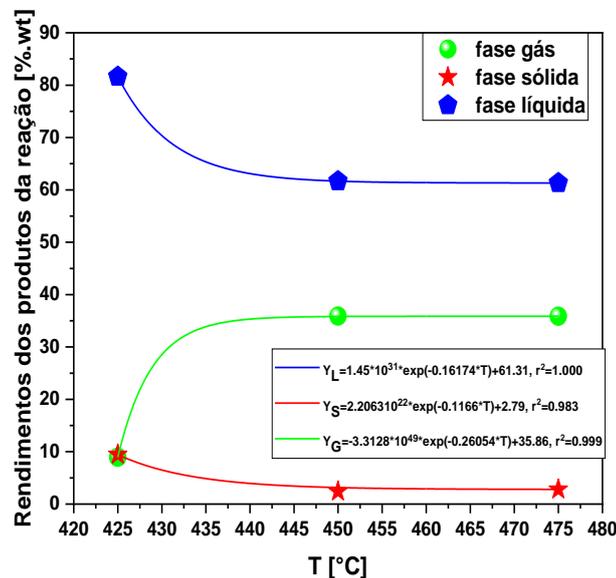


Figura 31 – Efeito da temperatura no rendimento de produtos líquidos, coque e fase gasosa na despolimerização de resíduos dentários à base de PMMA a 425, 450 e 475 °C em escala técnica

Uma vez que os produtos do processo de pirólise são influenciados pela temperatura e taxas de aquecimento, pode-se concluir que características da alimentação como calor específico, condutividade térmica e tamanho de partícula e características do processo como

geometria do reator, modo de aquecimento e tempo de residência estão ligadas aos efeitos da temperatura, influenciando o rendimento dos produtos. Isso é especialmente verdadeiro para reatores de leito fixo, onde grandes vasos tendem a mostrar muito mais diferenças de temperatura em toda a geometria de leito fixo embalado dentro do reator. Como será visto na seção 4.4, parece que temperaturas abaixo de 425 °C tendem a produzir maior quantidade de fase líquida apresentando também maior teor de MMA, pelo menos para reatores semibatelada de leito fixo.

Na pirólise semibatelada, onde os vapores fluem continuamente para fora da zona de reação aquecida por fissuração e vaporização (processos endotérmicos), a temperatura de reação tende a ficar em faixas específicas determinadas pela cinética de reação e substâncias presentes, consumindo o calor fornecido pelo aquecedor elétrico para realizar transformações físicas ou químicas. Para reatores maiores, quase nenhuma diferença é observada no termopar do reator até que os processos endotérmicos se completem, neste caso a reação de despolimerização do PMMA e posterior vaporização dos produtos. Como sua decomposição térmica ocorre em torno de 150-200 °C e o principal produto da despolimerização do PMMA é o MMA, com ponto de ebulição de 101 °C, a temperatura dos reatores tende a permanecer na faixa de 200 °C para leitos maiores. Isso pode ser visto no gráfico da Figura 32, que mostra o perfil de temperatura do reator piloto e o percentual de fase líquida recuperado em relação à fase líquida total obtida. Mais de 93% em peso da fase líquida coletada foi produzida entre 145 e 208 °C. Apenas uma pequena porcentagem da fase líquida foi coletada em temperaturas mais elevadas. Pode-se observar que a produção do fluxo de vapor interrompeu o aquecimento do reator produzindo uma inflexão em 40 minutos de tempo de reação e a temperatura do reator pouco mudou. Depois que quase todo o líquido vaporizou, a temperatura começou a subir novamente para o “*setpoint*” desejado. No entanto, diferentes temperaturas de processo de despolimerização do PMMA (425-475 °C) foram testadas na planta técnica e diferenças consideráveis foram observadas. Primeiro, os rendimentos líquidos foram maiores para 425 °C, atingindo valores de 81,6%, enquanto para 450 e 475 °C, 61% (Figura 31). Como será visto na seção 4.4, a concentração de MMA também variou com a temperatura, diminuindo com o aumento da temperatura, revelando que, embora não seja possível escolher uma temperatura de reação desejada (definida pela termodinâmica do processo), é possível obter diferentes taxas de aquecimento que influenciam amplamente o rendimento e a qualidade dos produtos.

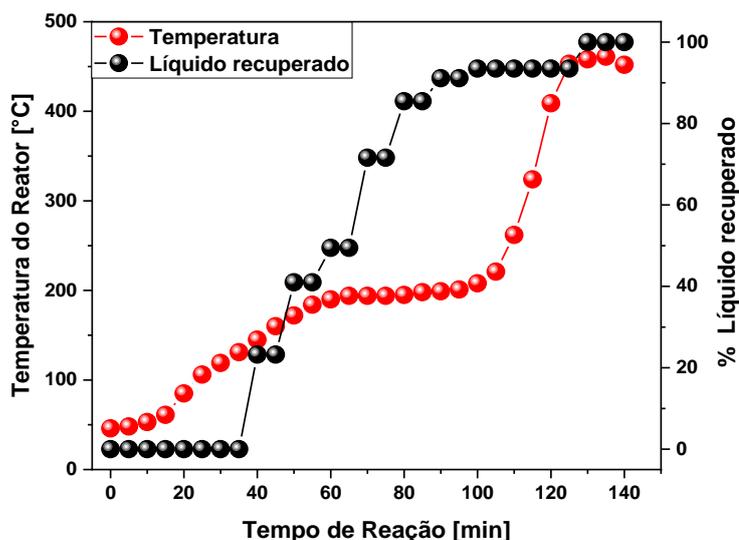


Figura 32 – Temperatura do reator piloto e perfil da fase líquida da despolimerização do PMMA a 450 °C

É interessante observar que esse comportamento em relação à temperatura só se manifesta nos leitos maiores, como nas plantas piloto e técnicas. Para a escala de laboratório, os gradientes de temperatura ao longo da geometria do leito fixo são baixos, já que o termopar é posicionado fora do reator e há uma carga de potência considerável (20000 W/Kg). A Figura 33 compara o perfil de temperatura das três escalas de produção e mostra que a pirólise ocorreu entre 193-369 °C, semelhante ao apresentado na análise de TG (Figura 28). O ajuste e controle de temperatura em reatores semi-batelada está relacionado à quantidade de energia fornecida e à quantidade de alimentação no reator. Para cargas de baixa potência, onde não é possível ajustar a temperatura do reator além de um determinado ponto, a temperatura de processo representa a extensão da reação e a taxa de aquecimento aplicada. Para cargas de potência mais elevadas, é possível melhorar a temperatura de reação e, para PMMA, significa um maior rendimento de fase líquida associado à maior concentração de MMA devido à minimização dos gradientes de temperatura ao longo do leito fixo.

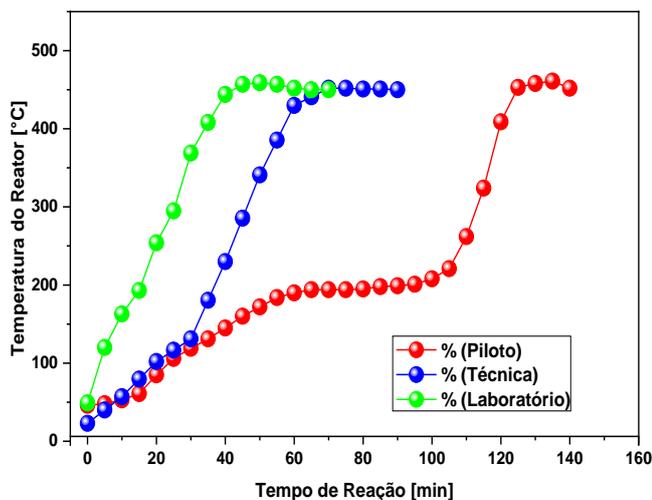


Figura 33 – Perfil de temperatura (T x t) do processo de despolimerização do PMMA nas três escalas de processo.

O perfil de temperatura dos leitos maiores é semelhante até que 50% do líquido recuperado seja coletado, correspondendo a 40 minutos de tempo de reação. Como mostra a Figura 34, a despolimerização do PMMA em escala técnica ocorreu entre 102 e 430 °C, com mais de 50% do líquido recuperado sendo coletado antes que temperaturas de 250 °C fossem atingidas. A partir daí, a carga de energia da planta técnica permitiu um aumento linear de temperatura, ao mesmo tempo em que acumulou mais líquido. Pode-se concluir preliminarmente que a fase líquida foi 100% MMA até 40 minutos de tempo de reação e depois muda lentamente para outros compostos como isobutirato de metila e hidrocarbonetos aromáticos (benzeno, tolueno, xileno e outros). Isso sugere que para cargas de potência menores, a fim de maximizar a concentração de MMA, são necessárias temperaturas mais baixas, minimizando a formação de produtos secundários. Cargas de potência mais baixas significam taxas de aquecimento efetivamente menores para partes do leito fixo do PMMA, permitindo a formação de mais carvão e interrompendo o descompactamento da cadeia polimérica, reduzindo a formação de MMA. De fato, nas escalas técnica e piloto, onde a formação de carvão é significativa (superior a 5%), a composição química dos vapores e fração líquida muda de MMA para compostos químicos normalmente encontrados na pirólise do carvão, como hidrocarbonetos aromáticos. Para a escala laboratorial, com uma carga de alta potência, quase todo o material atinge a mesma temperatura, e a reação é permitida em poucos minutos (20 minutos), a formação de carvão é minimizada e a fração líquida coletada é quase exclusivamente formada por MMA. O que também foi comprovado por Ren *et al.* (2020) em seus estudos.

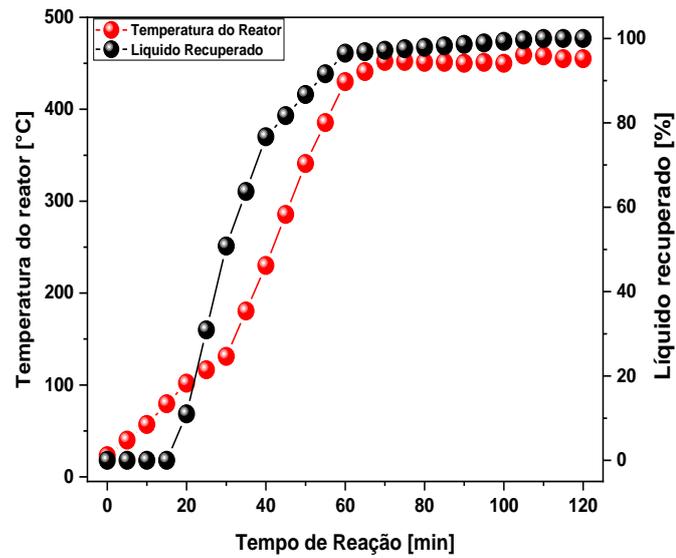


Figura 34 – Temperatura do reator em escala técnica e perfil de fase líquida recuperada da despolimerização do PMMA a 450 °C

4.4 EFEITO DO ESCALONAMENTO NA COMPOSIÇÃO QUÍMICA DA FASE LÍQUIDA

Pode-se analisar o efeito do aumento da escala de produção na concentração de MMA na fase líquida, apresentado no gráfico da Figura 35, em função do tempo de reação. A média ponderada da concentração de MMA na fase líquida (considerando o peso de cada amostra fracionada no tempo) é mostrada no gráfico ao longo da concentração de MMA obtida do bio-óleo líquido. Porém, na escala de laboratório o baixo peso inicial da alimentação tornou impraticável dividir o bio-óleo de laboratório de acordo com o tempo de reação. A composição química detalhada de todas as amostras é fornecida nas tabelas 2, 3 e 4 como material suplementar.

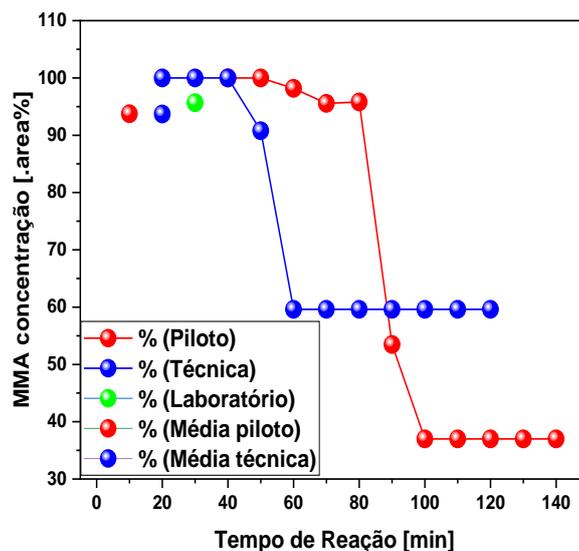


Figura 35 – Concentração de MMA da fase líquida das três diferentes escalas de produção

Ambas as curvas de concentração de MMA nas plantas técnica e piloto apresentam comportamento semelhante em relação ao tempo de reação, mantendo valores próximos à pureza (>90 área. %) até atingir um momento limite, de 40 e 80 minutos para as plantas técnica e piloto, respectivamente. Em processos em batelada ou semi-batelada, o tempo de reação é diretamente proporcional à quantidade alimentada presente e o processo leva mais tempo no reator piloto, mas mantendo alguns aspectos fundamentais do processo. Comparando o gráfico da Figura 35 com o perfil de temperatura da planta piloto (Figura 32) mostra-se que após 80 minutos, mais de 90 % da fase líquida já estava coletada no tambor separador em temperaturas entre 150-210 °C.

É relevante observar que, embora tenha havido mudança na composição química da fração líquida para todas as escalas de processo (como deveria em um processo semi-batelada), a composição média pouco mudou entre todas as escalas de processo, aumentando ligeiramente para o laboratório (95,7%) quando comparada com as escalas técnica e piloto (93,7%), revelando que o mecanismo de reação não é afetado pelo aumento da escala de processo, mesmo que os rendimentos líquidos sejam bastante diferentes, como mostra a Tabela 8, sugerindo ainda mais que um gradiente de temperatura ao longo do leito fixo (provocado pelo aumento da escala de processo) é responsável pelas diferenças nos rendimentos dos produtos. À medida que a reação prossegue, a cadeia polimérica se descompacta, formando MMA até a condensação dos produtos em hidrocarbonetos aromáticos policíclicos e, posteriormente, carvão, ocorrendo em temperaturas mais elevadas.

Os resultados da pesquisa indicam que com taxas de aquecimento mais altas, a reação de descompactação do polímero ocorre com pouco ou nenhum carvão formado. Por outro lado, em leitos fixos maiores de alimentação, onde as taxas de aquecimento são mais baixas, a formação de carvão e/ou gases é mais pronunciada. Isso pode resultar na produção de hidrocarbonetos aromáticos devido ao craqueamento do carvão formado. Esses resultados são consistentes com achados similares descritos por Barlow (1967) e Ren *et al.* (2020), onde a taxa de aquecimento é um fator determinante na composição dos produtos da pirólise.

A formação de produtos secundários na fração líquida do processo de despolimerização do PMMA é limitada a algumas substâncias, como isobutirato de metila e hidrocarbonetos aromáticos como tolueno, xileno, mesitileno e naftaleno. Segundo Cheng (1947), esses compostos aromáticos são formados em praticamente todas as pirólises, fazendo parte do mecanismo de formação do char, como foi explicado anteriormente. O isobutirato de metila é formado provavelmente pela hidrogenação do MMA, durante a formação do char, o hidrogênio é liberado e poderia ser usado para a hidrogenação do MMA a isobutirato de metila. A Figura 36 ilustra a variação da composição química dos compostos menores presentes na fração líquida da escala técnica. Um comportamento semelhante foi observado no reator em escala piloto, cuja composição química também é apresentada na Figura 37.

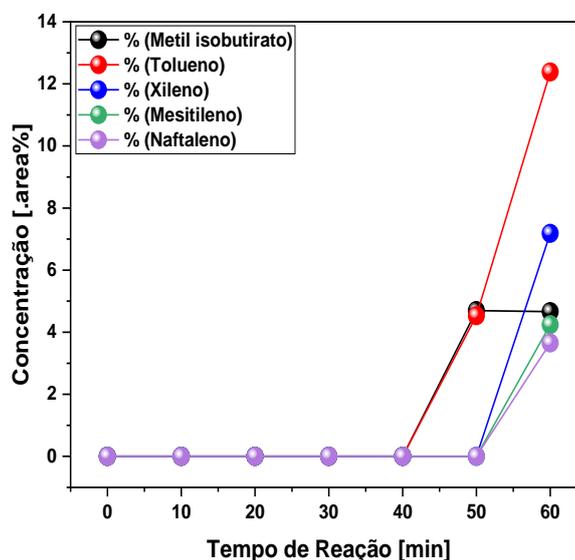


Figura 36 – Concentração de subprodutos da fração líquida de despolimerização do PMMA em escala técnica.

É possível visualizar a mesma tendência em ambas as escalas de produção, com a composição da fração líquida formada principalmente pelo MMA e posteriormente no processo

muda para uma composição química mais variada que lembra o craqueamento da cadeia polimérica, com compostos como isobutirato de metila e EGDMA, além de hidrocarbonetos aromáticos produzidos pelo craqueamento do carvão formado nas etapas posteriores do processo de pirólise. A escala maior (piloto) também produziu uma fração pesada não identificada e não está claro por que ela não está presente na fração líquida formada na escala técnica. Devido ao aumento do volume e do fluxo de massa na escala piloto, o processo leva mais tempo e o fracionamento das amostras líquidas de acordo com o tempo de reação produz uma versão mais detalhada da variação da composição química das amostras à medida que a alimentação muda. Para a menor massa da escala técnica, o fracionamento das amostras a cada 10 minutos não é suficiente para obter uma composição química detalhada e alguns compostos não puderam ser adequadamente detectados, como EGDMA e outros hidrocarbonetos aromáticos, detectados nos espectros GC-MS coletados na escala piloto. O mesmo poderia ser dito para a fração não identificada: na escala técnica elas provavelmente estão presentes, mas não puderam ser detectadas porque estão presentes apenas em quantidades muito pequenas, não apresentando concentração apreciável para detecção em GC-MS. Isso é corroborado pela baixa fração mássica das amostras onde apresentou presença de NIC's (90 e 100 minutos de tempo de reação), de 6 e 2% do líquido recuperado, respectivamente.

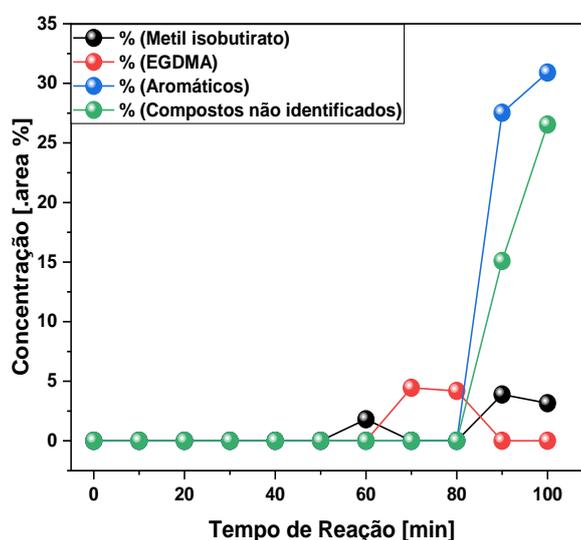


Figura 37 – Concentração de produtos secundários da fração líquida de despolimerização do PMMA em escala piloto.

A variação da composição química da fração líquida de despolimerização do PMMA é posteriormente analisada através da realização de experimentos em escala técnica em diferentes temperaturas (Figura 38). Para os experimentos realizados utilizando 425 °C como “*setpoint*”

a temperatura permitiu a obtenção de uma fração líquida composta quase que exclusivamente de MMA, enquanto para temperaturas mais elevadas, a concentração de MMA tende a diminuir com o aumento da temperatura final. Como foi explicado anteriormente, em um processo de pirólise semi -batelada, o “*setpoint*” do reator controla amplamente a extensão da reação e apenas uma pequena diferença separa um experimento do outro. É importante lembrar que, mesmo com a concentração de MMA em decomposição, em média a fração líquida obtida durante a despolimerização apresenta alta concentração de MMA (superior a 90%) para todas as temperaturas. No entanto, diferentes taxas de aquecimento e diferentes gradientes de temperatura são observados, especialmente para reatores de maior porte, como os reatores técnicos e pilotos, obtendo diferentes rendimentos do produto. Para temperaturas de 425 °C como “*setpoint*” este gradiente de temperatura é minimizado obtendo-se um produto purificado e uma maior quantidade de líquido. A reação conduzida a 425°C obteve rendimento da fração líquida de 81% contra 61,7% e 61,3% para 450 e 475°C (ver Figura 31), respectivamente, mostrando o efeito de minimização deste gradiente de temperatura ao longo da zona fixa aquecida do reator. A distribuição homogênea de temperatura é fundamental na produção de uma fração líquida com alto rendimento e composição química do MMA.

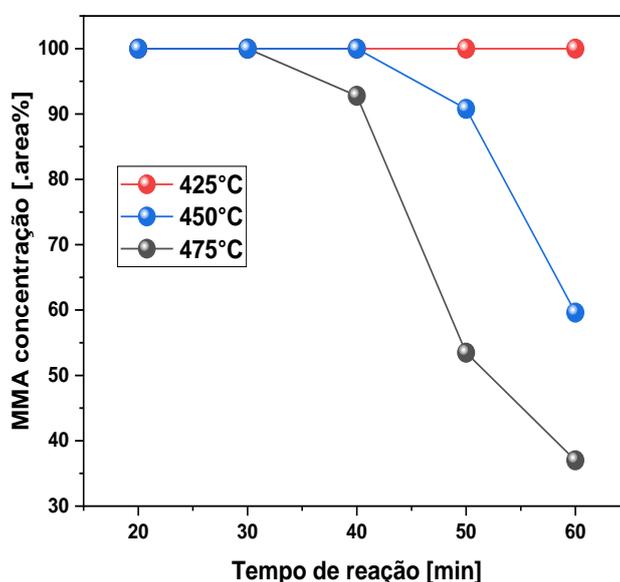


Figura 38 – Concentração do MMA da fração líquida de despolimerização do PMMA em escala técnica.

4.5 CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DO PRODUTO LÍQUIDO DA REAÇÃO DE DESPOLIMERIZAÇÃO DO PMMA

As análises físico-químicas do produto líquido resultante da reação, concentrado e/ou enriquecido em MMA, como mencionado na seção 3.3 deste estudo, foram conduzidas com êxito e seus resultados estão detalhadamente descritos em diversas produções científicas anteriores. Dentre as quais, destacam-se os estudos realizados por Ferreira (2022) e dos Santos (2021) que fornecem uma análise abrangente da densidade, do índice de refração e da viscosidade do produto. Essas informações estão disponíveis na literatura científica e contribuem significativamente para a compreensão da composição e das propriedades do líquido resultante da reação de despolimerização de resíduos de resinas dentárias a base de PMMA.

5 CONCLUSÃO

As análises de Termogravimetria (TG) indicam que os resíduos dentários à base de PMMA são estáveis até 200 °C, mas começam a se degradar a partir dessa temperatura, com perda progressiva de massa. A análise termogravimétrica (TG/DTG) do PMMA revela que a decomposição térmica deste polímero ocorre em um único estágio, conforme evidenciado pelo pico de decomposição observado a 366 °C, dentro da faixa de 327 °C a 405 °C. Esse comportamento foi consistentemente identificado em diversas condições experimentais e por diferentes autores, apontando a despolimerização radical como o mecanismo predominante, especialmente em atmosferas inertes de nitrogênio e argônio. Esses resultados corroboram estudos anteriores e são essenciais para otimizar processos de fabricação e aplicação do PMMA em diversas áreas.

As análises do fluxo de calor por DSC evidenciam um pico endotérmico notável entre 370 e 433 °C, sugerindo a ocorrência de processos específicos durante a pirólise. Contudo, a caracterização precisa dos aspectos energéticos associados à pirólise, incluindo o calor envolvido e as entalpias de vaporização dos produtos, é uma tarefa complexa devido à interação de múltiplos processos simultâneos. A determinação exata do calor da pirólise é fortemente influenciada por uma série de variáveis, desde as características das matérias-primas até as condições experimentais. Diante desse desafio, alcançar uma estimativa precisa permanece como um objetivo significativo para futuras investigações nesta área, visando uma compreensão mais profunda e precisa dos processos envolvidos na pirólise.

Conclui-se também que a análise dos processos de decomposição térmica do PMMA, via DSC, apresenta uma complexidade decorrente de suas características estruturais, resultando em uma variação considerável nos valores das grandezas termodinâmicas. Os resultados do DSC indicam valores específicos, com 423 J/g para o calor integral e 1748 J/g para o calor de gaseificação, este último em concordância com a literatura. No entanto, o calor de decomposição observado foi de aproximadamente 820 J/g, destacando a necessidade de investigações adicionais para compreender essa discrepância.

Em análise detalhada das três escalas de produção, observou-se um gradiente de temperatura ao longo do leito fixo de reatores semi-batelada. Este gradiente teve um impacto adverso tanto no rendimento líquido quanto na concentração de MMA. Notavelmente, esse efeito foi mais pronunciado em leitos espessos, como nas escalas técnica e piloto.

Duas variáveis foram identificadas como críticas: a carga do reator e a carga de potência, relacionadas, respectivamente, ao peso da alimentação em relação ao volume disponível do reator e à potência disponível em relação ao peso da alimentação. Os resultados indicaram uma redução dessas cargas com o aumento da escala de processo. Conseqüentemente, houve uma diminuição da temperatura de pirólise, especialmente nas escalas técnica e piloto, enquanto a escala laboratorial produziu resultados mais semelhantes aos observados em microescala (TG), com degradação ocorrendo em temperaturas mais elevadas.

Outra observação importante foi a possível existência de temperaturas mais altas nas bordas do leito fixo, influenciando negativamente o rendimento líquido e aumentando a produção de gás. Isso foi corroborado pela influência da temperatura na concentração de MMA na fração líquida, demonstrando uma redução conforme a temperatura aumentava, especialmente nas escalas técnica e piloto. Essas descobertas sublinham a importância de um controle preciso da temperatura para otimizar o processo de pirólise do PMMA em diferentes escalas de produção, ressaltando a necessidade de estratégias de mitigação do gradiente de temperatura para melhorar o rendimento e a qualidade do produto.

Em relação a composição e aos rendimentos dos produtos gerados na despolimerização de resíduos de resinas dentárias a base de PMMA, os resultados indicam que, ao longo da maior parte do tempo de reação, a fração líquida é composta principalmente por MMA, com uma transição gradual para um líquido rico em hidrocarbonetos aromáticos nos estágios finais. Isso sugere a presença de produtos de pirólise do carvão remanescente, que está sendo formado e pirolisado simultaneamente. Embora a formação de carvão seja mínima para leitos menores, observa-se uma tendência ao aumento do carvão com o aumento da escala do processo, devido à maior espessura do leito e a uma taxa de aquecimento mais lenta em todo o leito fixo, resultando em um aumento do rendimento de carvão e conseqüentemente a redução da fração líquida. Essas descobertas são de suma importância para entender o comportamento da pirólise em diferentes escalas de processo e têm implicações significativas para o design e otimização de processos de reciclagem por pirólise.

E por fim, observou-se a eficácia de temperaturas mais baixas, abaixo de 450 °C, na produção de frações líquidas majoritariamente compostas por MMA durante a pirólise do PMMA. Este fenômeno é observado mesmo em condições de gradiente de temperatura ao longo do reator, ressaltando a relevância de taxas de aquecimento mais moderadas para a despolimerização eficaz do PMMA em sistemas semi-batelada. Esses resultados não apenas oferecem “*insights*” valiosos para o design de reatores, mas também são fundamentais na avaliação econômica da viabilidade dos processos de reciclagem.

5.1 SUGESTÕES E PERSPECTIVAS PARA TRABALHOS FUTUROS

- **Estudo da Influência da Temperatura de Condensação dos Voláteis na Qualidade e Rendimento do MMA Durante a Pirólise de PMMA:** Investigar a temperatura ideal de condensação dos voláteis gerados durante a pirólise de PMMA, com foco em otimizar a recuperação do MMA. O estudo poderia explorar a influência de diferentes temperaturas de condensação na composição da fração líquida, analisando a quantidade e pureza de MMA e outros subprodutos. Além disso, a pesquisa poderia avaliar a possibilidade de fracionamento dos voláteis em diferentes estágios de condensação para maximizar a eficiência do processo de reciclagem e minimizar a formação de hidrocarbonetos indesejados;
- **Variação da Temperatura de Condensação:** Investigar como a temperatura de condensação dos produtos voláteis varia em diferentes escalas de produção, desde laboratório até escala piloto. Isso poderia envolver a análise das temperaturas ideais para diferentes componentes voláteis e como elas se ajustam às condições específicas de cada escala de produção;
- **Otimização do Gradiente de Temperatura em Reatores de Leito Fixo para Pirólise de PMMA:** Estudar metodologias para mitigar os efeitos adversos do gradiente de temperatura observado em reatores de leito fixo semibatelada, principalmente em escalas técnica e piloto. Investigações poderiam focar em técnicas de aquecimento uniforme ou modificação da geometria do reator, visando melhorar o rendimento de MMA e reduzir a formação de carvão.
- **Modelagem Computacional para Previsão de Despolimerização do PMMA em Diferentes Escalas:** Desenvolver modelos computacionais que simulem o comportamento da pirólise de PMMA em diferentes escalas de reatores. A modelagem pode incluir a simulação do gradiente de temperatura e suas implicações no rendimento de produtos, com o objetivo de prever o desempenho em escalas industriais e fornecer dados para otimizar o design de reatores;
- **Modelagem e Otimização do Processo:** Desenvolver modelos matemáticos ou simulações computacionais para otimizar as condições de pirólise e condensação em diferentes escalas de produção, visando maximizar o rendimento dos produtos desejados e minimizar subprodutos indesejados.

6 REFERÊNCIAS

ACHILIAS, D. 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.

ACHILIAS, D.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.

ACHILIAS, D.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.

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.

AGUADO, J., SERRANO, D.P., 1999, **Feedstock Recycling of Plastic Wastes**, Cambridge, RSC Clean Technology Monographs, Royal Society of Chemistry, ISBN 0-85404-531-7.

AKCELRUD, L. **Fundamentos da ciência dos polímeros.** São Paulo: Manole, 2007

ALI, A.; ALI, S. G.; SAJID, M., HUSSAIN, T.; SHAHZAD, S. **A review on synthesis, properties and applications of poly(methyl methacrylate) (PMMA).** *Journal of Materials Science and Chemical Engineering*, 3(12), 96-111, 2015.

ALI, U.; KARIM, K.J.B.A.; BUANG, N.A. **A Review of the Properties and Applications of Poly (Methyl Methacrylate) (PMMA).** *Polymer Reviews* 2015, 55, 678–705, doi:10.1080/15583724.2015.1031377.

AL-SALEM, S.M.; LETTIERI, P.; BAEYENS, J. **Prog. Energy Combust. Sci.** 2010, 36, 103 – 129.

ALVIM, H.C.N.; LEÃO, M.V.P.; SANTOS, S.S.F. DOS. **Hipersensibilidade à resina acrílica em reabilitação bucal**. Revista Odontológica. UNIV. CID. SÃO PAULO, SÃO PAULO; V.3, N. 25, P. 233-240, SET. 2013.

AMERICAN DENTAL ASSOCIATION. **Council on Dental Materials and devices. Reports of council and Boreaus**. Revised Specification N. 12 for Dentury base polymers. J. Amer. Ass., v. 90, n. 12, p. 451 – 8, Feb., 1975.

ANTÔNIO, N. N. **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.

ANUAR, S.; 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, K.J. **Phillips science of dental materials**. 10 ed. Philadelphia: WB Saunders Company. 1996;237-71.

ANUSAVICE, K. J. **Phillips materiais dentários**. 10^a ed. Rio de Janeiro: Guanabara Koogan, 2000. (p. 412).

ARENA, U. **Process and technological aspects of municipal solid waste gasification. A review**. Waste Management, v.32, p.625–639, 2012.

ASTM D 4052. **Standard Test Method for Density and Relative Density of Liquids by Digital Density Meter**. 1995. Disponível em: < http://www.twa800.com/ntsb/8-15-00/docket/Ex_8H.pdf>. Acesso em: 4 de janeiro de 2018.

BARBOSA, G. K. S.; ZAVANELLI, A. C.; GUILHERME, A. S.; ZAVANELLI, R. A. **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.

BARLOW, A.; LEHRLE, R.S.; ROBB, J.C.; SUNDERLAND, D. **Polymethylmethacrylate Degradation—Kinetics and Mechanisms in the Temperature Range 340° to 460°C**. *Polymer (Guildf)* **1967**, 8, 537–545, doi:10.1016/0032-3861(67)90065-1.

BASU, P. **Biomass Gasification, Pyrolysis and Torrefaction: Practical Design and Theory**. Academic Press: Cambridge, MA, USA, 2018.

BEGHETTO, V.; SOLE, R.; BURANELLO, C.; AL-ABKAL, M.; FACCHIN, M. **Recent Advancements in Plastic Packaging Recycling: A Mini-Review**. *Materials* 2021, 14, 4782. <https://doi.org/10.3390/ma14174782>.

BERNAR, L. P. et al. **Catalytic Upgrading of Residual Fat Pyrolysis Vapors over Activated Carbon Pellets into Hydrocarbons-like Fuels in a Two-Stage Reactor: Analysis of Hydrocarbons Composition and Physical-Chemistry Properties**. *Energies* 2022, Vol. 15, Page 4587 2022, 15, 4587, doi:10.3390/EN15134587.

BRAIDO, R. S. **Pirólise de Resinas Dentárias à Base de Poli(Metacrilato de Metila)**. Dissertação (Mestrado em Ciências em Engenharia Química). Rio de Janeiro: UFRJ/COPPE, 2014.

BRAIDO, R. S.; BORGES, L. E. P.; PINTO, J. C. **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.

BREMS, A. A.; BAEYENS, J.; DEWIL, R. **Therm. Sci.** 2012, 16, 669 – 685.

BRISTON, J. H.; MILES, D. C. **Tecnologia dos polímeros**. São Paulo: Polígono, 1975.

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.

BUEKENS, A. **Introduction to feedstock recycling of plastics: Feedstock recycling and pyrolysis of waste plastics**. v. 6, n. 7, p. 1-41, 2006.

CALLISTER JR, W.D. **Ciência e Engenharia de Materiais – Uma introdução**, 5^a. Ed., Rio de Janeiro: LTC Editora. 2000.

CALLISTER JUNIOR, W. D. **Ciência e Engenharia de Materiais: Uma Introdução** .7^a Ed. Nova York: Ed. LTC, 2008.

CALLISTER, W. D.; RETHWISCCH, 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.

CASTRO, D. A. R. **PROCESSO DE PRODUÇÃO DE BIO-ÓLEO E BIO-ADSORVENTES VIA PIRÓLISE DAS SEMENTES DE AÇAÍ (Euterpe oleracea Mart.)**. Tese (Doutorado - Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Recursos Naturais da Amazônia, PRODERNA/ITEC, Universidade Federal do Pará, Belém, 2019.

CHEN, X.; WANG, Y.; ZHANG, L. **Recent progress in the chemical upcycling of plastic wastes**. ChemSusChem 2021, 14, 1–16.

CHEN, Y., TANG, S.; YANG, R. (2019). **Analysis of liquid pyrolysis products by gas chromatography-mass spectrometry**. Journal of Analytical Chemistry, 74(5), 412-419. <https://doi.org/10.1134/S1061934819050021>.

CHENG, J.; PAN, Y.; YAO, J.; WANG, X.; PAN, F.; JIANG, J. **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, 2014.

COSTA, A.F. F; et al. **Catalytic Upgrading of Plastic Waste of Electric and Electronic Equipment (WEEE) Pyrolysis Vapors over Si–Al Ash Pellets in a Two-Stage Reactor**. *Energies (Basel)* 2023, 16, 541, doi:10.3390/en16010541.

COSTA, P. **Produção de Hidrocarbonetos Líquidos e Gasosos por Pirólise de Resíduos Plásticos**. Tese de D.Sc., Faculdade de Ciências e Tecnologia, Universidade Nova de Lisboa, Lisboa, Portugal, 2006.

A ROS, S.; BRAIDO, R.S.; DE SOUZA E CASTRO, N.L.; BRANDÃO, A.L.T.; SCHWAAB, M.; PINTO, J.C. **Modelling the Chemical Recycling of Crosslinked Poly (Methyl Methacrylate): Kinetics of Depolymerisation**. *J Anal Appl Pyrolysis* 2019, 144, 104706, doi:10.1016/J.JAAP.2019.104706.

DAI, L.; ZHOU, N.; LV, Y.; CHENG, Y.; WANG, Y.; LIU, Y.; COBB, K.; CHEN, P.; LEI, H.; RUAN, R. **Pyrolysis Technology for Plastic Waste Recycling: A State-of-the-Art Review**. *Prog Energy Combust Sci* 2022, 93, 101021, doi:10.1016/j.peccs.2022.101021.

DE PAOLI, M.A. Degradação e estabilização de polímeros. 2 ed. São Paulo, Chemkeys, 2008.

DING, Y.; CHEN, W.; ZHANG, W.; ZHANG, X.; LI, C.; ZHOU, R.; MIAO, F. **Experimental and Numerical Simulation Study of Typical Semi-Transparent Material Pyrolysis with in-Depth Radiation Based on Micro and Bench Scales.** *Energy* **2022**, 258, 124863, doi:10.1016/J.ENERGY.2022.124863. Disponível em: https://www.wwf.org.br/natureza_brasileira/especiais/relatorio_planeta_vivo_2018/. Acesso em: 17 de mar. 2024.

DUALIBE, A. **Contribuição para reciclagem química de resíduos plásticos para o desenvolvimento sustentável.** Tese de D.Sc., COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, Brasil, 2018.

EBEWELE, R. O. **livro. Introduction to Polymer Science and Chemistry: A Problem-Solving Approach.** Ed. CRC Press. 1990.

ELLEN MAC ARTHUR FOUNDATION. **The New Plastics Economy: Rethinking the Future of Plastics & Catalysing Actio.** Ellen Mac Arthur Foundation: Cowes, UK, 2016.

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.

FERREIRA CC, COSTA EC, DE CASTRO DAR, PEREIRA MS, MÂNCIO AA, SANTOS MC, et al. **Deacidification of organic liquid products by fractional distillation in laboratory and pilot scales.** *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis.* 2017;**127**:468-489.

FIOLA, G.J.; CHAUDHARI, D.M.; STOLIAROV, S.I. **Comparison of Pyrolysis Properties of Extruded and Cast Poly(Methyl Methacrylate).** *Fire Saf J* **2021**, 120, 103083, doi:10.1016/j.firesaf.2020.103083.

FISHER, M.M. **Plastics and the Environment.** (Ed.: A. L. Andrady), Wiley, Hoboken, NJ, USA, 2005, pp. 563 – 627.

FONSECA, R. B.; KASUYA, A. V. B.; FAVARÃO, I. N.; NAVES, L. Z.; HOEPPNER, M. G.; **The Influence of 123 Polymerization Type and Reinforcement Method on Flexural Strength of Acrylic Resin.** The Scientific World Journal, New York, v. 2015, p. 1- 8, 2015.

FOONG, *et al.* **Valorization of biomass Waste to Engineered Activated Biochar by Microwave Pyrolysis: Progress, Challenges, and Future Directions.** Chemical Engineering Journal. Vol. 389. 2020.

FORTES, C.B.B. **Caracterização e propriedades de resinas acrílicas de uso odontológico – Um enfoque voltado para biossegurança.** Porto Alegre. Universidade Federal do Rio grande do Sul, 2007. Tese (doutorado).

GEYER, R.; JAMBECK, J.; LAW, K. **Production, use, and fate of all plastics ever made.** Science Advances, v. 3, n. 7, 2017.

GILBERT, M. **Plastics materials: Introduction and historical development.** In Brydson's Plastics Materials, 8th ed.; Elsevier Inc.: Amsterdam, The Netherlands, 2016; pp. 2–18.

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.

GOLDSTEIN, J.; NEWBURY, D. E.; ECHLIN, P.; JOY, D. C.; LYMAN, C. E.; LIFSHIN, E.; SAWYER, L.; MICHAEL, J. R. **Scanning Electron Microscopy and X-ray Microanalysis.** Springer, 2017.

GRUBBS, R. H.; SCHROCK, R. S. **Synthesis of Tungsten Alkylidene Complexes and Reactions Involving Acyclic Olefins.** Journal of the American Chemical Society. 1980.

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: Na in vitro study.** Indian Journal of Dental Research, Ahmedabad, v. 24, n. 2, p.172- 177, 2003.

HOPEWELL, J., DVORAK, R., KOSIOR, E. (2009). **Philos. Trans. R. Soc. London Ser. B,** 364, 2115 – 2126.

HU, Y.H.; CHEN, C.Y. **The Effect of End Groups on the Thermal Degradation of Poly(Methyl Methacrylate)**. *Polym Degrad Stab* **2003**, 82, 81–88, doi:10.1016/S0141-3910(03)00165-4.

INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARDIZATION (ISO). Specification 1567. Dentistry – Denture base polymers, 3^a ed. Switzerland, 1999.

JAMBECK, J.R.; GEYER, R.; WILCOX, C.; SIEGLER, T.R.; PERRYMAN, M.; ANDRADY, A.; NARAYAN, R.; LAW, K.L. **Plastic waste inputs from land into the ocean**. *Science* 2015, 347, 768–771.

JUNG, C. G.; FONTANA, A. **Production of Gaseous and Liquid Fuels by Pyrolysis and Gasification of Plastics: Technological Approach**. In: SCHEIRS, J.; KAMIINSKY, W.(eds) **Feedstock Recycling and Pyrolysis of Waste Plastics: Converting Waste Plastics into diesel and Other Fuels**. John wiley & Sons, Ltd, Chichester, UK, p. 249-283, 2006.

JÚNIOR, J. G. F. dos S. **Otimização do processo de obtenção do cimento ósseo à base de PMMA**. 2017. 127 f. Dissertação (Mestrado em Ciências em Engenharia Química),

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), 125 Coordenação de Programas de Pós-graduação (COPE), Universidade Federal do Rio de Janeiro. Rio de Janeiro, 2007.

JUNIOR, P. B. S. et al. **PROCESS ANALYSIS OF PMMA-BASED DENTAL RESINS SCRAPS DEPOLIMERIZATION: OPTIMIZATION OF REACTION TIME AND TEMPERATURE**. *Journal: Energies*, 2021. DOI: 10.20944/preprints202110.0097.v1.

JUNIOR, S. V. C. **Ciência dos polímeros: Um texto básico para tecnólogos e engenheiros**. São Paulo: Artliber Editora, 2013.

JUNIOR, S. V. C. **Técnicas de Caracterização de Polímeros**. Ed. Artliber. 2003.

JUNIOR, S. V. C. **Ciência dos Polímeros**. Artliber editora, São Paulo, **2002**.

KABIR, A.H.M.E.; SEKINE, M.; IMAI, T.; YAMAMOTO, K.; KANNO, A.; HIGUCHI, T. **Assessing small-scale freshwater microplastics pollution, land-use, source-to-sink**

conduits, and pollution risks: Perspectives from japanese rivers polluted with microplastics. *Sci. Total Environ.* 2021, 768–781.

KAMINSKY, W. **Monomer recovery of plastic waste in a fluidized bed process.** In John Scheirs and Walter Kaminsky, *Feedstock recycling and pyrolysis of waste plastics: converting waste plastics into diesel and other fuels.* United Kingdom: John Wiley & Sons, Ltd. (pp. 627-640), 2006.

KAMINSKY, W. **Thermal Recycling of Polymers.** *J Anal Appl Pyrolysis.* 1985, 8, 439–448, doi:10.1016/0165-2370(85)80042-5.

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.

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.

LANGE, J.P. **Towards circular carbo-chemicals—the metamorphosis of petrochemicals.** *Energy Environ. Sci.* 2021, 14, 4358–4376.

LEHNINGER, A. L.; NELSON, D. L.; COX, M. M. **Principles of Biochemistry.** W.H. Freeman and Company, 2000.

LEWANDOWSKI, W. M.; JANUSZEWICZ, K.; KOSAKOWSKI, W. **Efficiency and Proportions of Waste tyre Pyrolysis Products Depending on the Reactor type—A Review.** *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis.* Vol. 140, 2019.

LI, H.F.; FOK, L. **Plastic Waste in the Marine Environment: A Review of Sources, Occurrence and Effects.** *Science of The Total Environment* 566–567 (1 de outubro de 2016): 333–49, <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2016.05.084>.

LIMA, E. J. DE. **Obtenção e caracterização físico-química de blendas poliméricas, baseadas em POE e PMMA, dopadas com dióxido de titânio.** 2013. 105 f. Dissertação

(Mestreado em Química), Programa de Pós Graduação em Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte. Natal, 2013.

LÓPEZ, A. et al. **Dechlorination of fuels in pyrolysis of PVC containing plastic wastes**. *Fuel Processing Technology*, v. 92, n. 2, p. 253-260, 2011.

MANO, E.B., MENDES, L.C. **Introdução a Polímeros**, 2 ed., São Paulo, Editora Edgard Blücher. 1999.

MANRING, L.E. **Thermal Degradation of Poly(Methyl Methacrylate)**. 4. Random Side-Group Scission. *Macromolecules* **1991**, 24, 3304–3309.

MANTOVANI, G.A.O. **Reciclagem Mecânica de Resíduos de Rótulos e Etiquetas Utilizando Cinzas do Bagaço de Cana-de-Açúcar**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) Universidade Estadual de Maringá, PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA MECÂNICA, Maringá, 2015.

MARCELO, A. L. L. **Despolimerização do Polimetacrilato de Metilo utilizando como catalisadores argilas pilarizadas**. Dissertação (Mestrado). Universidade Nova de Lisboa - Faculdade de Ciências e Tecnologia Departamento de Química. Lisboa, 2007.

MARCILLA, A.; BELTRÁN, M. I.; NAVARRO, R. **Evolution of products during the degradation of polyethylene in a batch reactor**. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, v. 86, n. 1, p. 14-21, 2009a.

MARCILLA, A.; BELTRÁN, M. I.; NAVARRO, R. **Thermal and catalytic pyrolysis of polyethylene over HZSM5 and HUSY zeolites in a batch reactor under dynamic conditions**. *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 86, n. 1, p. 78-86, 2009b.

MARINHO, G. L. D. **Destilação fracionada do óleo essencial de *P. aduncum* L. rico em silapiol**. Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal do Pará. Instituto de Tecnologia. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química. Belém, 2011.

MARTÍNEZ, J. D. et al. **Waste tyre pyrolysis - A review**. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 23, p. 179–213, 2013.

MATYJASZEWSKI, K. **Macromolecular Engineering by Atom Transfer Radical Polymerization**. Ed. *Macromolecules*. 1995.

MELLO, J. C. P. **Materiais dentários: ciência e aplicação**. Santos Editora, 2007.

MICHAEL, C. **Differential Scanning Calorimetry**, 2nd ed., Springer, 2003.

MIRANDA, D. M. V. **Reciclagem química via pirólise e avaliação do ciclo de vida (ACV) de resíduos plásticos**. Exame de Qualificação, COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, Brasil, 2019.

MOAD, G.; RIZZARDO, E.; THANG, S. **Living Radical Polymerization by the RAFT Process A First Update**. Australasian Journal of Chemistry. 2001.

MORAWETZ, H. **Polymers: The Origin and Growth of a Science**. Dover Publications. (p. 6). 1998.

MORRISON, R., BOYD, R., 1993, Química orgânica. Fundação Calouste Gulbenkians.

MULAKKAL, M.C.; CASTILLO, C.A.; TAYLOR, A.C.; BLACKMAN, B.R.K.; BALINT, D.S.; PIMENTA, S.; CHARALAMBIDES, M.N. **Advancing mechanical recycling of multilayer plastics through finite element modelling and environmental policy**. Resour. Conserv. Recy. 2021, 166, 105371.

ODIAN, G. **Principles of Polymerization**. 4th ed., John Wiley e Sons, Inc., 2004.

ODIAN, G. **Principles of Polymerization**. John Wiley e Sons, 1981.

OLIVEIRA, D. L. D. **Pirólise de resíduos plásticos visando a obtenção de produtos de alto valor agregado**, In: Engenharia Química, Universidade Federal de Santa Maria, RS – Brasil, 2016.

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/ppes/production/tesis/maria_deoliveira.pdf. Acesso em: 06 set. 2019.

ONWUDILI, Jude A.; INSURA, Nagi; WILLIAMS, Paul T. **Composition of products from the pyrolysis of polyethylene and polystyrene in a closed batch reactor: Effects of temperature and residence time.** *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, v. 86, n. 2, p. 293-303, 2009.

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.

OZLEM, S.; ASLAN-GÜREL, E.; ROSSI, R. M.; HACALOGLU, J. **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.

PAINTER, P. C.; COLEMAN, M. M. **Essentials of Polymer Science and Engineering.** Ed. DEStech Publications, Inc. 2008.

PAPADIKIS, K.; GU, S.; BRIDGWATER, A. **CFD Modelling of the fast Pyrolysis of Biomass in Fluidised bed Reactors. Part b: heat, momentum and mass transport in Bubbling Fluidised beds.** *Chem. Eng. Sci.* 2009, 64, 1036–1045.

PAPUGA, S. V.; GVERO, P. M.; VUKIĆ, L. M. **Temperature and time influence on the waste plastics pyrolysis in the fixed bed reactor.** *Thermal Science*, v. 20, n. 2, p. 731-741, 2016.

PARADELA, F. M. R. **Estudo da pirólise de misturas de resíduos de plásticos, pneus e biomassa.** Tese(Doutorado em Bioenergia) – Universidade Nova de Lisboa, Lisboa, 2012.

PARADELA, F. M. R. **Estudo da pirólise de misturas de resíduos de plásticos e biomassa.** Dissertação (Mestrado em Bioenergia) – Universidade Nova de Lisboa, Lisboa, 2007.

PEIXOTO, R. S. **Polímeros em medicina: aspectos fundamentais e aplicações.** Blucher, 2007.

PETERSON, J.D.; VYAZOVKIN, S.; WIGHT, C.A. **Kinetic Study of Stabilizing Effect of Oxygen on Thermal Degradation of Poly(Methyl Methacrylate).** *Journal of Physical Chemistry B* **1999**, *103*, 8087–8092, doi:10.1021/JP991582D/ASSET/IMAGES/LARGE/JP991582DF2.JPEG.

PHILLIPS, R.W. **Skinner materiais dentários**. 9. ed. Rio de Janeiro: Guanabara Koogan, 1993; 334.

PIELICHOWSKI, K.; NJUGUNA, J. **Thermal degradation of polymeric materials**. iSmithers Rapra Publishing, 2005.

PLASTICS EUROPE – **Association of Plastics Manufactures in Europe. What are Plastics?** Disponível em: <https://www.plasticseurope.org/en/about-plastics/what-areplastics>. Acesso em 10 fev. 2020.

PLASTICS EUROPE. **Annual Report 2015**. Disponível em: <https://www.plasticseurope.org/download_file/force/1073/521>. Acesso em: 27 de dezembro de 2018.

PLIMPTON, J.J. **Introduction to Thermal Analysis: Techniques and Application**, Kluwer Academic Publishers, 2004.

QUIRK, R.P.; DOE, J.A.; SMITH, E.K. **Mechanical Properties of Polymer Blends and Composites: A Review**. Polymer Engineering & Science, 2005.

RAHIMI, A.; GARCÍA, J.M. **Chemical recycling of waste plastics for new materials production**. Nat. Rev. Chem. v. 1, n. 7, p. 0046, 2017.

REN, X.Y.; FENG, X.B.; CAO, J.P.; TANG, W.; WANG, Z.H.; YANG, Z.; ZHAO, J.P.; ZHANG, L.Y.; WANG, Y.J.; ZHAO, X.Y. **Catalytic Conversion of Coal and Biomass Volatiles: A Review**. *Energy & Fuels* **2020**, *34*, 10307–10363, doi:10.1021/acs.energyfuels.0c01432.

RODRIGUES, L. F.; RIBEIRO, H. J. S; SANTOS, M. C; CASTRO, D. A. R; GUERREIRO, L. H. H; MACHADO, N. T. **Despolimerização 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.

SANTOS, H. **Reciclagem química do PVC: aplicação do PVC parcialmente desidroclorado para a produção de um trocador iônico**. 2009. Dissertação (Mestrado em Química) – Instituto de Química, Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia.

SELTENRICH, N. **New link in the food chain? Marine plastic pollution and seafood safety.** *Environmental Health Perspect.* v.124, p.35-41, 2015. Disponível em: <https://doi.org/10.1289/ehp.123-A34>.

SHARPLESS, K. B.; FINN, M.G.; FOKIN, V. V. **Huisgen Cycloaddition: Context, Practice, and Theory.** Angewandte Chemie International Edition. 2001.

SHAW, M. T. **Introduction to Polymer Viscoelasticity.** Ed. John Wiley e Sons. 1978.

SIMON, J. M.; MARTIN, S. **El Dorado of Chemical Recycling - State of play and policy challenges.** *Zero Waste Europe*, n. August, p. 27, 2019.

SIMOND, A.R.; ELLIS, C.O. **Complete Denture Prosthesis.** Ed. C. V. Mosby Company, 1943.

SKOOG, A. D. *et al.* **Fundamentos de química analítica.** 8 ed. São Paulo: Editora Thomson, 2006.

SMOLDERS, K.; BAEYENS, J. **Thermal Degradation of PMMA in Fluidised Beds.** *Waste Manag* 2004, 24, 849–857, doi:10.1016/J.WASMAN.2004.06.002.

SMOLDERS, K.; BAEYENS, J. **Thermal degradation of PMMA in fluidized beds.** *Waste Management*, 24, 849-857, 2004.

SPASOJEVIC, P.; ZRILIC, M.; PANIC, V.; STAMENKOVIC, D.; SESLIJA, S.; VELICKOVIC, S. **The Mechanical Properties of a Poly(Methyl Methacrylate) Denture Base Material Modified with Dimethyl Itaconate and Di-n-Butyl Itaconate.** *Int J Polym Sci* 2015, 2015, doi:10.1155/2015/561012.

SPINACÉ, M. A. DA S.; DE PAOLI, M. A. **A tecnologia da reciclagem de polímeros.** *Química Nova*, v. 28, n. 1, p. 65–72, 2005.

SPINACÉ, M. A. S.; PAOLI, M. A. C. **Introdução à engenharia têxtil.** Pearson Prentice Hall. 2005.

STEVENS, M. S. **Polymer Chemistry: An Introduction.** 1ª Ed.: Oxford University Press, 1999.

STREIT-BIANCHI, M.; CIMADEVILA, M.; TRETTNAK, W. **Mare Plasticum—The Plastic Sea Combatting Plastic Pollution through Science and Art**. 1st ed.; Springer: Berlin, Germany, 2020; pp. 250–252.

TAYLOR, P. B. **Acrylic Resins: Their manipulation**. J. Am. Dent Ass. Chicago. 1941; 28(3):373-87.

TEIXEIRA, K.N. **Avaliação do grau de infiltração entre dentes acrílicos submetidos a diferentes tratamentos superficiais e a base acrílica de próteses: estudo in vitro**. Dissertação de M.Sc., UFSC, Florianópolis, SC, Brasil, 2012.

UDDIN, M. N.; TECHATO, K.; TAWEEKUN, J.; RAHMAN, M. M.; RASUL, M. G.; MAHLIA, T. M. I.; ASHRAFUR, S. M. **An Overview of Recent Developments in Biomass Pyrolysis Technologies**. *Energies* 2018, 11, 3115.

VAUTHIER C, BOUCHEMAL K. **Methods for the preparation and manufacture of polymeric nanoparticles**. *Pharm Res*. 2009 May;26(5):1025-58. doi: 10.1007/s11095-008-9800-3. Epub 2008 Dec 24. PMID: 19107579.

VIDAL, D. B. **Estudo da influência das condições de pirólise de compósito de PEBD/Al na produção de hidrocarbonetos**. 2017. 49 f. Dissertação (Mestrado em Energia) - Programa de Pós-Graduação em Energia, Universidade Federal do Espírito Santo, São Mateus, 2017.

WILLIAMS, Paul T.; ONWUDILI, Jude A.; INSURA, Nagi. **Composition of products from the pyrolysis of polyethylene and polystyrene in a closed batch reactor: Effects of temperature and residence time**. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, v. 86, n. 2, p. 293-303, 2009.

WILLIAMS, P. T.; WILLIAMS, E. A. **Mechanisms for the thermal degradation of polymers**. *Polymer Degradation and Stability*, 64(2), 327-331, 1999.

WORLD WILDLIFE FUND. **Brasil é o 4º país do mundo que mais gera lixo plástico. 2017**. Disponível em: <https://www.wwf.org.br/?70222/Brasil-e-o-4-pais-do-mundoque-mais-gera-lixo-plastico>. Acesso em: 22 nov. 2019.

WWF (World Wide Fund). **Relatório Planeta vivo 2018 – uma ambição maior**, 2018.

YOUNG, R. J.; LOVELL, P. A. **Introduction to Polymers**. Ed. CRC Press. 2011.

ZHANG, S.; YAN, Y.; LI, T.; REN, Z. **Upgrading of Liquid Fuel From the Pyrolysis of Biomass.** *Bioresour. Technol.* 2005, 96, 545–550.

ANEXO 1



Article

Depolymerization of PMMA-based dental Resin Scraps in Different Production Scales: Optimization of Reaction Time and Temperature

Haroldo Jorge da Silva Ribeiro¹, Armando Costa Ferreira¹, Lauro Henrique Hamoy Guerreiro², Caio Campos Ferreira¹, Lucas Pinto Bernar¹, Lia Martins Pereira¹, Fernanda Paula da Costa Assunção³, Douglas Alberto Rocha de Castro¹, Marcelo Costa Santos¹, Sergio Duvoisin Jr.⁴, Luiz Eduardo Pizarro Borges⁵ and Nélio Teixeira Machado^{1,6*}

Citation: To be added by editorial staff during production.

Academic Editor:
Firstname Lastname

Received: date

Revised: date

Accepted: date

Published: date



Copyright: © 2023 by the authors. Submitted for possible open access publication under the terms and conditions of the Creative Commons

Attribution (CC BY) ¹ Affiliation 1; e-mail@e-mail.com
license
(<https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>). ² Affiliation 2; e-mail@e-mail.com

* Correspondence: e-mail@e-mail.com; Tel.: (optional; include country code; if there are multiple corresponding authors, add author initials)

Abstract: This research explores the depolymerization of waste polymethyl methacrylate (PMMAW) from dental material in fixed-bed semi-batch reactors, focusing on three production scales: laboratory, technical, and pilot. The study investigates the thermal degradation mechanism and kinetics of PMMAW through thermogravimetric (TG) and differential scanning calorimetry (DSC) analyses, revealing a two-step degradation process. The heat flow during PMMAW decomposition is measured by DSC, providing essential parameters for designing pyrolysis processes. The results demonstrate the potential of DSC for energetic analysis and process design, with attention to standardization challenges. Material balance analysis across the production scales reveals a temperature gradient across the fixed bed negatively impacting liquid yield and methyl methacrylate (MMA) concentration. Reactor load and power load variables are introduced, demonstrating decreased temperature with increased process scale. The study identifies the influence of temperature on MMA concentration in the liquid fraction, emphasizing the importance of controlling temperature for efficient depolymerization. Furthermore, the research highlights the formation of aromatic hydrocarbons from the remaining char, indicating a shift in liquid composition during the depolymerization process. The study concludes that lower temperatures below 450 °C favor liquid fractions rich in MMA, suggesting the benefits of lower temperatures and slower heating rates in semi-batch depolymerization. The findings contribute to a novel approach in analyzing pyrolysis processes, emphasizing reactor design and economic considerations for recycling viability. Future research aims to refine and standardize the analysis and design protocols for pyrolysis and similar processes.

Keywords: PMMA waste; process design; thermogravimetry; differential scanning calorimetry; process scale influence.

1. Introduction

The development and use of synthetic polymers for varied applications led to an increasing generation of plastic waste and environment pollution [1]. Plastic use goes beyond availability and cost, since developed polymers excel in some applications, such as in the case of poly-methyl methacrylate (PMMA), an important polymer for transplants and prosthetics, especially in ophthalmology and dentistry fields, because of its biocompatibility, transparency, mechanical stability, aesthetic properties, absence of taste and teeth adhesion [2–5]. Since PMMA is non-degradable, it is necessary to devise and apply an effective way to recycle this material (and other types of plastic) in order to avoid its accumulation on the environment, polluting terrestrial and marine ecosystems [6,7]. Plastic waste can be recycled through different strategies such as primary (reutilization of the almost unaltered waste for other applications), secondary (mechanical processes such as pelletizing, extrusion, injection molding, drawing and shredding), tertiary (chemical and thermochemical processes such as enzyme treatments, pyrolysis and gasification) and quaternary recycling (incineration). Of these strategies, one of the most promising for recycling of PMMA is the pyrolysis process because research has shown that it is possible to obtain almost complete depolymerization of the PMMA chain, converting it to methyl methacrylate (MMA), its monomer of origin [1].

Primary and secondary recycling of PMMA waste is not advisable due to its use in medical field for implants and undesired properties for mechanical recycling such as thermal stability and hardness [2]. Incineration reduces waste volume by combustion, recovering energy for other applications in the form of steam, displaying high investment and operational costs, as well as higher generation of pollutant

gases such as CO₂ [1]. Pyrolysis involves heating the material in absence of oxygen, causing it to thermally decompose in smaller, more volatile molecules generating gaseous, liquid (bio-oil) and solid (char and coke) products, normally used in the production of charcoal from lignocellulosic material [8]. In the case of PMMA and polystyrene, bio-oil composition is rich in their respective monomers (with few side-products), that could be purified and repolymerized to create a “closed loop” in the PMMA industry, with reduced waste generation and value aggregation to its recycling chain [9]. From a process perspective, pyrolysis shows specific advantages such as reduced investment, operating costs, product value and simplicity of operation [1].

PMMA pyrolysis has been extensively studied by researchers worldwide [9–54]. From a process design perspective, some works can be highlighted for a better understanding of our study [9,14,20,40,52,53]. One essential question in process design is the difference between scales of production, what could be expected in the scale-up of a process? Kaminsky et. al. studied the scale-up of a mixed plastic pyrolysis plant utilizing a fluidized bed reactor and reported that homogeneous temperature distribution is easier to be achieved in fluidized bed reactors, allowing a consistent product spectrum. They also reported that tire pyrolysis is not sensitive to the size of the input charge. They compared the product composition of polyethylene pyrolysis in a laboratory (100 g/h) and pilot (20 Kg/h) scales and observed higher production of methane, benzene and naphthalene for pilot scale. They also tested tire pyrolysis in pilot and semi-industrial (120 Kg/h) scale fluidized bed reactor. The feed material of the semi-industrial scale was whole tires and it was observed lower production of gaseous C₅< hydrocarbons, while increasing concentration of higher boiling point aromatic compounds. Even though the work supplies a lot of information about the construction and details of the pyrolysis plants, no comparison is drawn about the influence of production scale in the yield of products [52].

Kaminsky et. al. studied PMMA pyrolysis in a fluidized bed for pure and aluminum trihydroxide (ATH) filled PMMA in two scales of production: in a laboratory unit (3 Kg/h) and in a pilot plant (16-34 Kg/h). They concluded that for fluidized bed reactors there is almost no difference in the scaling-up of PMMA depolymerization, obtaining small differences in yields and MMA purity in both processing plants [14]. Table 1 shows filled PMMA bio-oil yields of 94-96% and MMA purities of 87-90% in the laboratory unit and yields of 93% and MMA content of 83% in the pilot unit. For pure samples, it was observed yields of 97-99% and MMA content of 94-98% in lab compared to 98% of bio-oil yield and MMA purity of 97% in the pilot unit. They also reported that heat losses can be minimized in the pilot plant in a more efficient manner than in the laboratory unit [14]. Sasaki et. al. conducted experiments of pure PMMA depolymerization in fluidized bed reactors in pilot (14.4 Kg/h) and industrial (300 Kg/h) scales and confirmed the small differences observed in the work of Kaminsky et. al., obtaining almost identical yield and MMA purity for both processing plants [40].

Braido et. al. studied waste PMMA from dental scraps in fixed bed reactors in two process scales: in a small borosilicate glass reactor (30 g of feed) and a larger stainless steel reactor (2L). They observed liquid yields of 90% and MMA content of 92.8% in the small lab unit against 66.3% and 76.4% respectively in the larger stainless-steel unit, confirming that mass and heat transfer are important to the conversion of PMMA into its monomer for fixed bed reactors [20].

Scale-up of PMMA pyrolysis plants is detailed in the work of Ding et. al. and they compared micro-scale (thermogravimetry) with bench-scale pyrolysis of PMMA in a Fire Propagation Apparatus (FPA) in both experimental and simulation models. They observed the influence of particle size in the kinetics of PMMA depolymerization, where small particle size minimizes the physical mass and heat transfer process, obtaining accurate chemical reactions kinetics. Based on their experimental results, they concluded that it is difficult to scale-up PMMA pyrolysis due to these effects. They also analyzed only the reaction kinetics, not product yield or chemical composition [53].

In a previous study, we detailed PMMA pyrolysis process in a semi-batch reactor in pilot scale (reactor volume = 143 L), temperature range of 345-420 °C and it was possible to obtain yields of bio-oil between

48 and 55% containing over 90 .area% of the chromatogram of pure MMA. The material was fed in a relatively large particle size with average vertical and horizontal lengths of 5.94 and 8.69 mm, respectively, and average weight of 100 mg [9]. These results suggest that PMMA depolymerization can be done effectively in semi-batch reactors even with unoptimized mass and heat transfer conditions since these types of reactors are cheaper and easier to operate than a modern fluidized bed or conical spouted reactor [18,52]. Nevertheless, fixed bed reactors suffer from low throughput as the process is done in batch manner, needing high reactor volumes to achieve desired process throughput and to assess the influence of scale-up is maybe more important for these types of reactors. Table 1 summarizes some key aspects of PMMA pyrolysis process detailed in multiple studies, such as PMMA type, temperature, liquid product yield (Y_{LP}), composition of MMA (%MMA), reactor type and process scale.

Table 1. Literature review of PMMA pyrolysis focusing on process scale.

Reference	PMMA type	Temp. (°C)	Y_{LP} (%)	%MMA (.wt%)	Reactor Type	Process Scale
[9]	PMMA waste	345-420	48.2-55.5	83-98	Fixed bed	Pilot (143 L)
[10]	Filled PMMA	450	82.4	57.9	Fluidized bed	Lab (3 Kg/h)
[11]	PMMA waste	490	92.1	91	Fluidized bed	Lab (3 Kg/h)
[12]	PMMA waste	450	98.6	97.2	Fluidized bed	Lab (3 Kg/h)
[14]	Filled and pure PMMA	450-480	94.7-96.2 (filled); 97.5-99.2 (pure)	86.6-90.5 (filled); 93.7-98.4 (pure)	Fluidized bed	Lab (3 Kg/h)
[14]	Filled and pure PMMA	450	92.9 (filled); 98.3 (pure)	83.5 (filled); 96.7 (pure)	Fluidized bed	Pilot (16-34 Kg/h)
[15]	Pure PMMA	450-590	57.3-98.5	95.8-98.7	Fluidized bed	Lab (2g)
[16]	Pure and waste PMMA	440-500	98.1-99.3 (pure); 96.8-98.4 (waste)	96.3-97.4 (pure); 95.6-97.3 (waste)	Fluidized bed	Lab (1 Kg/h)
[17]	Pure and commercial PMMA	450	99.3 (pure); 98.1 (commercial)	99.0 (pure); 96.8 (commercial)	Fixed bed	Lab (1.5 g)
[18]	Commercial PMMA	400-550	90.8-99.1	77.9-86.5	Conical spouted bed	Lab (1.5 g/min)
[20]	Pure and waste PMMA	250-450	9.0-85.0	82.2-99.9	Fixed bed	Lab (30 g)
[20]	Waste PMMA	400	66.3	76.4	Fixed bed	Lab (2L)
[37]	Pure and waste PMMA	450	90-97	90.0-94.8	Fixed bed	Lab (20g)
[38]	Filled PMMA	400-450	18-33	53-80	Fluidized bed	Lab (3 Kg/h)
[40]	Pure PMMA	400	95	95	Fluidized bed	Pilot (14.4 Kg/h)
[40]	Pure PMMA	400	95	94	Fluidized bed	Industrial (300 Kg/h)
[48]	Filled PMMA	300-500	35-97	5-88	Fixed bed	Lab (50 g)

This work aims to evaluate the effect of process scale in the pyrolysis of PMMA dental scrap wastes in fixed bed semi-batch reactors, analyzing the process in a small borosilicate lab unit (30 g), a stainless-steel reactor (2L) and a pilot unit (143 L) observing the effect in product yields and MMA content of the liquid phase. First, characterization of PMMA dental scrap waste (PMMAW) thermal decomposition is done through thermogravimetry (TG/DTG) and differential scanning calorimetry (DSC). The process is evaluated through measurement of process variables as temperature and reaction time, liquid fraction flow is recorded to observe rate of production and samples were fractioned according to reaction time. Liquid fraction was subjected to laboratory scale fractional distillation in the range of x-x for further purification. Liquid composition was evaluated through gas chromatography coupled to mass spectrometry (GC-MS) and physical chemical properties as density and viscosity were measured for liquid and distilled samples.

2. Materials and Methods

Figure 1 illustrates the applied methodology used to analyze PMMA depolymerization process in relation to process scale-up.

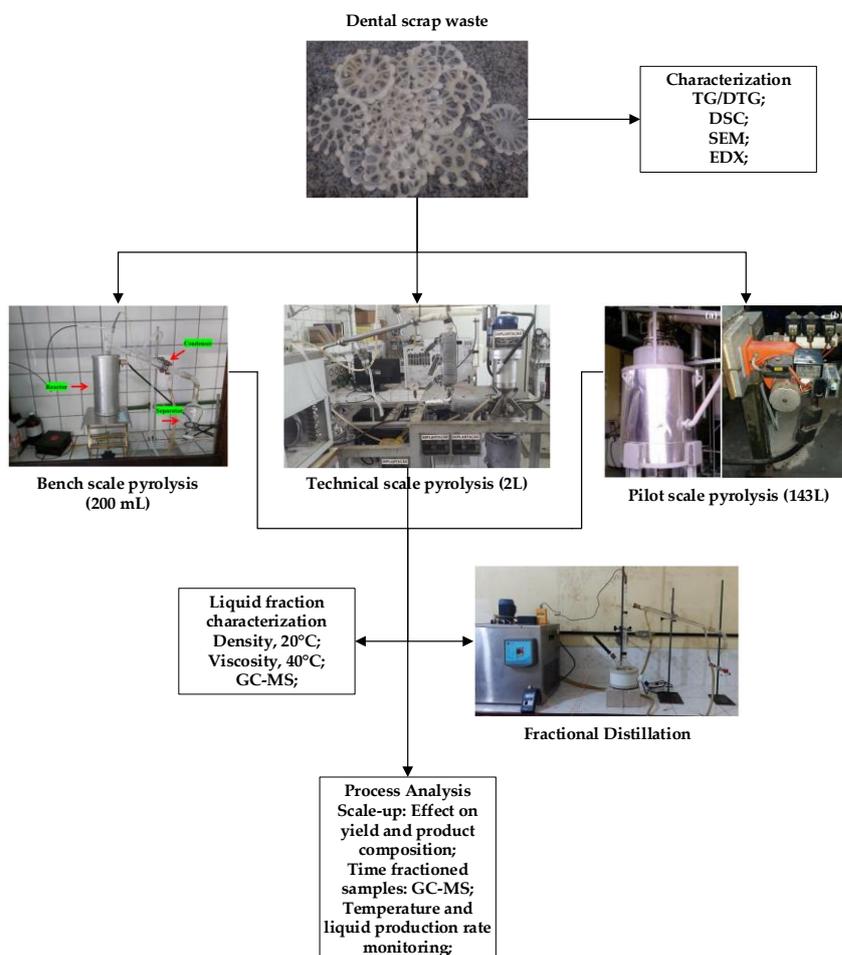


Figure 1. Research method used to analyze process scale-up of PMMA fixed bed depolymerization.

Dental scrap waste (PMMAW) was supplied by Dentsply Indústria e Comércio Ltda (Petrópolis, RJ-Brazil) and formulation contains 1.0 .wt% of titanium dioxide (TiO_2) and a crosslinking agent 5.0 .wt% of ethylene dimethacrylate (EGDMA). In order to predict its behavior in pyrolysis, the thermal decomposition of 5 mg of milled PMMAW was analyzed in a Shimadzu thermo analyzer (Kyoto, Japan, Model: DTG 60-H) in a temperature range of 25-600°C, heat rate of 10 °C/min and nitrogen atmosphere (50 mL/min) in order to check how temperature affects weight loss of the sample. DSC was used to measure the energy flow during thermal decomposition of the sample and it was done in a Netzsch, DSC 404 F1 under nitrogen atmosphere (50 mL/min), temperature range of 25-500°C and heating rate of 10 °C/min. Scanning electron microscopy (SEM) (FEI company, Hillsboro, OR, USA, Model: Quanta 250 FEG) coupled to chemical analysis detector EDS, using carbon pin stubs specimen, and a high vacuum sputter coater (Leica, Wetzlar, Germany, Model: EM ACE600) was used to check elemental composition of PMMA samples and observation of resin surface.

All three fixed bed pyrolysis plants were accurately described in previous works [9,55–63]. Basically, the three reaction systems are constructed based on a classic semi-batch pyrolysis system (Figure 2) composed by a heated temperature-controlled fixed bed reactor coupled to a tube condenser operating with cooling water. The condensate+gases are separated in another vessel, collecting the liquid fraction and venting the non-condensable gases produced. The lab and technical scale reactors are heated by electrical heaters, of 800 W and 3500 W, respectively. The pilot unit is heated by a LPG gas burner (0-40 mbar, 5800-34800 W). Since we're focusing on the process scale-up, it is important to mention the

dimensions of the three reactors. Table 2 compiles the information about internal diameter (i.d.) and height (h) of the three cylindrical reactors. A typical pyrolysis run uses a ramp of heating rate $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ until the process temperature of $450\text{ }^{\circ}\text{C}$. The vapors and liquids formed are collected in the separating drum vessel and temperature recorded each 10 minutes. After the reaction, reactor is cooled naturally and opened to weight the formed char. In the case of technical and pilot scale, samples of liquid fraction were taken at each 10 minutes of reaction in order to evaluate process flow rate and variation of chemical composition with reaction time and process temperature.

Table 2. Dimensions of the three cylindrical reactors used to study the scale-up of PMMA depolymerization.

Reactor	i.d. (mm)	h (mm)	Volume (L)
Borossilicate glass	30	150	0.1
Technical	85	355	2.0
Pilot	300	1800	125

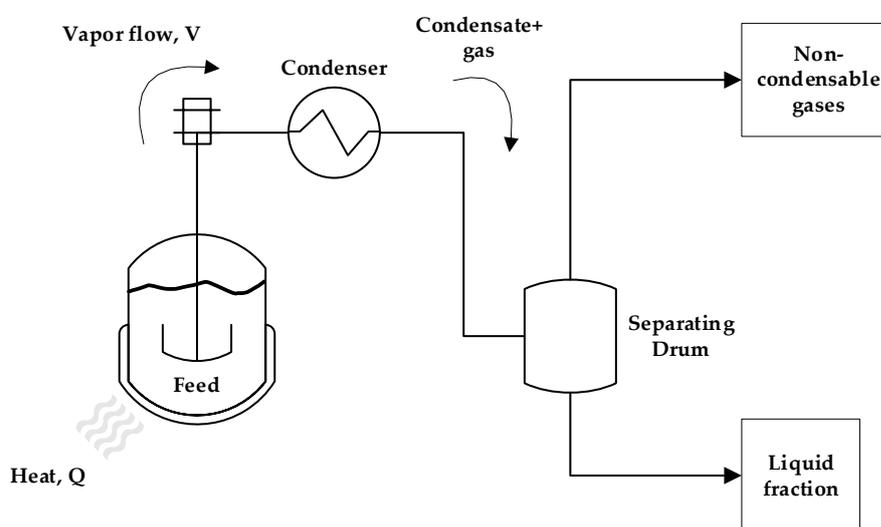


Figure 2. Classical setup of semi-batch fixed bed pyrolysis system.

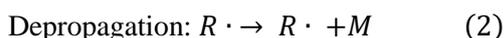
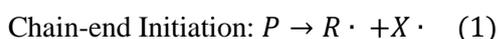
Liquid fractions of all three reaction systems were subjected to lab-scale ($V_{\text{sample}}=250\text{ mL}$) fractional distillation in the boiling range of $100\text{--}105\text{ }^{\circ}\text{C}$ in order to obtain purified MMA. Both liquid fraction and distilled product were characterized according to standard procedures of density (ASTM D4052, $25\text{ }^{\circ}\text{C}$), viscosity (ASTM D445/D446, $40\text{ }^{\circ}\text{C}$) and refraction index (AOCS Cc 7-25). GC-MS analysis of the samples was done to check chemical composition as described elsewhere [9]. Basically, $1\text{ }\mu\text{L}$ of sample is dissolved in 1 mL of combined solvent acetone:toluene 50/50 v/v and injected in split-mode (1:50) in the GC equipment (Agilent, GC-7890B, MS-5977A), capillary column of fused silica (SLBTM-5ms) ($30\text{ m} \times 0.25\text{ mm} \times 0.25\text{ mm}$) and helium as carrier gas. Obtained mass spectra are compared to NIST database and composition is reported in TIC%.

3. Results

3.1. Thermal decomposition characterization of PMMA dental scraps (PMMAW)

PMMAW was characterized through TG/DTG in respect to the weight loss of the sample and DTA and DSC analysis to evaluate the heat flow during the depolymerization process. Thermogravimetry provides useful information when designing pyrolysis or depolymerization processes, for all types of reactor and modes of operation. The small sample size allow uniform distribution of temperature on the feed material and minimize the effects of defficient mass and heat transfer due to particle size, bed

thickness and thermal conductivity of the material being analyzed [47]. TG/DTG provide information about the number of stages of decomposition of a sample together with peak temperatures (temperature of maximum decomposition), suggesting the reaction order and kinetics of sample decomposition. The TG/DTG is shown in Figure 3 highlighting the main stage and peak temperature of decomposition of PMMAW. The results show a single decomposition stage beginning at 327 °C and end at 405 °C with peak at 366 °C. The decomposition kinetics of PMMA samples is affected by parameters such as temperature and molecular weight of polymer, changing the thermal decomposition of PMMA polymer and presenting different reaction mechanisms [15]. Barlow et. al. studied PMMA degradation kinetics and mechanisms in the temperature range of 340-460 °C using a micropyrolysis technique (Py-GLC) for PMMA polymers of different molecular weights (MW=64850-579500 g/mol) and observed that decomposition reaction is a radical depolymerization where the chain backbone of the polymer is split by a radical reaction mechanism and degradation in lower temperatures (340-370 °C) is governed by a reaction mechanism consisting in chain-end initiation followed by depropagation and finally termination by bimolecular interaction. The reaction mechanism scheme is represented by equations (1), (2) and (3), respectively. In this temperature range, the degree of polymerization (represented by the molecular weight) affects negatively the reaction rate, corroborating their proposed mechanism where reaction rate is inversely proportional to the degree of polymerization of the PMMA sample [64].



Where P is the PMMA polymer, $R \cdot$ is a radical, $X \cdot$ is a small radical which distills out of the system, M is the monomer MMA [64].

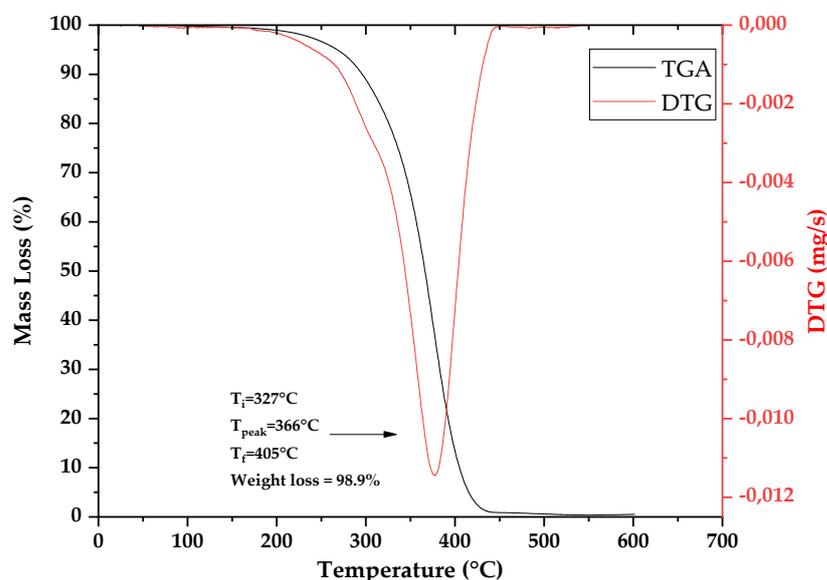


Figure 3. TG/DTG measurement of PMMAW.

Several authors studied PMMA degradation through TG/DTG and agree that decomposition of some solid PMMA samples can be adequately represented by a single stage in inert atmospheres of nitrogen and argon depending on the molecular weight of the polymer, temperature, type and agents of polymerization [9,13,15,16,18–20,22–24,47]. Peterson et. al. observed that a small first step of decomposition occur at vinylidene end groups but this step is usually overlaped with the following step

of degradation by random scission, especially at higher heating rates [24]. In fact, it can be seen in Figure 3 that weight loss starts to occur as early as 200 °C in a slow rate, increasing with temperature until 361 °C. Nevertheless, DTG only shows a single peak of decomposition possibly due to the use of 10 °C/min as heating rate, making it impossible to distinguish between the two peaks of decomposition. Da Ros et. al. proposed a three step degradation mechanism for the thermal decomposition of EGDMA-crosslinked PMMA waste but suggested that a two-step consecutive reaction and single stage decomposition could also represent the more thermally stable sample of crosslinked polymer. Homopolymer PMMA exhibited earlier degradation at 150 °C and more pronounced peaks in the DTG analysis [47]. Manring et. al. suggested that different end-groups may be associated with different thermal behaviour and pointed out that vinyl-terminated PMMA degraded at lower temperatures because of the unsaturated end-group, generating a radical unzipping of the polymer chains via chain transfer process and that unsaturated bonds formed by termination in the polymerization process are unstable at the ends of polymer chains. They also commented on the fact about different thermal degradation behaviours depending on the polymerization agent used [23,35]. These observations are also present in the work of Hu et. al. who studied the effects of end-groups in thermal decomposition of PMMA [25].

Hu et. al. conducted several TGA experiments of PMMA samples prepared using different polymerization agents in order to elucidate the thermal degradation mechanism and the called “blocking effect” of different end-groups since the initial temperature of degradation of PMMA seems to be affected by the type of end-group present. The type of end-group depends upon the polymerization agent, so it is possible to increase the thermal stability of the PMMA polymers, degrading only at higher temperatures. They observed that polymerized PMMA initiated with 2,2'-azobisisobutyronitrile (AIBN) presented two stages of weight loss (corroborated by DTG), one of them at low temperatures between 200-300 °C and the other, more intense, between 320-400 °C. This first peak was not observed for PMMA polymerized using thiols, where the end-group contains specific units as $-S-(CH_2)_{11}-CH_3$, $-S-(CH_2)_2-COOH$ and $-S-(CH_2)_2-OH$ and thermal degradation occurred only at temperatures higher than 300 °C via main-chain scission, blocking the unzipping via the end unit, particularly at low temperatures [25]. The TGA obtained for PMMAW in this work presented low temperature degradation but not as intense as the ones observed for PMMA-AIBN in the work of Hu et. al., as observed by the single peak in DTG, indicating that the blocking effect can be augmented or suppressed by other mechanisms or parameters.

It is worth to note that considerable variability exists in thermal decomposition of PMMA even with rigorous TG procedures and this was pointed by several authors [22,24]. As it was observed earlier, degradation of polymer chain may occur through different mechanisms, influenced by temperature, molecular weight and polymerization agent. Furthermore, thermal degradation of PMMA is usually done in solid-phase and heterogeneous reactions rates are influenced by mass and heat transfer processes. Even though thermogravimetry usually needs low weights (in the order of mg) of ground samples, minimizing mass and heat transfer, some influence is inevitably present, especially in the case of long polymeric chains [9,13,15,16,18–20,22–24,47].

The presence of a crosslinking agent also influences in the the mechanism of PMMA degradation. In the case of PMMAW it contains 5.0 .wt% of EGDMA as a crosslinking agent and its effects were studied by Bate&Lehrle [54] and Braido et. al. [20,47]. The study on kinetics of thermal degradation of crosslinked PMMA in a heated filament and analyzed by Py-GC/MS concluded that presence of EGDMA as crosslinking agent exerts a blocking effect in the unzipping of the polymeric chain, showing lower reaction rates when compared to non-crosslinked PMMA even though they initiate by the same mechanism but the unzipping seems to be stabilized when it reaches a crosslinking unit [54]. Indeed, Braido et. al. [20,47] compared homopolymer PMMA and EGDMA-crosslinked PMMA waste thermal degradation via TGA and concluded the homopolymer starts to degrade in lower temperatures, as early as 150 °C while the crosslinked sample started to degrade in temperatures of 200 °C with a lower rate of mass loss. The PMMAW of this work presented a similar behavior to what is observed for the

crosslinked samples of the other authors, showing that crosslinked PMMA is more thermally stable than the pure polymer [20,47,54].

The energetic characterization of the thermal degradation of PMMAW was done through DSC, displayed in Figure 4. Differential scanning calorimetry is a thermal analysis technique where the sample and a reference (normally the empty furnace) are heated on a double-furnace. The heat flow is controlled in a feedback loop in order to maintain equal temperature between the sample and the reference and it is used to compute useful thermodynamic parameters as heat capacity of the sample and the energy traded in physical transformations and chemical reactions [46]. It is commonly used to study material properties as glass transition temperatures, heats of fusion and general calculation of reaction enthalpy [65]. The use of DSC technique to study pyrolysis or gasification processes is not that widespread, mainly because the calculations are done based on the initial weight of the sample and in thermal decomposition processes there is considerable variation of this weight as the feed pyrolyzes into gases. Some authors circumvented this problem considering the mass available at each heat flow peak in simultaneous TG/DSC equipment [66,67]. In order to accurately measure the energy involved in chemical reactions, one must integrate the signal of heat flow \times time (peak area) for each detected reaction peak and since there is variation of heat capacity with temperature, the detection of some peaks is not so direct and often, if not always, baseline correction (extraction of heat capacity variation from the curve) is needed to accurately define peaks and integrate its area [67]. Even then, the results have to be closely observed since multiple transformation can be coupled in a single peak, difficulting its analysis.

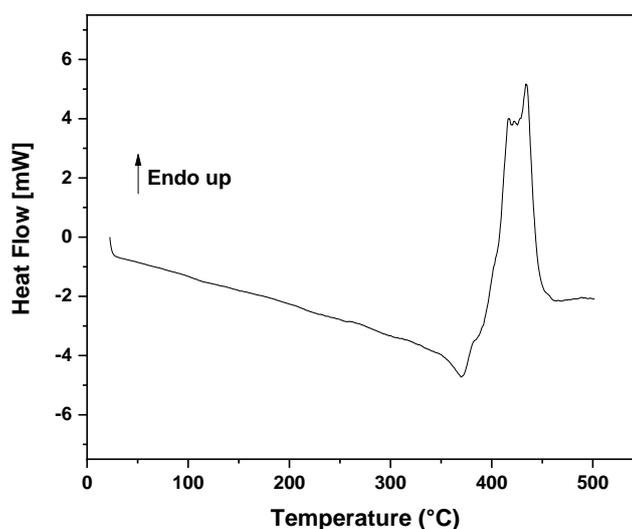


Figure 4. Heat flow measured by DSC of PMMAW at heating rate of 10 °C/min and nitrogen atmosphere.

Varied strategies can be used to extract heat capacity from DSC curve. Chen et. al. determined the heat of biomass (wood) pyrolysis by simultaneous TG/DSC estimating specific heat capacity by a weighted average of heat capacities from the sample and leftover char in the reactor [66]. Other mathematical methods involve graphically fitting functions representing the heat capacity and subtracting them from the DSC curve. A combination of functions can be used when the baseline is sufficiently complex. Figure 5 shows the baseline-corrected DSC curve of PMMAW pyrolysis, done in Origin Software subtracting the baseline using a spline function.

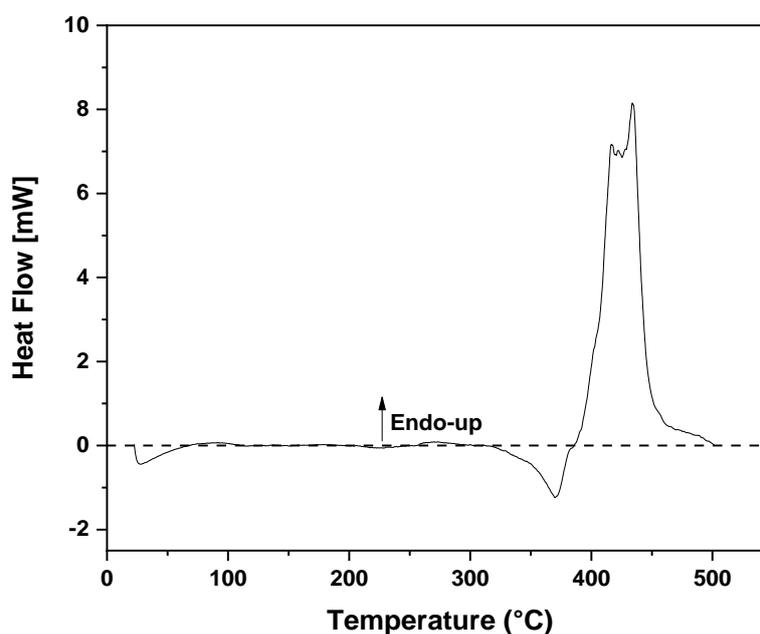


Figure 5. Baseline-corrected (heat capacity extraction) heat flow measurement of PMMAW decomposition.

Analysis of Figure 5 reveals the presence of one large endothermic peak between 370–433 °C. It is difficult to accurately describe energy trades in pyrolysis such as heat of pyrolysis and vaporization enthalpies of products since many processes are coupled and happening at the same time. The actual value of heat of pyrolysis depends heavily on the feedstocks, temperature ranges, heating rate, the extent of secondary reactions and even measurement conditions and accurate determination of this value is challenging. There are inconsistent results in literature, ranging from overall endothermic to exothermic [68]. Literature review of DSC applied to PMMA for energetic characterization of its thermal decomposition presents mixed results for its thermal decomposition. Most studies focused on transitions below 200 °C, as glass transition temperatures for composites prepared using PMMA and other plastics [65,69–74] or to check mechanical and thermal properties of the polymer [75–77]. Reports of DSC analysis of PMMA thermal decomposition done under higher temperature conditions are scarce [78–80]. Fiola et. al. analyzed thermal properties of extruded and cast PMMA by DSC finding an endothermic peak between 327 and 427 °C for both samples with values of integrated heat flow (measure of the process enthalpy) of 1.5 J/g [78]. Wang et. al. tested PMMA composites through DSC under nitrogen atmosphere and different heating rates (10–30 °C/min) and found 3 stages of decomposition with 3 endothermic peaks [80]. Alonso et. al. used DSC to analyze the thermal decomposition of PMMA under different mass quantities and different atmospheres, observing endothermic peaks in nitrogen atmosphere [79].

Accurate determination of the energy involved in each transition corresponding to individual peaks can be difficult and by observing Figure 5, one could make the assumption that exists more than one peak in decomposition of PMMAW, including one previous exothermic step and a later third endothermic stage. Analysis by a single step mechanism was an initial assumption based in academic literature [9,13,15,16,18–20,22–24,47] and to keep its description simple and general in order to be applied to other feedstocks, even though it is possible to describe thermal degradation of PMMA in more than one step [20,47]. DSC has quantitative capabilities but they are better applied to well known processes and reactions where knowledge of the actual mechanism involved is modelled in the calculations, including equipment-specific parameters such as neutral baseline (heat flow difference between an empty pan and

the reference). Correction of baseline can also be done by using a modelled equation of $c_p \times T$ and considering heat capacity of the remaining char [78]. For pyrolysis reactions, the weight of the sample changes as the vapors flow out of the system and a correction is needed for calculation of individual peaks energy [68].

In the thermal decomposition of PMMA, there are some simplifications and complications associated to calculation of related energy of individual DSC peaks. PMMA decomposition stages can be approximated to a single step as seen in DTG of Figure 3 and practically no char is generated, so no correction is needed for the variation of weight of the sample. Since no char is generated, influence of char heat capacity to the DSC curve is minimal. The product of PMMA depolymerization is mainly MMA largely simplifying the analysis of thermodynamic parameters.

The complications arise when considering the processes involved in PMMA thermal decomposition, mainly because of specifics related to the actual structure of the polymer such as the presence of crosslinking agents, end-groups and the degree of polymerization (molecular weight of the polymer), generating a large variation in values of known thermodynamic quantities as the heat of decomposition of the sample and making the DSC energetic analysis model-specific. Nevertheless, integration of the endothermic peak generated values of 423 J/g with integral heat (entire energy used, including heating the sample, frequently called heat of gasification) of 1748 J/g. The peak seems related to the vaporization enthalpy of MMA of 40.1 KJ/mol or 401 J/g but higher quantities were expected since heat of depolymerization of PMMA should be in the range of 560 J/g. Indeed, decomposition heat of PMMA reported are in the range of 820 J/g [78]. The heat of gasification obtained in PMMAW DSC is in accord with others numbers reported for thermal decomposition of PMMA [78–80].

3.2. Process Analysis

3.2.1. Scaling-up effect on the yield of products

The process conditions and yields of products obtained in the three scales of production are summarized in Table 3. It can be observed that very different liquid yields are achieved when comparing laboratory and the other two scales of production. Liquid yields tend to reduce with increase in volume of the reactor. As it was discussed earlier, in order for PMMA decomposition to occur in a single step of reaction, with small production of side products and produce a consistent liquid composition, it is necessary a higher mass and heat transfer, allowing the reaction to proceed with uniform temperature across all sections of the reactor, condition observed in the case of fluidized bed reactors [14,40]. In the case of unstirred fixed bed reactors loaded with solid feed, such as PMMAW, there is a temperature gradient from the external wall of the tube reactors to their center (bulk temperature). In the case of the small glass reactor, the distance of the wall to the center is only 15 mm and the temperature gradient is small. This can be observed by the difference in the temperature of initial condensation of products in the three reactors: while technical and pilot depolymerization condensed products in temperatures of 109 and 113 °C, respectively, the laboratory experiments displayed initial condensation temperature of 230 °C. This effect can be further amplified or minimized by material type and particle size, since the heat conductivity, particle size and packing of the bed all influence the mass and heat transfer occurring during the depolymerization reaction. The char shape obtained in the experiments was very reminiscent of the original material and DSC analysis (Figure 4) did not show a characteristic change in heat capacity indicating melting of the sample, suggesting that the material remained in its original shape during pyrolysis.

We defined two variables to assist in understanding our analysis, Reactor Load (Kg/L) and Power Load (W/Kg). Reactor Load is the ratio of weight of PMMAW to volume of the reactor and it is a measure of the occupation of the fixed bed, while Power Load is defined as the ratio of available heating power to the weight of feed in the reactor. It can be observed that Reactor Load decreased with the scale-up,

meaning that for larger volumes (technical and pilot), the feed was occupying a smaller portion of the fixed bed. This should minimize the temperature gradient to the center of the fixed bed but it can be observed that Power Load still decreases with scale-up and reaction takes more time in technical and Pilot scales. This decrease in power load associated with the larger volume of feed in the three reactors and the low thermal conductivity of the PMMAW bed further increase the temperature gradient to the center of reaction so, while the bulk temperature in technical and pilot scales reached values of 450 °C, it is probable that higher values were achieved near the wall of the reactor, increasing cracking of molecules and gas formation. The Power Load of 20000 W/Kg in the laboratory unit is sufficient to achieve uniform temperature across the fixed bed of feed, making it easier to control the reaction with better temperature control. It is important to mention that Power Load only considers the available power supplied by the equipment, not the actual power used in the experiment. The results showed that lower reactor loads associated with higher power loads increase the amount of gas formed probably due to increase in temperature gradient across the fixed bed radius. Temperature increases in fixed bed pyrolysis have been shown to affect negatively liquid yield and MMA concentration in pyrolysis oil due to side reactions influenced by higher temperatures [9], as shown in Figure 6, displaying the influence of temperature in product yields for technical scale. From 425 to 450 °C, liquid yields decreased from 82 to 61 wt.% indicating that temperature largely influences the yields of products. Unlike in the technical and pilot scales, reactor temperature thermocouple was situated outside of the reactor and possibly reactor actual temperatures were lower while for the technical and pilot scales, thermocouple is situated in the center of fixed bed and temperatures at the edges of the reactors are higher than the setpoint of 450 °C, augmenting the production of side products in liquid and gaseous phases. The slower heating rates in the larger fixed bed of PMMAW also increased char yields with process scale, corroborating what it is observed in academic literature for many types of materials [55–57].

Table 3. Process conditions and yields of reaction products by thermal degradation of PMMA based dental resins fragments/residues at 450 °C, atmospheric pressure, in laboratory, technical and pilot scales.

Process Conditions	Temperature [°C]		
	450		
	Laboratory	Semi-Pilot	Pilot
Mass of feed [g]	40.00	625.00	20000
Reactor Volume [L]	0.1	2.0	143
Reactor load [Kg/L]	0.40	0.31	0.14
Power Load [W/Kg]	20000	5600	290-1740
Reaction time [min]	60	100	130
Temperature of liquid condensation [°C]	230	109	113
Final temperature [°C]	450	455	458
Mass of coke [g]	0.29	15.11	1700
Mass of liquid [g]	38.31	384.70	11836.3
Mass of gas [g]	1.46	223.94	6463.7
Yield of liquid [%]	95.63	61.67	59.18
Yield of coke [%]	3.64	2.43	8.50
Yield of gas [%]	0.73	35.90	32.32

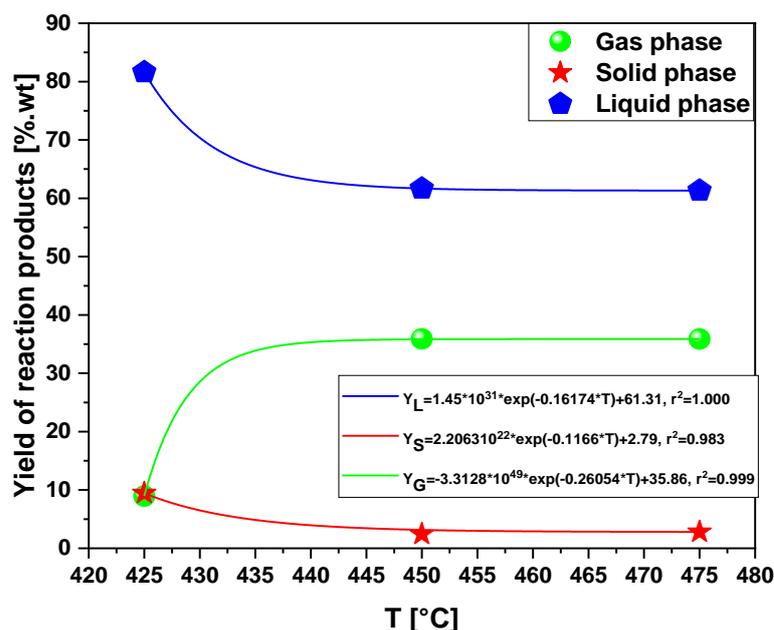


Figure 6. Effect of temperature on the yield of liquid, coke and gas phase products in the depolymerization of PMMA-based dental scraps at 425, 450 and 475 °C in technical scale.

Since pyrolysis process products are influenced by temperature and heating rates, it can be concluded that characteristics of the feed as specific heat, thermal conductivity and particle size and characteristics of the process such as reactor geometry, heating mode and residence time are connected to temperature effects, influencing the yields of products. This is especially true for fixed bed reactors, where large vessels tend to show far more temperature differences across the fixed bed geometry packed inside the reactor. As it will be seen in Section 3.2.2, it seems that temperatures below 425 °C tend to produce highest amount of liquid phase presenting also highest content of MMA, at least for fixed bed semi-batch reactors.

In semi-batch pyrolysis, where vapors flow continually out of the heated reaction zone by cracking and vaporization (endothermic processes), reaction temperature tends to stay in specific ranges determined by reaction kinetics and present substances, consuming the heat supplied by the electrical heater to conduct physical or chemical transformations. For larger reactors, almost no difference is observed in the reactor thermocouple until the endothermic processes complete, in this case the depolymerization reaction of PMMAW and subsequent vaporization of products. As its thermal decomposition occurs around 150-200 °C and main product from depolymerization of PMMAW is MMA, with a boiling point of 101 °C, reactors temperature tends to remain in the 200 °C range for larger vessels. This can be seen in the graph of Figure 7, displaying the reactor temperature profile of the pilot reactor and recovered liquid phase percentual related to the total liquid phase obtained. More than 93 wt.% of the liquid phase collected was produced between 145 and 208 °C. Only a small percentage of the liquid phase was collected in higher temperatures. It can be observed that the vapor flow production halted the reactor heating producing an inflection at 40 minutes of reaction time and reactor temperature changed little. After almost all liquid had vaporized, temperature started rising again to the desired setpoint. Nevertheless, different process temperatures of PMMAW depolymerization (425-475 °C) was tested in the technical plant and considerable differences were observed. First, liquid yields were far higher for 425 °C, reaching values of 81.6%, where for 450 and 475 °C, 61% (Figure 6). As it will be seen in Section 3.2.2, MMA concentration also varied with temperature, reducing with increasing temperature, revealing that even though it is not possible to choose a desired reaction temperature (defined by process

thermodynamics), it is possible to obtain different heating rates that largely influences products yields and quality.

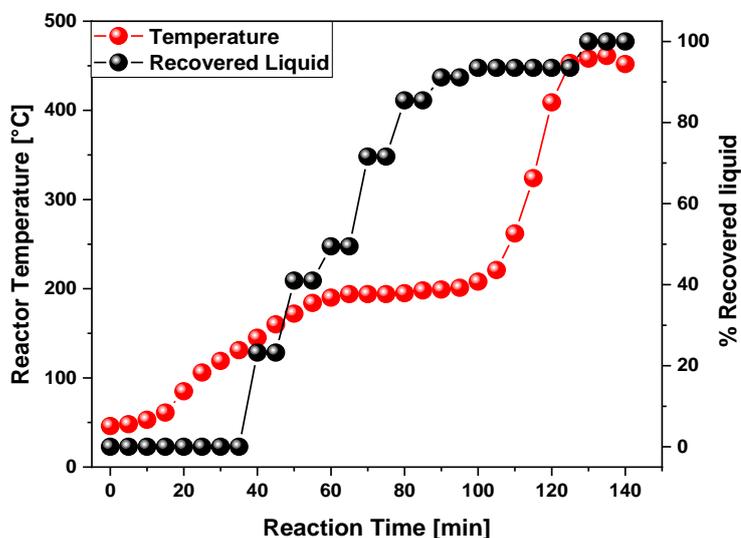


Figure 7. Pilot reactor temperature and % recovered liquid phase profile of PMMAW depolymerization at 450 °C.

It is interesting to note that this temperature behavior is only present for the larger vessels: the technical and pilot plants. For the laboratory scale, where the thermocouple is positioned outside of the reactor and there is considerable power load (20000 W/Kg), meaning that temperature gradients across the geometry of the fixed bed are low. Figure 8 compares the temperature profile of the three production scales and shows that pyrolysis took place between 193-369 °C, similar to what is presented in TG analysis (Figure 3). The adjustment and control of temperature in semi-batch reactors is related to the amount of power supplied and the quantity of feed in the reactor. For low power loads, where it is not possible to adjust reactor temperature beyond a certain point, process temperature represents the extent of reaction and the heating rate applied. For higher power loads, it is possible to improve the reaction temperature and for PMMAW, it means a higher yield of liquid phase associated with higher concentration of MMA due to minimization of temperature gradients across the fixed bed.

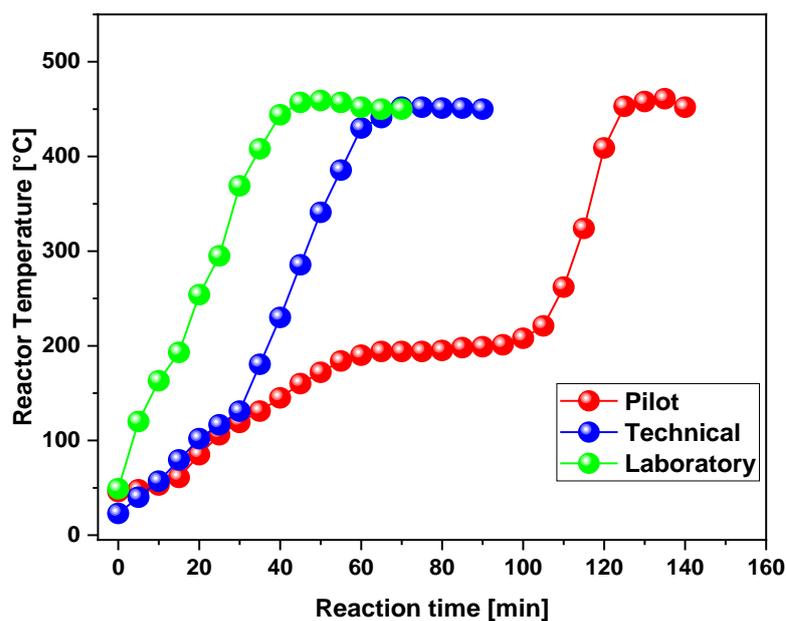


Figure 8. Temperature profile ($T \times t$) of PMMAW depolymerization process in the three process scales.

Temperature profile of the larger vessels is similar until 50% of the recovered liquid is collected, corresponding to 40 minutes of reaction time. As it is shown in Figure 9, PMMAW depolymerization in technical scale occurred between 102-430 °C, with more than 50% of the recovered liquid being collected before temperatures of 250 °C were reached. From that point, the power load of the technical plant allowed a linear increase of temperature, while collecting more liquid. As it will be seen in Section 3.2.2, it is clear that liquid phase was 100% MMA until 40 minutes of reaction time and afterwards slowly changes to other compounds such as methyl isobutyrate and aromatic hydrocarbons (benzene, toluene, xylene and others). This suggests that for lower power loads, in order to maximize MMA concentration, it is needed lower temperatures, minimizing the formation of side products. Lower power loads means effective lower heating rates for parts of the PMMAW fixed bed, allowing the formation of more char and stopping the unzipping of the polymeric chain, reducing the formation of MMA. In fact, in the technical and pilot scales, where the formation of char is significative (higher than 5%), the chemical composition of vapors and liquid fraction changes from MMA to chemical compounds normally encountered in the pyrolysis of coal, such as aromatic hydrocarbons [81]. For the laboratory scale, with a high power load, almost all the material reaches the same temperature, and the reaction is allowed to occur in a few minutes (20 minutes), the formation of char is minimized and liquid fraction collected is almost exclusively formed by MMA.

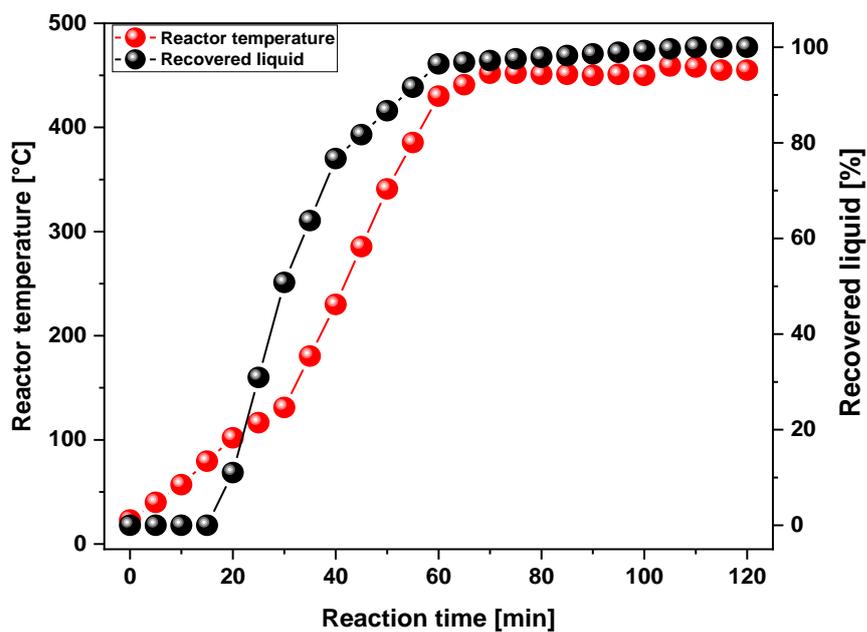


Figure 9. Technical scale reactor temperature and % recovered liquid phase profile of PMMAW depolymerization at 450 °C.

3.2.2. Scaling-up effect in chemical composition of liquid phase

It can be analyzed the effect of increasing the production scale in the concentration of MMA in the liquid phase, displayed in graph of Figure 10, as functions of reaction time. The weighted average of MMA concentration in the liquid phase (considering the weight of each time-fractioned sample) is shown in the graph along the obtained MMA concentration of liquid bio-oil from laboratory scale, since the initial low feed weight made it impractical to divide laboratory bio-oil according to reaction time. The detailed chemical composition of all samples is supplied in Tables S1-S* as Supplementary Material.

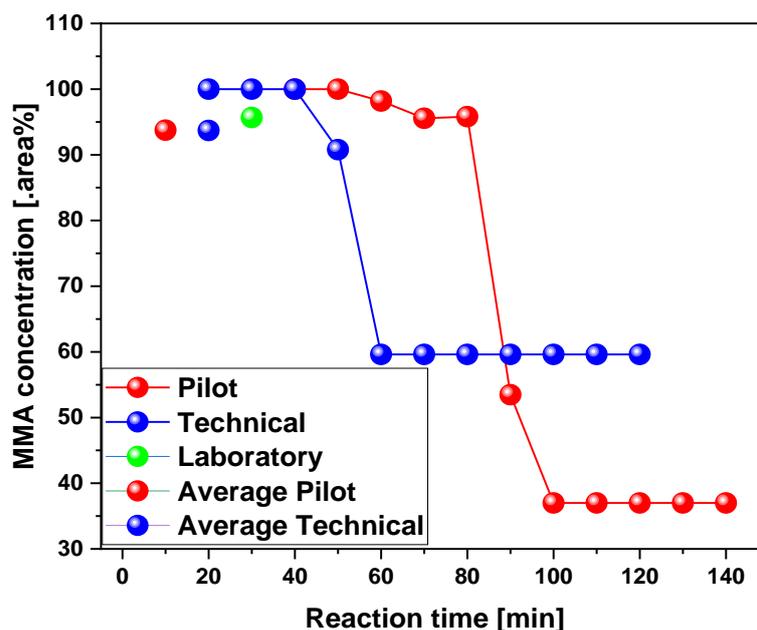


Figure 10. MMA concentration of liquid phase of the three different production scales.

Both curves of concentration of MMA in the technical and pilot plants show similar behavior with respect to reaction time, maintaining values near purity (>90 area.%) until a limiting moment is reached, of 40 and 80 minutes for the technical and pilot plants, respectively. In batch or semi-batch processes, the reaction time is directly proportional to the amount of feed present and the process takes more time in the pilot reactor but maintaining some key aspects of the process. Comparing the graph of Figure 10 with the temperature profile of the pilot plant (Figure 7) shows that after 80 minutes, more than 90 % of the liquid phase was already collected in the separating drum in temperatures between 150-210 °C. It is interesting to note that, even though there was change in chemical composition of liquid fraction for all process scales (as it should on a semi-batch process), average composition changed little between all process scales, slightly increasing for the laboratory (95.7%) when compared with technical and pilot scales (93.7%), revealing that reaction mechanism is not affected by the increase in process scale even if liquid yields are fairly different, as shown in Table 3, suggesting even further that a temperature gradient across the fixed bed (provoked by the increase in process scale) is responsible by the differences in product yields. As the reaction proceeds, the polymeric chain unzips, forming MMA until condensation of products into polycyclic aromatic hydrocarbons and subsequently, char, occurring in higher temperatures [64]. With higher heating rates, the unzipping reaction of the polymer occur until little to no char is formed, while in the case of larger fixed beds of feed, the outer part of the reactor reaches high temperatures and the lower heating rates allows the formation of more char and gases, produced by the cracking of formed coal, producing aromatic hydrocarbons [81].

The formation of side products in the liquid fraction of PMMAW depolymerization process is limited to a few substances, like methyl isobutyrate and aromatic hydrocarbons as toluene, xylene, mesytilene and naphthalene. These aromatic compounds are formed in practically every pyrolysis, being part of the mechanism of char formation [82], as it was explained before. Methyl isobutyrate is formed probably by hydrogenation of MMA, during char formation, hydrogen is released and could be used for the hydrogenation of MMA to methyl isobutyrate. Figure 11 presents the variation of chemical composition of minor compounds present in the liquid fraction of technical scale. A similar behavior was observed in the pilot scale reactor and its chemical composition is presented in Figure 12.

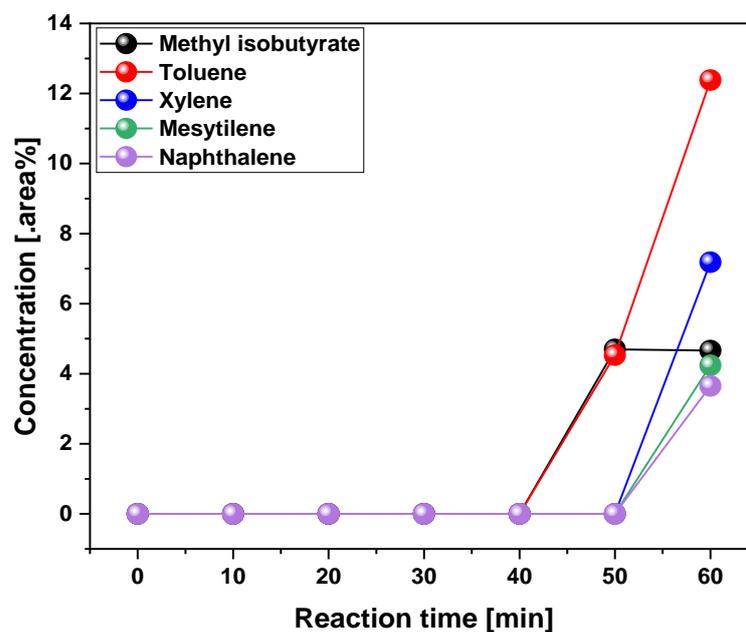


Figure 11. Concentration of side-products of liquid fraction of PMMAW depolymerization in technical scale.

It is possible to visualize the same trend in both production scales, with liquid fraction composition mainly formed by MMA and later in the process changes to a more varied chemical composition reminiscent of the polymer chain cracking, with compounds as methyl isobutyrate and EGDMA, as well as aromatic hydrocarbons produced by the cracking of char formed in the later stages of the pyrolysis process. The larger scale (pilot) also produced a non-identified heavy fraction and it is not clear why it is not present in the liquid fraction formed in the technical scale. Due to the increased volume and mass flow in the pilot scale, the process takes longer and fractioning liquid samples according to reaction time produces a more detailed version of the chemical composition variation of the samples as the feed changes. For the lower mass of the technical scale, fractioning of samples each 10 minutes is not sufficient to obtain a detailed chemical composition and some compounds could not be adequately detected such as EGDMA and other aromatic hydrocarbons, detected in the pilot scale GC-MS spectra collected. The same could be said for the non-identified fraction: in the technical scale GC-MS they are probably present but could not be detected because they are present only in very small quantities, not showing appreciable concentration for detection in GC-MS. This is corroborated by the low mass fraction of the samples where it showed presence of NIC's (90 and 100 minutes of reaction time), of 6 and 2% of the recovered liquid, respectively.

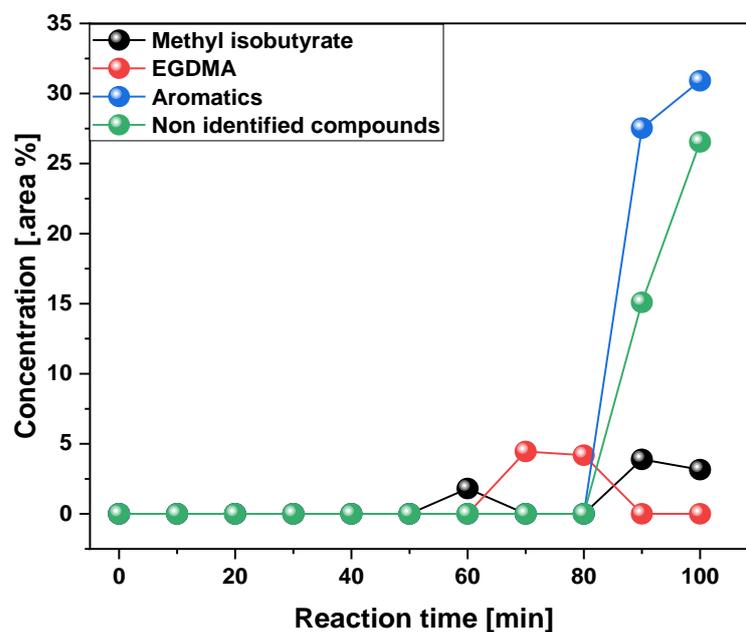


Figure 12. Concentration of side-products of liquid fraction of PMMAW depolymerization in pilot scale.

The chemical composition variation of the liquid fraction of PMMAW depolymerization is further analyzed by conducting experiments in technical scale in different temperatures (Figure 13). For the experiments conducted using 425 °C as setpoint temperature allowed for obtaining a liquid fraction almost exclusively composed of MMA, whereas for higher temperatures, MMA concentration tends to reduce with increasing setpoint temperature. As it was explained earlier, in a semi-batch pyrolysis process the reactor setpoint largely controls the extent of the reaction and only a small difference separates one experiment to the other. It is important to remember that even with decaying MMA concentration, on average the liquid fraction obtained during depolymerization presents high MMA concentration (higher than 90%) for all temperatures. Different heating rates and different temperature gradients are observed though, especially for larger sized reactors, as the technical and pilot reactors, obtaining different product yields. For temperatures of 425 °C as setpoint, this temperature gradient is minimized obtaining a purified product and a higher amount of liquid. Reaction conducted at 425°C obtained liquid fraction yield of 81% against 61.7% and 61.3% for 450 and 475°C, respectively, showing the effect of minimization of this temperature gradient across the fixed heated zone of the reactor. Homogeneous temperature distribution is key in producing a liquid fraction with high yield and chemical composition of MMA.

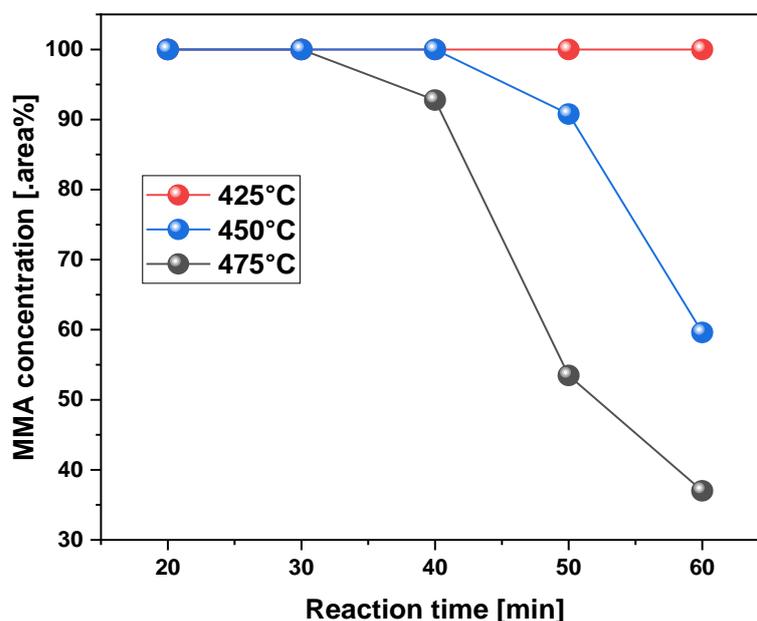


Figure 13. MMA Concentration of liquid fraction of PMMAW depolymerization in technical scale.

4. Discussion

In a previous work we detailed PMMA depolymerization process from a temperature perspective influence in pilot scale [9]. Now, based on the differences found in smaller scales, we presented detailed aspects of the three production scales of PMMAW depolymerization and highlight directions and choices in process design of PMMA depolymerization in fixed-bed semi batch reactors. These types of reactors are among the simplest and cheaper choices, offering great opportunity in the case of PMMA recycling process because depolymerization achieve liquid yields higher than 80% with MMA concentration of 90% [10–12,14,38,52]. As feedstock, we used waste PMMA from dental material.

First, the waste is characterized in micro-scale, by TG and DSC analysis and the thermal degradation curves (weight loss and DTG) are related to the possible mechanism of thermal degradation of PMMA. At low temperatures (200-300 °C), the reaction is initiated in the chain-end and depropagated to the rest of the chain via a radical mechanism causing an unzipping of the polymer chain until termination by a bimolecular interaction. At higher temperatures (400-500 °C), the mechanism changes to a random-scission initiated mechanism [64]. Even though it is possible to fit kinetic parameters considering more stages of decomposition [20,47], a single step mechanism is capable of accurately describe thermal decomposition of PMMAW, simplifying calculations and process design.

The heat flow involved in PMMAW decomposition was measured by DSC and presents important parameters for pyrolysis processes design such as the heat of gasification, the amount of energy required to heat, depolymerize and vaporize the products of pyrolysis and could mean the approval or rejection of certain designs based on the economics of MMA recovery process. Integration of DSC curve produced values of -423 J/g for the decomposition peak and -1740 J/g for heat of gasification. Even though it is an established tool for analysis of chemical reactions of solid samples such as glass transition temperatures and calculation of heat of reactions, DSC has to be standardized for analysis of pyrolysis processes due to some specifics. The technique presents great potential for the energetic analysis and process design of potential recycling processes by pyrolysis. Much of the variation in DSC analysis in pyrolysis processes arise from the following facts: there is weight change of the sample during pyrolysis and variation of its heat capacity as volatiles flow out of the furnace and char is formed; a detailed

mechanism of degradation must be known to accurately identify and measure heats of reaction of individual peaks; there are many ways to extract the heat capacity variation from the DSC curve as linear regression, fitting functions and others [68,78]. The heat of gasification measured (since it is based on an integral value) presents similarities with others in academic literature [78–80], while the peak of decomposition energy (-423 J/g) seems to only represent a part of the actual heat of decomposition of PMMAW, which should be at least represented by the sum of heat of depolymerization (-578 J/g) and vaporization enthalpy of MMA (401 J/g). Nevertheless, DSC revealed to be an important tool in investigation of the energy involved in pyrolysis processes and we certainly will refine and use it for upcoming research since energy balances are rarely considered in process design papers.

The three production scales were analyzed from a material balance perspective by reaction products yields and MMA concentration of the liquid phase, concluding that there is a temperature gradient across the fixed bed of PMMAW in the semi-batch reactors that negatively influence both liquid yield and MMA concentration. This gradient seems to be larger in the case of thick beds such as the technical and pilot scales. We defined two variables called reactor load and power load, related to the weight of feed to the available volume of the reactor and the available power to the weight of feed, respectively. The results shown that between the three process scales, both reactor and power loads decreased with increase in process scale and the result is decreased temperature of pyrolysis (200-300 °C) in the case of technical and pilot scales, while the laboratory scale produced results similar to the ones produced in micro-scale (TG), with degradation in higher temperatures such as 300-450 °C. In fact, due to positioning of the thermocouple (center of the fixed bed) controlling the reaction, much higher temperatures were probably involved in the rims, causing decrease in liquid yields and augmenting gas production. This is corroborated by the influence of temperature in the MMA concentration in liquid fraction, where it is shown that increased temperature reduces MMA concentration, observed in the experiments conducted in technical and pilot scales.

It is shown that, for most of the reaction time, liquid fraction is formed almost exclusively of MMA and in the final stages convert to liquid rich in aromatic hydrocarbons, suggesting that they are products of the remaining char that is being formed and simultaneously pyrolyzed. Even though little to no char is formed for smaller beds, there is a tendency to char increase with process scale due to increase in bed thickness and slower effective heating rate across the fixed bed, increasing char yields.

Finally, it is observed that lower temperatures (inferior to 450 °C) seem to produce liquid fractions formed almost exclusively of MMA, even with temperature gradient across the reactor, showing that lower temperatures and heating rates are beneficial to PMMA depolymerization in semi-batch mode. These findings represent a new way of analyzing a pyrolysis process due to focus in reactor design and economics calculation, extremely important in the case of viability of recycling processes. Upcoming works should improve on the ideas detailed in this paper, slowly establishing a standard protocol of analysis and design of pyrolysis and other processes.

Supplementary Materials: The following supporting information can be downloaded at: www.mdpi.com/xxx/s1, Figure S1: title; Table S1: title; Video S1: title.

Author Contributions: For research articles with several authors, a short paragraph specifying their individual contributions must be provided. The following statements should be used “Conceptualization, X.X. and Y.Y.; methodology, X.X.; software, X.X.; validation, X.X., Y.Y. and Z.Z.; formal analysis, X.X.; investigation, X.X.; resources, X.X.; data curation, X.X.; writing—original draft preparation, X.X.; writing—review and editing, X.X.; visualization, X.X.; supervision, X.X.; project administration, X.X.; funding acquisition, Y.Y. All authors have read and agreed to the published version of the manuscript.” Please turn to the [CRediT taxonomy](#) for the term explanation. Authorship must be limited to those who have contributed substantially to the work reported.

Funding: Please add: “This research received no external funding” or “This research was funded by NAME OF FUNDER, grant number XXX” and “The APC was funded by XXX”. Check carefully that the details given are accurate and use the standard spelling of funding agency names at <https://search.crossref.org/funding>. Any errors may affect your future funding.

Data Availability Statement: We encourage all authors of articles published in MDPI journals to share their research data. In this section, please provide details regarding where data supporting reported results can be found, including links to publicly archived datasets analyzed or generated during the study. Where no new data were created, or where data is unavailable due to privacy or ethical restrictions, a statement is still required. Suggested Data Availability Statements are available in section “MDPI Research Data Policies” at <https://www.mdpi.com/ethics>.

Acknowledgments: In this section, you can acknowledge any support given which is not covered by the author contribution or funding sections. This may include administrative and technical support, or donations in kind (e.g., materials used for experiments).

Conflicts of Interest: Declare conflicts of interest or state “The authors declare no conflict of interest.” Authors must identify and declare any personal circumstances or interest that may be perceived as inappropriately influencing the representation or interpretation of reported research results. Any role of the funders in the design of the study; in the collection, analyses or interpretation of data; in the writing of the manuscript; or in the decision to publish the results must be declared in this section. If there is no role, please state “The funders had no role in the design of the study; in the collection, analyses, or interpretation of data; in the writing of the manuscript; or in the decision to publish the results”.

References

1. Dai, L.; Zhou, N.; Lv, Y.; Cheng, Y.; Wang, Y.; Liu, Y.; Cobb, K.; Chen, P.; Lei, H.; Ruan, R. Pyrolysis Technology for Plastic Waste Recycling: A State-of-the-Art Review. *Prog Energy Combust Sci* **2022**, *93*, 101021, doi:10.1016/j.pecs.2022.101021.
2. Ali, U.; Karim, K.J.B.A.; Buang, N.A. A Review of the Properties and Applications of Poly (Methyl Methacrylate) (PMMA). *Polymer Reviews* **2015**, *55*, 678–705, doi:10.1080/15583724.2015.1031377.
3. Frazer, R.Q.; Byron, R.T.; Osborne, P.B.; West, K.P. PMMA: An Essential Material in Medicine and Dentistry. *J Long Term Eff Med Implants* **2005**, *15*, 629–639, doi:10.1615/JLONGTERMEFFMEDIMPLANTS.V15.I6.60.
4. Gozum, N.; Safgonul Unal, E.; Altan-Yaycioglu, R.; Gucukoglu, A.; Ozgun, C. Visual Performance of Acrylic and PMMA Intraocular Lenses. *Eye (Lond)* **2003**, *17*, 238–242, doi:10.1038/SJ.EYE.6700290.
5. Spasojevic, P.; Zrilic, M.; Panic, V.; Stamenkovic, D.; Seslija, S.; Velickovic, S. The Mechanical Properties of a Poly(Methyl Methacrylate) Denture Base Material Modified with Dimethyl Itaconate and Di-n-Butyl Itaconate. *Int J Polym Sci* **2015**, *2015*, doi:10.1155/2015/561012.
6. Gigault, J.; Halle, A. ter; Baudrimont, M.; Pascal, P.Y.; Gauffre, F.; Phi, T.L.; El Hadri, H.; Grassl, B.; Reynaud, S. Current Opinion: What Is a Nanoplastic? *Environmental Pollution* **2018**, *235*, 1030–1034, doi:10.1016/J.ENVPOL.2018.01.024.
7. Rillig, M.C.; Lehmann, A. Microplastic in Terrestrial Ecosystems. *Science (1979)* **2020**, *368*, 1430–1431, doi:10.1126/SCIENCE.ABB5979.
8. Fatih Demirbas, M. Biorefineries for Biofuel Upgrading: A Critical Review. *Appl Energy* **2009**, *86*, S151–S161, doi:10.1016/j.apenergy.2009.04.043.
9. Dos Santos, P.B.; da Silva Ribeiro, H.J.; Ferreira, A.C.; Ferreira, C.C.; Bernar, L.P.; da Costa Assunção, F.P.; de Castro, D.A.R.; Santos, M.C.; Duvoisin, S.; Borges, L.E.P.; et al. Process Analysis of PMMA-Based Dental Resins Residues Depolymerization: Optimization of Reaction Time and Temperature. *Energies* **2022**, *Vol. 15*, Page 91 **2021**, *15*, 91, doi:10.3390/EN15010091.
10. Kaminsky, W.; Predel, M.; Sadiki, A. Feedstock Recycling of Polymers by Pyrolysis in a Fluidised Bed. *Polym Degrad Stab* **2004**, *85*, 1045–1050, doi:10.1016/J.POLYMDEGRADSTAB.2003.05.002.
11. Kaminsky, W.; Franck, J. Monomer Recovery by Pyrolysis of Poly(Methyl Methacrylate) (PMMA). *J Anal Appl Pyrolysis* **1991**, *19*, 311–318, doi:10.1016/0165-2370(91)80052-A.
12. KAMINSKY, W. Recycling of Polymers by Pyrolysis. *Le Journal de Physique IV* **1993**, *03*, C7-1543-C7-1552, doi:10.1051/jp4:19937241.
13. Arisawa, H.; Brill, T.B. Kinetics and Mechanisms of Flash Pyrolysis of Poly(Methyl Methacrylate) (PMMA). *Combust Flame* **1997**, *109*, 415–426, doi:10.1016/S0010-2180(96)00190-3.
14. Kaminsky, W.; Eger, C. Pyrolysis of Filled PMMA for Monomer Recovery. *J Anal Appl Pyrolysis* **2001**, *58–59*, 781–787, doi:10.1016/S0165-2370(00)00171-6.
15. Smolders, K.; Baeyens, J. Thermal Degradation of PMMA in Fluidised Beds. *Waste Manag* **2004**, *24*, 849–857, doi:10.1016/J.WASMAN.2004.06.002.
16. Kang, B.S.; Kim, S.G.; Kim, J.S. Thermal Degradation of Poly(Methyl Methacrylate) Polymers: Kinetics and Recovery of Monomers Using a Fluidized Bed Reactor. *J Anal Appl Pyrolysis* **2008**, *81*, 7–13, doi:10.1016/J.JAAP.2007.07.001.
17. Achilias, D.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. *Eur Polym J* **2007**, *43*, 2564–2575, doi:10.1016/J.EURPOLYMJ.2007.02.044.
18. Lopez, G.; Artetxe, M.; Amutio, M.; Elordi, G.; Aguado, R.; Olazar, M.; Bilbao, J. Recycling Poly-(Methyl Methacrylate) by Pyrolysis in a Conical Spouted Bed Reactor. *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification* **2010**, *49*, 1089–1094, doi:10.1016/J.CEP.2010.08.002.
19. Szabo, E.; Olah, M.; Ronkay, F.; Miskolczi, N.; Blazso, M. Characterization of the Liquid Product Recovered through Pyrolysis of PMMA–ABS Waste. *J Anal Appl Pyrolysis* **2011**, *92*, 19–24, doi:10.1016/J.JAAP.2011.04.008.
20. Braido, R.S.; Borges, L.E.P.; Pinto, J.C. Chemical Recycling of Crosslinked Poly(Methyl Methacrylate) and Characterization of Polymers Produced with the Recycled Monomer. *J Anal Appl Pyrolysis* **2018**, *132*, 47–55, doi:10.1016/J.JAAP.2018.03.017.
21. Zeng, W.R.; Li, S.F.; Chow, W.K. Review on Chemical Reactions of Burning Poly(Methyl Methacrylate) PMMA. <http://dx.doi.org/10.1177/0734904102020005482> **2002**, *20*, 401–433, doi:10.1177/0734904102020005482.
22. Hirata, T.; Kashiwagi, T.; Brown, J.E. Thermal and Oxidative Degradation of Poly(Methyl Methacrylate): Weight Loss. *Macromolecules* **1985**, *18*, 1410–1418.
23. Manring, L.E. Thermal Degradation of Poly(Methyl Methacrylate). 2. Vinyl-Terminated Polymer. *A. Rev. Plast. Mod* **1969**, *19*, 1515.

24. Peterson, J.D.; Vyazovkin, S.; Wight, C.A. Kinetic Study of Stabilizing Effect of Oxygen on Thermal Degradation of Poly(Methyl Methacrylate). *Journal of Physical Chemistry B* **1999**, *103*, 8087–8092, doi:10.1021/JP991582D/ASSET/IMAGES/LARGE/JP991582DF2.JPEG.
25. Hu, Y.H.; Chen, C.Y. The Effect of End Groups on the Thermal Degradation of Poly(Methyl Methacrylate). *Polym Degrad Stab* **2003**, *82*, 81–88, doi:10.1016/S0141-3910(03)00165-4.
26. Ferriol, M.; Gentilhomme, A.; Cochez, M.; Oget, N.; Mieloszynski, J.L. Thermal Degradation of Poly(Methyl Methacrylate) (PMMA): Modelling of DTG and TG Curves. *Polym Degrad Stab* **2003**, *79*, 271–281, doi:10.1016/S0141-3910(02)00291-4.
27. Gao, Z.; Kaneko, T.; Hou, D.; Nakada, M. Kinetics of Thermal Degradation of Poly(Methyl Methacrylate) Studied with the Assistance of the Fractional Conversion at the Maximum Reaction Rate. *Polym Degrad Stab* **2004**, *84*, 399–403, doi:10.1016/J.POLYMDEGRADSTAB.2003.11.015.
28. Motaung, T.E.; Luyt, A.S.; Bondioli, F.; Messori, M.; Saladino, M.L.; Spinella, A.; Nasillo, G.; Caponetti, E. PMMA–Titania Nanocomposites: Properties and Thermal Degradation Behaviour. *Polym Degrad Stab* **2012**, *97*, 1325–1333, doi:10.1016/J.POLYMDEGRADSTAB.2012.05.022.
29. 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 Pyrolysis* **2016**, *120*, 423–433, doi:10.1016/J.JAAP.2016.06.014.
30. Bhargava, A.; Van Hees, P.; Andersson, B. Pyrolysis Modeling of PVC and PMMA Using a Distributed Reactivity Model. *Polym Degrad Stab* **2016**, *129*, 199–211, doi:10.1016/J.POLYMDEGRADSTAB.2016.04.016.
31. Cheng, J.; Pan, Y.; Yao, J.; Wang, X.; Pan, F.; Jiang, J. Mechanisms and Kinetics Studies on the Thermal Decomposition of Micron Poly (Methyl Methacrylate) and Polystyrene. *J Loss Prev Process Ind* **2016**, *40*, 139–146, doi:10.1016/J.JLP.2015.12.017.
32. 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 (Guildf)* **2001**, *42*, 4825–4835, doi:10.1016/S0032-3861(00)00923-X.
33. Ozlem, S.; Aslan-Gürel, E.; Rossi, R.M.; Hacaloglu, J. Thermal Degradation of Poly(Isobornyl Acrylate) and Its Copolymer with Poly(Methyl Methacrylate) via Pyrolysis Mass Spectrometry. *J Anal Appl Pyrolysis* **2013**, *100*, 17–25, doi:10.1016/J.JAAP.2012.10.024.
34. Özlem-Gundogdu, S.; Gurel, E.A.; Hacaloglu, J. Pyrolysis of Poly(Methyl Methacrylate) Copolymers. *J Anal Appl Pyrolysis* **2015**, *113*, 529–538, doi:10.1016/J.JAAP.2015.03.015.
35. Manring, L.E. Thermal Degradation of Poly(Methyl Methacrylate). 4. Random Side-Group Scission. *Macromolecules* **1991**, *24*, 3304–3309.
36. Godiya, C.B.; Gabrielli, S.; Materazzi, S.; Pianesi, M.S.; Stefanini, N.; Marcantoni, E. Depolymerization of Waste Poly(Methyl Methacrylate) Scraps and Purification of Depolymerized Products. *J Environ Manage* **2019**, *231*, 1012–1020, doi:10.1016/J.JENVMAN.2018.10.116.
37. Popescu, V.; Vasile, C.; Brebu, M.; Popescu, G.L.; Moldovan, M.; Prejmerean, C.; Stănuț, L.; Trișcă-Rusu, C.; Cojocaru, I. The Characterization of Recycled PMMA. *J Alloys Compd* **2009**, *483*, 432–436, doi:10.1016/J.JALLCOM.2008.08.148.
38. Grause, G.; Predel, M.; Kaminsky, W. Monomer Recovery from Aluminium Hydroxide High Filled Poly(Methyl Methacrylate) in a Fluidized Bed Reactor. *J Anal Appl Pyrolysis* **2006**, *75*, 236–239, doi:10.1016/J.JAAP.2005.06.006.
39. Newborough, M.; Highgate, D.; Vaughan, P. Thermal Depolymerisation of Scrap Polymers. *Appl Therm Eng* **2002**, *22*, 1875–1883, doi:10.1016/S1359-4311(02)00115-1.
40. Sasaki, A.; Tsuji, T. POLY(METHYL METHACRYLATE) PYROLYSIS BY TWO FLUIDIZED BED PROCESS. 2009.
41. Zeng, W.R.; Li, S.F.; Chow, W.K. Preliminary Studies on Burning Behavior of Polymethylmethacrylate (PMMA). <http://dx.doi.org/10.1177/073490402762574749> **2002**, *20*, 297–317, doi:10.1177/073490402762574749.
42. Chen, R.; Xu, M. Kinetic and Volatile Products Study of Micron-Sized PMMA Waste Pyrolysis Using Thermogravimetry and Fourier Transform Infrared Analysis. *Waste Management* **2020**, *113*, 51–61, doi:10.1016/J.WASMAN.2020.05.039.
43. Chen, R.; Li, Q.; Xu, X.; Zhang, D. Pyrolysis Kinetics and Reaction Mechanism of Representative Non-Charring Polymer Waste with Micron Particle Size. *Energy Convers Manag* **2019**, *198*, 111923, doi:10.1016/J.ENCONMAN.2019.111923.
44. Jayarama Krishna, J. V.; Srivatsa Kumar, S.; Korobeinichev, O.P.; Vinu, R. Detailed Kinetic Analysis of Slow and Fast Pyrolysis of Poly(Methyl Methacrylate)-Flame Retardant Mixtures. *Thermochim Acta* **2020**, *687*, 178545, doi:10.1016/J.TCA.2020.178545.
45. Özsin, G. Assessing Thermal Behaviours of Cellulose and Poly(Methyl Methacrylate) during Co-Pyrolysis Based on an Unified Thermoanalytical Study. *Bioresour Technol* **2020**, *300*, 122700, doi:10.1016/J.BIORTECH.2019.122700.
46. Korobeinichev, O.P.; Paletsky; Gonchikzhapov, M.B.; Glaznev, R.K.; Gerasimov, I.E.; Naganovsky, Y.K.; Shundrina, I.K.; Snegirev, A.Y.; Vinu, R. Kinetics of Thermal Decomposition of PMMA at Different Heating Rates and in a Wide Temperature Range. *Thermochim Acta* **2019**, *671*, 17–25, doi:10.1016/J.TCA.2018.10.019.
47. Da Ros, S.; Braido, R.S.; de Souza e Castro, N.L.; Brandão, A.L.T.; Schwaab, M.; Pinto, J.C. Modelling the Chemical Recycling of Crosslinked Poly (Methyl Methacrylate): Kinetics of Depolymerisation. *J Anal Appl Pyrolysis* **2019**, *144*, 104706, doi:10.1016/J.JAAP.2019.104706.

48. Poudel, J.; Lee, Y.M.; Kim, H.J.; Oh, S.C. Methyl Methacrylate (MMA) and Alumina Recovery from Waste Artificial Marble Powder Pyrolysis. *J Mater Cycles Waste Manag* **2021**, *23*, 214–221, doi:10.1007/S10163-020-01120-4/FIGURES/7.
49. Snegirev, A.Y.; Talalov, V.A.; Stepanov, V. V.; Korobeinichev, O.P.; Gerasimov, I.E.; Shmakov, A.G. Autocatalysis in Thermal Decomposition of Polymers. *Polym Degrad Stab* **2017**, *137*, 151–161, doi:10.1016/J.POLYMDEGRADSTAB.2017.01.008.
50. Handawy, M.K.; Snegirev, A.Y.; Stepanov, V. V.; Talalov, V.A. Kinetic Modeling and Analysis of Pyrolysis of Polymethyl Methacrylate Using Isoconversional Methods. *IOP Conf Ser Mater Sci Eng* **2021**, *1100*, 012053, doi:10.1088/1757-899X/1100/1/012053.
51. Chen, R.; Pan, R.; Li, Q. Thermal Degradation Characteristics, Kinetics and Thermodynamics of Micron-Sized PMMA in Oxygenous Atmosphere Using Thermogravimetry and Deconvolution Method Based on Gauss Function. *J Loss Prev Process Ind* **2021**, *71*, 104488, doi:10.1016/J.JLP.2021.104488.
52. Kaminsky, W. Thermal Recycling of Polymers. *J Anal Appl Pyrolysis* **1985**, *8*, 439–448, doi:10.1016/0165-2370(85)80042-5.
53. Ding, Y.; Chen, W.; Zhang, W.; Zhang, X.; Li, C.; Zhou, R.; Miao, F. Experimental and Numerical Simulation Study of Typical Semi-Transparent Material Pyrolysis with in-Depth Radiation Based on Micro and Bench Scales. *Energy* **2022**, *258*, 124863, doi:10.1016/J.ENERGY.2022.124863.
54. Bate, D.M.; Lehrle, R.S. A New Approach for Measuring the Rate of Pyrolysis of Cross-Linked Polymers: Evaluation of Degradation Rate Constants for Cross-Linked PMMA. *Polym Degrad Stab* **1998**, *62*, 67–71, doi:10.1016/S0141-3910(97)00262-0.
55. de Freitas Costa, A.F.; Ferreira, C.C.; da Paz, S.P.A.; Santos, M.C.; Moreira, L.G.S.; Mendonça, N.M.; da Costa Assunção, F.P.; de Freitas, A.C.G. de A.; Costa, R.M.R.; de Sousa Brandão, I.W.; et al. Catalytic Upgrading of Plastic Waste of Electric and Electronic Equipment (WEEE) Pyrolysis Vapors over Si–Al Ash Pellets in a Two-Stage Reactor. *Energies (Basel)* **2023**, *16*, 541, doi:10.3390/en16010541.
56. Ferreira, C.C.; Bernar, L.P.; de Freitas Costa, A.F.; da Silva Ribeiro, H.J.; Santos, M.C.; Moraes, N.L.; Costa, Y.S.; Baia, A.C.F.; Mendonça, N.M.; da Mota, S.A.P.; et al. Improving Fuel Properties and Hydrocarbon Content from Residual Fat Pyrolysis Vapors over Activated Red Mud Pellets in Two-Stage Reactor: Optimization of Reaction Time and Catalyst Content. *Energies (Basel)* **2022**, *15*, 5595, doi:10.3390/en15155595.
57. Pinto Bernar, L.; Campos Ferreira, C.; Fernando de Freitas Costa, A.; Jorge da Silva Ribeiro, H.; Gomes dos Santos, W.; Martins Pereira, L.; Mathias Pereira, A.; Lobato Moraes, N.; Paula da Costa Assunção, F.; Alex Pereira da Mota, S.; et al. Catalytic Upgrading of Residual Fat Pyrolysis Vapors over Activated Carbon Pellets into Hydrocarbons-like Fuels in a Two-Stage Reactor: Analysis of Hydrocarbons Composition and Physical-Chemistry Properties. *Energies* **2022**, *Vol. 15*, Page 4587 **2022**, *15*, 4587, doi:10.3390/EN15134587.
58. da 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.; et al. Production of Green Diesel by Thermal Catalytic Cracking of Crude Palm Oil (*Elaeis Guineensis* Jacq) in a Pilot Plant. *J Anal Appl Pyrolysis* **2014**, *110*, 1–11, doi:10.1016/j.jaap.2014.06.011.
59. Daniel Valdez, G.; Valois, F.; Bremer, S.; Bezerra, K.; Hamoy Guerreiro, L.; Santos, M.; Bernar, L.; Feio, W.; Moreira, L.; Mendonça, N.; et al. Improving the Bio-Oil Quality of Residual Biomass Pyrolysis by Chemical Activation: Effect of Alkalis and Acid Pre-Treatment. *Energies (Basel)* **2023**, *16*, 3162, doi:10.3390/en16073162.
60. Rocha de Castro, D.; da Silva Ribeiro, H.; Hamoy Guerreiro, L.; Pinto Bernar, L.; Jonatan Bremer, S.; Costa Santo, M.; da Silva Almeida, H.; Duvoisin, S.; Pizarro Borges, L.; Teixeira Machado, N. Production of Fuel-Like Fractions by Fractional Distillation of Bio-Oil from Açáí (*Euterpe Oleracea* Mart.) Seeds Pyrolysis. *Energies (Basel)* **2021**, *14*, 3713, doi:10.3390/en14133713.
61. da Silva Almeida, H.; Corrêa, O.A.; Eid, J.G.; Ribeiro, H.J.; de Castro, D.A.R.; Pereira, M.S.; Pereira, L.M.; de Andrade Mâncio, A.; Santos, M.C.; da Silva Souza, J.A.; et al. Production of Biofuels by Thermal Catalytic Cracking of Scum from Grease Traps in Pilot Scale. *J Anal Appl Pyrolysis* **2016**, *118*, 20–33, doi:10.1016/j.jaap.2015.12.019.
62. da Silva Almeida, H.; Corrêa, O.A.; Ferreira, C.C.; Ribeiro, H.J.; de Castro, D.A.R.; Pereira, M.S.; de Andrade Mâncio, A.; Santos, M.C.; da Mota, S.A.P.; da Silva Souza, J.A.; et al. Diesel-like Hydrocarbon Fuels by Catalytic Cracking of Fat, Oils, and Grease (FOG) from Grease Traps. *Journal of the Energy Institute* **2017**, *90*, 337–354, doi:10.1016/j.joei.2016.04.008.
63. Santos, M.C.; Lourenço, R.M.; de Abreu, D.H.; Pereira, A.M.; de Castro, D.A.R.; Pereira, M.S.; Almeida, H.S.; Mâncio, A.A.; Lhamas, D.E.L.; da Mota, S.A.P.; et al. Gasoline-like Hydrocarbons by Catalytic Cracking of Soap Phase Residue of Neutralization Process of Palm Oil (*Elaeis Guineensis* Jacq). *J Taiwan Inst Chem Eng* **2017**, *71*, 106–119, doi:10.1016/j.jtice.2016.11.016.
64. Barlow, A.; Lehrle, R.S.; Robb, J.C.; Sunderland, D. Polymethylmethacrylate Degradation—Kinetics and Mechanisms in the Temperature Range 340° to 460°C. *Polymer (Guildf)* **1967**, *8*, 537–545, doi:10.1016/0032-3861(67)90065-1.
65. Kumar, M.; Arun, S.; Upadhyaya, P.; Pugazhenthig, G. Properties of PMMA/Clay Nanocomposites Prepared Using Various Compatibilizers. *International Journal of Mechanical and Materials Engineering* **2015**, *10*, 7, doi:10.1186/s40712-015-0035-x.
66. Chen, Q.; Yang, R.; Zhao, B.; Li, Y.; Wang, S.; Wu, H.; Zhuo, Y.; Chen, C. Investigation of Heat of Biomass Pyrolysis and Secondary Reactions by Simultaneous Thermogravimetry and Differential Scanning Calorimetry. *Fuel* **2014**, *134*, 467–476, doi:10.1016/j.fuel.2014.05.092.

67. Ghanbari, E.; Picken, S.J.; van Esch, J.H. Analysis of Differential Scanning Calorimetry (DSC): Determining the Transition Temperatures, and Enthalpy and Heat Capacity Changes in Multicomponent Systems by Analytical Model Fitting. *J Therm Anal Calorim* **2023**, *148*, 12393–12409, doi:10.1007/s10973-023-12356-1.
68. Haseli, Y.; van Oijen, J.A.; de Goey, L.P.H. Modeling Biomass Particle Pyrolysis with Temperature-Dependent Heat of Reactions. *J Anal Appl Pyrolysis* **2011**, *90*, 140–154, doi:10.1016/j.jaap.2010.11.006.
69. Karlou, K.; Schneider, H.A. DSC and P-V-T Study of PVC/PMMA Blends. *J Therm Anal Calorim* **2000**, *59*, 59–69, doi:10.1023/A:1010119525345.
70. Poomalai, P.; Varghese, T.O. Thermomechanical Behaviour of Poly(Methyl Methacrylate)/Copoly(Ether-Ester) Blends. *ISRN Materials Science* **2011**, *2011*, 1–5, doi:10.5402/2011/921293.
71. Saxena, P.; Shukla, P.; Gaur, M. Thermal Analysis of Polymer Blends and Double Layer by DSC. *Polymers and Polymer Composites* **2021**, *29*, S11–S18, doi:10.1177/0967391120984606.
72. Hajduk, B.; Bednarski, H.; Jarka, P.; Janeczek, H.; Godzierz, M.; Tański, T. Thermal and Optical Properties of PMMA Films Reinforced with Nb2O5 Nanoparticles. *Sci Rep* **2021**, *11*, 22531, doi:10.1038/s41598-021-01282-7.
73. Wu, W.; Ouyang, Q.; He, L.; Huang, Q. Optical and Thermal Properties of Polymethyl Methacrylate (PMMA) Bearing Phenyl and Adamantyl Substituents. *Colloids Surf A Physicochem Eng Asp* **2022**, *653*, 130018, doi:10.1016/j.colsurfa.2022.130018.
74. Li, Y.; Guo, H. Crosslinked Poly(Methyl Methacrylate) with Perfluorocyclobutyl Aryl Ether Moiety as Crosslinking Unit: Thermally Stable Polymer with High Glass Transition Temperature. *RSC Adv* **2020**, *10*, 1981–1988, doi:10.1039/C9RA10166G.
75. Yin, W.; Xie, Z.; Yin, Y.; Yi, J.; Liu, X.; Wu, H.; Wang, S.; Xie, Y.; Yang, Y. Aging Behavior and Lifetime Prediction of PMMA under Tensile Stress and Liquid Scintillator Conditions. *Advanced Industrial and Engineering Polymer Research* **2019**, *2*, 82–87, doi:10.1016/j.aiepr.2019.04.002.
76. Chat, K.; Tu, W.; Beena Unni, A.; Adrjanowicz, K. Influence of Tacticity on the Glass-Transition Dynamics of Poly(Methyl Methacrylate) (PMMA) under Elevated Pressure and Geometrical Nanoconfinement. *Macromolecules* **2021**, *54*, 8526–8537, doi:10.1021/acs.macromol.1c01341.
77. Andreozzi, L.; Faetti, M.; Giordano, M.; Palazzuoli, D. Enthalpy Recovery in Low Molecular Weight PMMA. *J Non Cryst Solids* **2003**, *332*, 229–241, doi:10.1016/j.jnoncrysol.2003.09.006.
78. Fiola, G.J.; Chaudhari, D.M.; Stoliarov, S.I. Comparison of Pyrolysis Properties of Extruded and Cast Poly(Methyl Methacrylate). *Fire Saf J* **2021**, *120*, 103083, doi:10.1016/j.firesaf.2020.103083.
79. Alonso, A.; Lázaro, D.; Lázaro, M.; Alvear, D. Self-Heating Evaluation on Thermal Analysis of Polymethyl Methacrylate (PMMA) and Linear Low-Density Polyethylene (LLDPE). *J Therm Anal Calorim* **2022**, *147*, 10067–10081, doi:10.1007/S10973-022-11364-X/TABLES/6.
80. Wang, W.-H.; Su, W.; Hu, S.-Y.; Huang, Y.; Pan, Y.; Chang, S.-C.; Shu, C.-M. Pyrolysis Characteristics and Kinetics of Polymethylmethacrylate-Based Polymer Electrolytes for Lithium-Ion Battery. *J Therm Anal Calorim* **2022**, *147*, 12019–12032, doi:10.1007/s10973-022-11386-5.
81. Ren, X.-Y.; Feng, X.-B.; Cao, J.-P.; Tang, W.; Wang, Z.-H.; Yang, Z.; Zhao, J.-P.; Zhang, L.-Y.; Wang, Y.-J.; Zhao, X.-Y. Catalytic Conversion of Coal and Biomass Volatiles: A Review. *Energy & Fuels* **2020**, *34*, 10307–10363, doi:10.1021/acs.energyfuels.0c01432.
82. Chang, C.-Chu.; Wan, S.-Wu. China's Motor Fuels from Tung Oil. *Ind Eng Chem* **1947**, *39*, 1543–1548, doi:10.1021/ie50456a011.

Disclaimer/Publisher's Note: The statements, opinions and data contained in all publications are solely those of the individual author(s) and contributor(s) and not of MDPI and/or the editor(s). MDPI and/or the editor(s) disclaim responsibility for any injury to people or property resulting from any ideas, methods, instructions or products referred to in th

ANEXO 2

Tabela 3. Classes de compostos, soma das áreas dos picos, número CAS e tempos de retenção de compostos químicos identificados por CG-MS dos produtos de reação líquidos obtidos via pirólise de resíduos de resinas dentárias à base de PMMA reticulado a 450 °C, 1.0 atmosfera e 30, 40, 50, e 60 minutos, em escala semi-piloto.

[min]	Classe de Compostos Químicos	RT [min]	CAS	ω_i (Área.%)
30	Ésteres de Ácido Acrílico			
	Metacrilato de metila Σ (Área.%) =	3,658	80-62-6	100.000 100.000
40	Ésteres de Ácido Acrílico			
	Metacrilato de metila Σ (Área.%) =	3,646	80-62-6	100.000 100.000
50	Ésteres de Ácido Acrílico			
	Isobutirato de metila	3,317	547-63-7	4,696
	Metacrilato de metila	3,653	80-62-6	90,773
	Σ (Área.%) =			95,469
50	Hidrocarbonetos			
	Tolueno	4,593	108-88-3	4,531
	Σ (Área.%) =			4,531
60	Ésteres de Ácido Acrílico			
	Isobutirato de metila	3.299	547-63-7	4,663
	Metacrilato de metila	3.648	80-62-6	59,611
	Σ (Área.%) =			64, 274
	Hidrocarbonetos			
	Tolueno	4,552	108-88-3	12,384
	o-Xileno	6,442	95-47-6	7,185
	Mesiltileno	8,315	108-67-8	4,243
	Naftaleno	12,323	91-20-3	3,652
	Σ (Area.%) =			27,464
60	CNI			
	Σ (Area.%) =			8,262

ANEXO 3

Tabela 4. Classes de compostos, soma das áreas dos picos, número CAS e tempos de retenção de compostos químicos identificados por CG-MS dos produtos de reação líquidos obtidos via pirólise de resíduos de resinas dentárias à base de PMMA reticulado a 450 °C, 1.0 atmosfera e 40, 50, 60, 70, 80, 90, e 100 minutos, em escala piloto.

[min]	Classe de Compostos Químicos	RT [min]	CAS	ω_i (Area.%)
40	Ésteres de Ácido Acrílico			
	Metacrilato de metila	3,670	80-62-6	100,000
	Σ (Área.%) =			100,000
50	Ésteres de Ácido Acrílico			
	Metacrilato de metila	3,668	80-62-6	95,553
	Etileno glicol dimetacrilato	14,003	97-95-0	2,643
	Σ (Área.%) =			98,196
	Ésteres de Ácido Carboxílicos			
Hexanedioic acid, 2-methyl-5-methylene-, dimethyl ester	14,228	4513-62-6	1,804	
	Σ (Área.%) =			1,804
40	Ésteres de Ácido Acrílico			
	Isobutirato de metila	3,304	547-63-7	3,605
	Metacrilato de metila	3,659	80-62-6	92,771
	Σ (Área.%) =			96,376
	Hidrocarbonetos			
Tolueno	4,615	108-88-3	3,624	
	Σ (Área.%) =			3,624
50	Ésteres de Ácido Acrílico			
	Isobutirato de metila	3,299	547-63-7	3,893
	Metacrilato de metila	3,659	80-62-6	53,480
	Σ (Área.%) =			57,373
	Hidrocarbonetos			
	Tolueno	4,552	108-88-3	10,792
	o-Xileno	6,429	95-47-6	6,163
	p-Xileno	6,870	106-42-3	2,092
	Mesiltileno	8,300	108-67-8	2,853
	1,2,3 trimetilbenzeno	8,798	526-73-8	3,196
	Naftaleno	12,357	91-20-3	2,438
	Σ (Area.%) =			27,533
	CNI			
Σ (Area.%) =			15,094	
60	Ésteres de Ácido Acrílico			
	Isobutirato de metila	3,299	547-63-7	3,153
	Metacrilato de metila	3,648	80-62-6	36,998
	Σ (Área.%) =			40,151
	Hidrocarbonetos			
	Tolueno	4,546	108-88-3	10,775
	o-Xileno	6,423	95-47-6	7,400
	p-Xileno	6,864	106-42-3	2,595
	Mesiltileno	8,294	108-67-8	3,592
	1,2,3 trimetilbenzeno	8,780	526-73-8	4,611
	Naftaleno	12,282	91-20-3	1,926
	Σ (Area.%) =			30,899
	Ésteres do Ácido Benzoico			
Benzoato de metila	10,714	93-58-3	2,406	

	Σ (Area.%) = CNI	2,406
	Σ (Area.%) =	26,544

NI = Compostos Não Identificados.

ANEXO 4

Tabela 5. Classes de compostos, soma das áreas dos picos, número CAS e tempos de retenção de compostos químicos identificados por CG-MS dos produtos de reação líquidos obtidos via pirólise de resíduos de resinas dentárias à base de PMMA reticulado a 450 °C, 1.0 atmosfera e 30 minutos, em escala de laboratório.

[min]	Classe de Compostos Químicos	RT [min]	CAS	ω_I (Area.%)
30	Ésteres de Ácido Acrílico			
	Metacrilato de metila	3,672	80-62-6	94,190
	Etileno glicol dimetacrilato	14,004	97-95-0	5,810
	Σ (Área.%) =			100,000